

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**Estudio del efecto de sustituyentes laterales tipo éter y éster en
las energías de excitación de oligómeros conjugados por medio
de Teoría del Funcional de la Densidad**

POR

Vladimir García Hernández

TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

Mayo 2010

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**Estudio del efecto de sustituyentes laterales tipo éter y éster en
las energías de excitación de oligómeros conjugados por medio
de Teoría del Funcional de la Densidad**

POR

Vladimir García Hernández

TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

Mayo 2010

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis “Estudio del efecto de sustituyentes laterales tipo éter y éster en las energías de excitación de oligómeros conjugados por medio de Teoría del Funcional de la Densidad” realizada por el M.C. **Vladimir García Hernández** con número de matrícula 1294351 sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de tesis

Dr. Virgilio A. González González
Asesor

Dr. Sergio Mejia Rosales
co-asesor

Dra. Ivana Moggio
Co-asesor

Dr. Edgar Reyes Melo
Revisor

Dr. Antonio García Loera
Revisor

Vo.Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza N. L. a Mayo del 2010

ÍNDICE

Contenido	Página
Resumen	1
1 Introducción	3
1.1 Referencias bibliográficas	5
2 Antecedentes	7
2.1 Orígenes de la Teoría de Orbitales Moleculares	7
2.1.1 Aplicabilidad de la mecánica clásica en el mundo subatómico	7
2.1.2 Principio de incertidumbre y función de onda	7
2.1.3 Ecuación de Schrödinger	8
2.1.4 Orbitales moleculares (MO)	9
2.1.5 Generalidades del enlace	10
2.1.6 Aproximación de Hartree-Fock	11
2.1.7 Conjunto de Funciones base (Basis Set)	12
2.1.7.1 Notación de Pople	14
2.1.8 Funciones de polarización y funciones difusas	14
2.1.9 Potenciales de núcleo efectivo (ECP)	15
2.2 Simetría molecular y teoría de grupos	15
2.3 Teoría del Funcional de la Densidad.	18
2.3.1 Aproximación Local de la Densidad (LDA).	20
2.3.2 Aproximación Local por densidad de spin (LSDA)	21
2.3.3 Aproximación por Gradiente corregido (GGA)	21
2.3.4 Funcionales híbridos	22
2.3.5 Desventajas de la Teoría del Funcional de la Densidad	23
2.4 Espectroscopia vibracional	24
2.4.1 Momento dipolar y polarizabilidad	25
2.5 Cálculo de las energías de excitación	26
2.5.1 ZINDO	26
2.5.2 TDDFT	28
2.6 Moléculas Conjugadas	31
2.6.1 Propiedades y aplicaciones	31
2.6.2 Teoría de orbitales moleculares en polímeros conjugados	31
2.6.3 Aromaticidad y resonancia	32
2.6.4 Estado del arte	33
2.6.5 Oligómeros tipo para(fenilenoetileno)	34
2.6.6 Oligómeros sintetizados por condensación aldólica.	36
2.6.7 Referencias bibliográficas	37
3 Enfoque de la tesis	43
3.1 Hipótesis	43
3.2 Objetivo general	43
3.3 Objetivos particulares	43
4 Metodología	44
4.1 Estructuras modelo	44
4.2 Definición de estructuras por medio de los graficadores	46
4.3 Estructura de Gaussian	48
4.3.1 Sintaxis de archivos de entrada en Gaussian	49
4.4 Características de la optimización	50

Contenido	Página
4.5 Definición del tipo de cálculo	51
4.6 Recursos computacionales	52
4.7 Referencias bibliográficas	52
5 Resultados y discusión	54
5.1 Oligómeros tipo para(fenilenoetinileno)	54
5.1.1 Metodología de optimización	54
5.1.2 Eigenvalores de energía	54
5.1.2.1 Oligómeros no sustituidos (PPE)	55
5.1.2.2 Oligómeros etoxi sustituidos (E-PPE)	56
5.1.2.3 Oligómeros 1-carboxilato de metilo sustituidos C-PPE	56
5.1.2.4 Comparación entre PPE, E-PPE y C-PPE	56
5.1.3 Distancias de enlace	59
5.1.4 Frecuencias vibracionales	61
5.1.5 Orbitales Moleculares	64
5.1.6 Primer estado excitado en oligómeros tipo PPE	68
5.1.7 Referencias bibliográficas	73
5.2 Oligómeros de condensación aldólica	76
5.2.1 Metodología de optimización	76
5.2.2 Eigenvalores de energía	77
5.2.3 Distancias de enlace	79
5.2.4 Frecuencias vibracionales	81
5.2.5 Orbitales moleculares	83
5.2.6 Primer estado	85
5.2.7 Referencias bibliográficas	89
6 Conclusiones	91
7 Índice de tablas	93
8 Índice de figuras	94
Apéndice A. Algunos datos experimentales y nomenclatura asociada.	96
Apéndice B. Listados de coordenadas de geometrías optimizadas.	100
Apéndice C. Energías de excitación e intensidad del oscilador, cálculo por TDDFT.	134

Resumen

En esta tesis se aborda el cálculo, por medio de Teoría del Funcional de la Densidad, de las energías de excitación de oligómeros conjugados haciendo hincapié en el papel que desempeñan sustituyentes laterales de tipo éter y éster en oligómeros para(fenilenoetinileno) y para(butanona), los cuales son sistemas de interés para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

Al inicio de esta tesis se dan breves antecedentes de Teoría molecular, su evolución hacia la Teoría del Funcional de la Densidad y su importancia como herramienta para el diseño de nuevos materiales. Posteriormente se hace mención de la metodología utilizada para el cálculo de las energías de dos familias de oligómeros de estudio: los para(fenilenoetinilenos) y los oligómeros sintetizados por condensación aldólica.

Los para(fenilenoetinilenos) son sistemas que tienen en su estructura principal, bencenos alternados por triples enlaces lo cual les confiere una cierta linealidad, lo cual es importante en la definición de propiedades como la solubilidad y el arreglo supramolecular. Por otro lado los oligómeros sintetizados por condensación aldólica son bencenos alternados por dobles enlaces, entre los cuales existe un carbonilo central, el cual juega también un papel importante en la definición de la geometría de la molécula y de su comportamiento electrónico. Ambas familias de moléculas llevan sustituyentes laterales para incrementar su solubilidad. En el caso de los fenilenoetinilenos, se consideran oligómeros sustituidos con éteres y con esteres, además de los no sustituidos. Para las moléculas de condensación, además de los oligómeros no sustituidos, se consideran los oligómeros sustituidos con cadenas alifáticas de tipo éter únicamente. Los éteres son grupos electrón donadores, es decir inyectan electrones al sistema en el cual estén sustituidos mientras que los esteres son grupos electrón atractores, es decir atraen electrones.

Oligómeros de 2 a 7 unidades repetitivas, tipo para(fenilenoetinileno) y tipo para(butanona), y con diferente tipo de sustituyente fueron optimizados cada uno,

por medio de la Teoría del Funcional de la Densidad. A partir de dichas estructuras se calcularon las energías de excitación, además de algunas propiedades como las distancias de enlace y las frecuencias vibracionales. El número de 7 unidades repetitivas se toma como máximo debido a que se observa una misma tendencia en los valores del HOMO-LUMO gap, así como también en las energías de excitación, además que un mayor número de unidades repetitivas incrementa considerablemente el requerimiento computacional. También se grafican los orbitales moleculares frontera (HOMO, LUMO), los cuales son responsables de las propiedades electrónicas de interés, de estos sistemas e importantes en la transferencia de carga eléctrica y en la definición de los estados excitados.

Experimentalmente, durante la caracterización de polímeros y oligómeros conjugados puede resultar difícil establecer una relación entre la propiedad y la estructura de las moléculas de estudio, pues el efecto observado puede verse influido en mayor o menor medida por la longitud de la cadena o el tipo de sustituyente,. Sin embargo, a través de la simulación molecular se logra definir este efecto de una manera controlada. De este modo se demuestra que entre oligómeros de bajo peso molecular, la longitud de la cadena es tan importante como el tipo de sustituyente, pero en polímeros conjugados, el sustituyente tiene un efecto más importante que la longitud de la cadena. Además que a mayores longitudes de cadena se empiezan a observar otros efectos estructurales y de aromaticidad, los cuales son importantes desde el punto de vista electrónico.

1. Introducción

Los polímeros y oligómeros conjugados [1] han sido ampliamente estudiados en los últimos años, tanto teórica como experimentalmente. Sin embargo aún quedan muchas dudas por resolver respecto a su comportamiento electrónico complejo. Este comportamiento se debe por un lado, a la naturaleza poco cristalina de estos sistemas, lo cual dificulta el definir estructuras periódicas y por lo tanto, una estructura de bandas, similar a como se hace para algunos materiales semiconductores inorgánicos [2]. Por otro lado, los fenómenos de excitación, relajación y deslocalización electrónica, entre otros están íntimamente relacionados con la naturaleza de su enlace, el cual ha sido objeto de análisis por varias generaciones [10].

El interés científico de estos materiales se debe a que sus propiedades han permitido múltiples aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y biológicos. Como ejemplo de esto se ha propuesto el desarrollo de celdas solares [3], dispositivos de óptica no lineal [4], diodos emisores de luz [5], láseres [6], transistores orgánicos [7], biosensores [8] y otros.

La teoría cuántica en general ha sido una manera de interpretar el comportamiento de la materia a través del cálculo de la función de onda electrónica. A partir de la función de onda, es posible conocer, la densidad electrónica, así como también las frecuencias vibracionales, los orbitales frontera (Orbital molecular ocupado más alto "HOMO" y orbital molecular no ocupado más bajo "LUMO"), entre otras propiedades, así como sus interacciones energéticas. Estas interacciones de energía o perturbaciones pueden estar definidas de manera mecánica, óptica, entre otras. El cálculo de los orbitales frontera por medio de la teoría cuántica nos permite tener una idea tanto de la naturaleza de los enlaces formados intramolecularmente, así como también de los efectos generados por los sustituyentes, la variación en el potencial de ionización, la afinidad electrónica y la deslocalización electrónica, los cuales son efectos interrelacionados.

La Teoría del Funcional de la Densidad [9] se desarrolló como un método alternativo a la *teoría de muchos cuerpos* [10], la cual emplea la metodología de Hartree-Fock para calcular la función de onda. La Teoría del Funcional de la Densidad calcula la densidad electrónica y con esto se reduce considerablemente el tiempo de cálculo pues se reduce el número de variables espaciales a considerar. Esto ocurrió a través de los desarrollos de Kohn, Sham y Hohenberg [11], lo cual le valió a W. Kohn el premio Nobel de Química en 1998.

A partir de entonces, la teoría del Funcional de la Densidad ha cobrado mucha importancia para simular todo tipo de sistemas tanto aislados como en condiciones periódicas, estructuras orgánicas e inorgánicas y es conocido que da excelentes resultados en cuanto a las distancias interatómicas. Sin embargo también es conocido que subestima los valores del *gap óptico*, (diferencia de energía entre el orbital HOMO y el orbital LUMO) y del *band gap*, (diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia en un cristal), con respecto a los valores obtenidos experimentalmente. El uso de funcionales híbridos [12] que involucran una corrección por un porcentaje de energía Hartree-Fock, que se menciona más adelante, ha mejorado en cierto modo dichos resultados.

Aunque aquí no se abordan los arreglos cristalinos o amorfos que pueden llegar a tener estos sistemas, también cabe mencionar que es posible definir funciones de onda para sistemas periódicos; lo cual es importante pues existen materiales orgánicos con dobles enlaces como el naftaleno, antraceno o el tetraceno [13], que cristalizan. Algunos polímeros conjugados muestran arreglos monoclinicos tipo "herringbone", como es el caso del poli(fenileno) (PPV) o el poli(fenileno) (PPP) [14], sin embargo pueden llegar a cristalizar en estructuras ortorrómbicas. Una vez que se ha definido su estructura periódica, es posible conocer también su estructura de bandas y por lo tanto, el *band gap* además de otras propiedades, útiles a nivel experimental como las frecuencias vibracionales, las energías de excitación y las constantes elásticas.

1.1 Referencias Bibliográficas

- [1] Winokur M. J, "Structural studies of conducting polymers". Capítulo en línea, extraído de T.A. Skotheim. R.L. Elsenbaumer and J.R. Reynolds *Handbook of conducting polymers*, 2nd Ed. Marcel Dekker, Inc. **1998**.
<http://romano.physics.wisc.edu/winokur/handbook/draft.html>
- [2] Kittel C. "Introduction to Solid State Physics". Ed. John Wiley & Sons Inc 3rd edition. **1966**.
- [3] Goetzberger A. Hebling C.; Schock H.-W. "Photovoltaic Materials, history, status and outlook". *Mat.Sci. Eng.* 40, 1, **2003**.
- [4] Yeshoda S. K., Sadashiva Pillai Ch. K., Tsussumi N., "Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems". *Prog Polym Sci.* 29 45, **2004**.
- [5] Espinosa C. "Síntesis de Poliariletinilenos. Preparación de Nano-películas. Estudio de sus propiedades morfológicas y ópticas". *Tesis Maestría*, Universidad Autónoma de Coahuila, **2005**.
- [6] Tessler N. "Lasers based on semiconducting organic materials". *Adv. Mater.* 11, p. 363, **1999**.
- [7] Schroeder R., Majewski L. A., Grell M. "Improving Organic transistor performance with Schottky contacts" *Appl. Phys. Lett.* 84,1004, **2004**.
- [8] Wilson J. M. "Phenylene-ethynylenes: Structure, Morphology and photophysical properties of novel π systems". Ph. D. Thesis, Georgia Institute of Technology. **2004**.
- [9] Martin R. M. "Electronic Structure: Basic Theory and Methods", Cambridge University Press. U.K. **2004**.
- [10] Levine I. "Quantum Chemistry". N.5th ed. Prentice-Hall Inc. **2000**.
- [11] a) Hohenberg P. & Kohn W., "Inhomogeneous electron gas". *Phys. Rev. B* 136 864, **1964**.
b) Kohn W. & Sham L. J., "Self Consistent equations including exchange and correlation effects". *Phys. Rev. A* 140, 1133, **1965**.
- [12] Lee C., Yang W., Parr R. G., "Development of the colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". *Phys. Rev. B* 37, 785, **1988**.
- [13] a) Pivovar A. M., Curtis J. E., Leao J.B., Chesterfield R.J., Frisbie D., "Structural and Vibrational characterization of the organic semiconductor tetracene as a function of pressure and Temperature". *Chem. Phys.* 325, 138, **2006**.

b) Fabbiani F.P.A., Allan D. R., Parsons S., Pulham C. R. "Exploration of the high pressure behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons: naphthalene, phenanthrene and pyrene" *Acta Crystallographica* 62, 826, **2006**.

c) Madhurambal G., Srinivasan P.A., "Growth of high Quality anthracene crystals by simple solution technique" *Cryst. Res. Technol.* 41, 3, 231, **2006**.

[14] a) De Sousa R. L., Leite Alves H. W., "Ab initio calculation of the dynamical properties of PPP and PPV". *Brazilian Journal of Physics* 36, 501, **2005**.

b) Guha S., Graupner W., Resel R., Chandrasekhar M., Chandrasekhar H. R., Glaser R., Leising G., "Tuning Intermolecular interactions: A study of the structural and Vibrational properties of p-Hexaphenyl under Pressure" *J. Phys. Chem. A*, 105, 6203, **2001**.

c) Chen D., Winokur M.J., Masse M.A., Karasz F.E. "Structural phases of sodium-doped Polyparaphenylenvinylene" *Phys. Rev. B* 41, 6759, **1990**.

2. ANTECEDENTES

2.1 Orígenes de la Teoría de Orbitales Moleculares

2.1.1 Aplicabilidad de la mecánica clásica en el mundo subatómico

De acuerdo con la mecánica clásica, el movimiento de una partícula de masa constante, puede describirse a través de la siguiente ecuación: (Ec. 2.1):

$$F = ma = m\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right) \quad (2.1)$$

Donde F es la fuerza que actúa sobre una partícula, m es la masa constante, t es el tiempo y la aceleración está dada por (d^2x/dt^2) . Sin embargo, desde finales del siglo XIX y principios del siglo XX, se descubrió que la aplicación de la mecánica clásica no describe correctamente el comportamiento de partículas pequeñas tales como los núcleos atómicos o los electrones y esto es debido a las implicaciones que tiene la masa de dichas partículas.

El comportamiento de tales partículas comenzó a ser descrito por un conjunto de leyes conocido ahora como mecánica cuántica. Este conjunto de leyes surgió a partir del estudio de fenómenos como el efecto fotoeléctrico, la radiación de cuerpo negro, la dualidad onda-partícula [1] entre otros, los cuales no podían ser explicados a través de la física clásica. Como una consecuencia de la dualidad onda-partícula de De Broglie, en 1927, Werner Heisenberg propone el principio de incertidumbre, el cual se describe posteriormente. En general, la descripción de tales partículas a través de este conjunto de postulados es el origen de la mecánica cuántica y a su vez, este conjunto de principios han sido utilizados para describir el comportamiento molecular.

2.1.2 Principio de Incertidumbre y función de onda

Este principio consiste en el hecho de que cuando nosotros medimos un sistema, esta medición introduce una perturbación no controlable en el sistema que está siendo medido. Por tanto, existe un límite en nuestra habilidad para medir simultáneamente la posición (\mathbf{x}) y el momento (\mathbf{p}) de una partícula. Mientras con más precisión determinemos la posición de una partícula, menos precisa será la determinación del momento [2]. Debido a este razonamiento se intuye que es

imposible conocer con precisión absoluta la posición o el momento espacial de un electrón. La incertidumbre en la posición bien puede definirse como la desviación estándar de la posición. También es posible definir el principio de incertidumbre en función de la energía y el tiempo. La energía potencial está definida por la posición y la energía cinética por la velocidad (momento).

Por esta razón para describir un electrón se hace uso del concepto de función de onda. Una función de onda es una descripción matemática del electrón y como cualquier onda en general, tiene fases positivas y negativas (con respecto a la posición media), el cuadrado de dicha función representa la probabilidad de encontrar un electrón alrededor del núcleo y a esta distribución se le conoce también como orbital atómico.

Un orbital atómico está definido por los números cuánticos: n , l y m . n es el número cuántico principal y representa el nivel de energía, l es el número cuántico secundario y representa la forma o subnivel de energía del orbital y m es el número cuántico magnético, el cual define la orientación del orbital y representa también el número de estados degenerados (de la misma energía) que puede tomar la forma de un orbital. La forma de los orbitales atómicos se identifica como s, p, d, f, g, y así sucesivamente en orden creciente del número cuántico secundario [3].

2.1.3 Ecuación de Schrödinger

Después de los fenómenos estudiados por Einstein, Heisenberg y Pauli, Schrödinger propone una ecuación (Ec. 2.2), la cual representa la Energía de una partícula que depende de la función de onda descrita por dicha partícula:

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.2)$$

Donde Ψ es la función de onda y el término H es un operador matemático conocido como Hamiltoniano y representa, cuando es aplicada a la función de onda, la energía del sistema electrónico y H puede representarse por la Ec. 2.3:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) + \sum_{i=1}^N V_{ext}(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.3)$$

Esta ecuación se compone de un término de energía cinética $(-1/2 \nabla_i^2)$, un término de energía debido a un potencial externo $V_{ext}(r_i)$ y un término debido a la interacción entre pares de electrones $1/(r_i-r_j)$. La ecuación de Schrödinger ha sido resuelta analíticamente para el átomo de Hidrógeno y para el átomo de Helio [2].

2.1.4 Orbitales moleculares (MO)

De acuerdo con la Teoría de Orbitales moleculares, éstos se forman por la interacción de orbitales atómicos. Esta aproximación nos permite generar orbitales moleculares de manera simple, a la cual se le conoce como combinación lineal de orbitales atómicos [2,4] (LCAO por sus siglas en inglés), la cual parte de algunas suposiciones como:

- Los orbitales moleculares se forman por el traslape de orbitales atómicos.
- Los orbitales atómicos interactúan de manera significativa si son de la misma energía.
- Cuando dos orbitales atómicos se traslapan, ellos interactúan entre sí para formar dos orbitales moleculares, uno de enlace y uno de antienlace.

De modo similar a un par de ondas electromagnéticas, los orbitales atómicos pueden interactuar en-fase o fuera-de-fase. Cuando los orbitales atómicos están en fase, ocurre una acumulación de la densidad electrónica, lo que equivale a un incremento de la carga negativa en la región de traslape entre los núcleos. Esto genera un incremento en la intensidad de la atracción entre la carga electrónica y los núcleos atómicos que participan en el enlace. Ya que los electrones en el orbital molecular tienen menor energía potencial que cuando están en átomos aislados, el incremento en la intensidad de la atracción va acompañado de una reducción de la energía de potencial del sistema. A eso se le conoce como un orbital molecular de enlace.

Cuando dos orbitales atómicos interactúan fuera de fase, esta interacción lleva a una disminución en la intensidad de la carga y esto a su vez crea un decremento en la atracción entre la carga electrónica y los núcleos atómicos. Esto conduce a una mayor energía potencial. Los electrones son más estables en los orbitales atómicos de átomos separados, lo cual desestabiliza el enlace entre los átomos y forma un plano nodal. A esto se le conoce como orbital molecular de antienlace. Esto es una breve descripción de la teoría de orbitales moleculares (MO).

La teoría de orbitales moleculares (MO) difiere de la teoría de la banda de valencia (VB), la cual está basada en el modelo de Lewis de los electrones de valencia [5,10]. Sin embargo cuando estos modelos son extendidos pueden considerarse prácticamente equivalentes: La teoría de orbitales moleculares otorga al enlace un carácter no local, por lo que los electrones pueden estar en cualquier lugar definido por los números cuánticos. La mayor densidad de probabilidad electrónica se encuentra entre los núcleos, lo cual representa el enlace, que es el principal elemento en la teoría de la banda de valencia.

2.1.5 Generalidades del enlace

Cuando dos orbitales atómicos interactúan en un mismo eje, se dice que se han formado orbitales moleculares tipo sigma. Estos se pueden originar entre dos orbitales atómicos tipo s, entre un s y un p e incluso entre dos orbitales tipo p, siempre y cuando ocurran en el mismo eje, el cual es generalmente el eje Z (por convencionalismo). Los orbitales sigma de antienlace tienen mayor energía potencial que los orbitales sigma de enlace.

Un orbital π de enlace se forma cuando los dos lóbulos de un orbital atómico tipo p se traslapan con los dos lóbulos de otro orbital atómico tipo p paralelo al primero. Los orbitales tipo d también pueden llegar a formar orbitales moleculares tipo Π por la forma en que ocurre el traslape, aunque no es una regla. Los orbitales moleculares tipo π tienden a ser más débiles que los enlaces tipo sigma, lo cual representa una mayor reactividad de estos enlaces, debido a un menor traslape entre los orbitales atómicos tipo p por su orientación paralela [6].

La existencia simultánea de orbitales moleculares tipo σ y π en forma de enlaces entre un par de átomos les genera una interacción mas fuerte que para un enlace aislado. Lo cual es evidente al medir la distancia del enlace. Por ejemplo en el etano, la distancia carbón-carbón es de 1.54 Å, en el eteno es de 1.33 Å y en el etino es 1.20 Å [2].

2.1.6 Aproximación de Hartree-Fock

El cálculo de la ecuación de Schrödinger para átomos con un mayor número de electrones es complicado por el método analítico, por lo que posteriormente se plantearon diferentes aproximaciones, como la de Hartree-Fock [2,3,7] (conocida también como teoría de muchos cuerpos). La aproximación de Hartree-Fock consiste en proponer la función de onda como una combinación lineal de orbitales atómicos, cuya función de onda se describe en la ecuación 2.4.

$$\Psi_{HF}(r_1, r_2, \dots, r_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \Phi_1(r_1) & \Phi_2(r_1) \dots & \Phi_N(r_1) \\ \Phi_1(r_2) & \Phi_2(r_2) \dots & \Phi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \Phi_1(r_N) & \Phi_2(r_N) \dots & \Phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

donde $\Phi(r)$ es un orbital atómico y N es el número de electrones.

La energía se va minimizando recursivamente hasta llegar a un valor mínimo (constante), (Ec. 2.5).

$$E_{HF} = \text{MIN}_{\{\Phi_i\}} = \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle = E_{kin}^{HF} + E_{ext}^{HF} + E_{el}^{HF} \quad (2.5)$$

Este mínimo recibe el nombre de energía de Hartree-Fock. Este método puede predecir de manera favorable los estados basales de moléculas pequeñas no ionizadas, como por ejemplo el benceno [2]. En el caso de moléculas grandes la precisión va a depender indirectamente de la capacidad de computo, así como de la precisión para definir los orbitales atómicos. Éste método, se conoce

también como aproximación de campo autoconsistente, por el hecho de minimizar recursivamente la función de onda.

2.1.7 Conjunto de Funciones base (Basis Set)

Una función base describe el comportamiento de una función de onda para un solo electrón en un átomo. Es decir, es la solución de las ecuaciones de Hartree-Fock para un orbital atómico. Las funciones base son importantes en cualquier optimización. Las primeras funciones de este tipo fueron las funciones tipo Slater, debido a su similitud con los orbitales atómicos del Hidrógeno [8] y que a continuación se muestran:

$$\phi_i(\zeta, n, l, m; r, \theta, \phi) = Nr^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.6)$$

Donde N es una constante de normalización, ζ es un exponente característico, los valores de r , θ y ϕ son las coordenadas esféricas y Y_{lm} es la parte del momento angular que describe la forma del orbital. n , es el número cuántico principal, l el número cuántico secundario o de momento angular y m es el número cuántico magnético respectivamente. La forma geométrica de un orbital tipo Slater (STO) puede ser aproximada por una suma de funciones gaussianas con diferentes exponentes y coeficientes. Las funciones gaussianas [8], reducen notablemente el tiempo de computo, pues la integración de una función gaussiana es más rápida. Aún sustituyendo un orbital tipo Slater, con varias funciones gaussianas, el tiempo de cálculo es mucho menor que si se utilizara el orbital tipo Slater como tal. A continuación se describen las funciones gaussianas:

$$g(\alpha, l, m, n; x, y, z) = Ne^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad (2.7)$$

Donde N es una constante de normalización, α un exponente característico. x , y y z son las coordenadas cartesianas y l, m y n NO son los números cuánticos sino exponentes enteros de las coordenadas cartesianas, pero la suma de los exponentes en las coordenadas cartesianas, $L=l+m+n$ es usada de manera análoga al número cuántico, de modo que funciones de orbitales tipo s tienen

valores de $L=0$; tienen valores de $L=1$ para tipo p, y tienen valores de $L=2$ para las del tipo d y así sucesivamente y esta analogía resulta útil en la definición de las operaciones.

Las funciones gaussianas primitivas son obtenidas por optimizaciones electrónicas de los átomos por medio de cálculos como Hartree-Fock o interacción de configuraciones [9] (CI). Los exponentes y los coeficientes son variados hasta que es alcanzada la energía total más baja de los átomos. Las funciones gaussianas definidas por ejes cartesianos están agrupadas en niveles (que no son los niveles energéticos del átomo), los cuales corresponden al mismo valor del número cuántico secundario. Un nivel es una colección de funciones gaussianas que tienen el mismo valor L .

Generalmente, para el cálculo molecular las funciones gaussianas primitivas están contraídas, es decir, algunas combinaciones lineales de ellas son usadas como funciones base. Se obtienen mejores resultados si los coeficientes de las funciones gaussianas se dejaran variar libremente. Sin embargo, ello representa un esfuerzo computacional grande, tanto de disco duro por el almacenamiento de las integrales, como de la memoria interna de la computadora. La contracción de funciones gaussianas se realiza a través de regresiones lineales ajustadas a orbitales tipo Slater. El número de contracciones usadas para representar un orbital atómico tipo Slater se le denomina valor de “zeta” y representa el número de funciones base por orbital (p.e. doble zeta, DZ; triple zeta, TZ). En el caso de orbitales de valencia, algunas veces se asignan más funciones base que al resto de los orbitales, por lo que se les conoce como de valencia dividida [10] (SV).

Una de las funciones base más pequeña es la STO-3G, la cual es utilizada por los métodos semiempíricos mas populares como el AM1 (método de Austin) y el PM3 (modelo parametrizado no. 3), los cuales son métodos parametrizados para la solución de la ecuación de Schrödinger [9]. La función base STO-3G es el resultado de la contracción de 3 funciones gaussianas y ha sido ajustada por mínimos cuadrados a un orbital tipo Slater.

2.1.7.1 Notación de Pople

Estas funciones base son de las más populares, pues han tenido mucho éxito en la descripción de moléculas. La convención de Pople [10] hace énfasis en la naturaleza de valencia dividida (split valence SV) de éstas funciones y tiene la siguiente sintaxis: n - ij G o n - ijk G, donde n es el número de funciones primitivas para los niveles internos, ij o ijk es el número de funciones primitivas para las contracciones del nivel de valencia. La notación ij , describe conjuntos de calidad doble “zeta” y la notación ijk conjuntos de valencia calidad triple “zeta”. Generalmente las contracciones tipo s o p son convertidas en niveles tipo sp . Por ejemplo, una función base tipo 4-31G representa en el caso del Hidrógeno: 4 funciones primitivas para representar el nivel interno y una contracción de 3 y 1 funciones primitivas para representar el nivel de valencia. Las funciones de Pople pueden crecer con funciones de polarización tipo d en átomos pesados y esto se representa con un asterisco añadido a las funciones base, por ejemplo 4-31G* representa en el caso del metano: 8 funciones tipo s , 4 tipo p y una tipo $d/4s$, donde la última es precisamente la función de polarización.

2.1.8 Funciones de polarización y funciones difusas

Las funciones de polarización son funciones con un mayor valor de L que las que se encuentran presentes en los orbitales ocupados del átomo correspondiente. Las funciones de polarización son importantes para dar mayor precisión en la reproducción del enlace, pues mejoran los efectos de correlación. Añadiendo funciones tipo d a los conjuntos base, cada átomo aumenta hasta en 5 ó 6 funciones base, mientras que añadiendo funciones tipo f se aumentan hasta 10 funciones base, lo cual aumenta el tiempo de cómputo. Los exponentes de las funciones de polarización no pueden ser obtenidos a partir de cálculos tipo Hartree-Fock, pues no están ocupados. Sin embargo se estiman a partir de cálculos de correlación que involucran átomos. Por ejemplo, la función de Pople 6-31G(d) ó 6-31G* añade 6 funciones tipo d como funciones de polarización. Similarmente, 6-31G(d,p) añade también funciones de polarización tipo p a los hidrógenos.

Las funciones difusas no son utilizadas en esta tesis, debido principalmente a que las moléculas que se describen se presentan de manera aislada, sin embargo se

mencionan como referencia pues son útiles en la descripción de aniones y enlaces débiles. Estas funciones tienen exponentes pequeños y decaen lentamente con la distancia del núcleo. En la notación de Pople se representan con un signo +.

2.1.9 Potenciales de núcleo efectivo (ECP)

En la mayoría de los casos, los niveles “internos” del átomo no son significativamente afectados por los cambios en el enlace químico. Esto ha motivado el desarrollo de potenciales de núcleo efectivo (ECP) y pseudopotenciales [11], los cuales permiten el tratamiento de los electrones de niveles internos como un potencial promedio, más que como partículas reales. Los ECP’s no son orbitales, sino modificaciones al operador hamiltoniano y por lo mismo eficientes computacionalmente. Esto permite añadir efectos relativistas, lo cual es importante en metales de transición y en átomos pesados. Para el resto de los electrones, como los electrones de valencia, se añaden funciones base optimizadas para cada tipo de ECP. Los potenciales de núcleo efectivo se publican en general como parámetros de la siguiente expresión:

$$ECP(r) = \sum_{i=1}^M d_i r^{n_i} e^{-\zeta_i r^2} \quad (2.8)$$

Donde M es el número de términos en la expresión, d_i es un coeficiente para cada término, r es la distancia al núcleo, n_i es una potencia de r del i-esimo término y ζ_i representa el exponente del i-esimo término. Para especificar un ECP es necesario incluir el número de electrones internos que son sustituidos por el ECP, el número cuántico del momento angular (l) y el número de términos en la expansión polinomial gaussiana.

2.2 Simetría molecular y teoría de grupos

Se dice que una molécula o cualquier objeto tiene simetría cuando posee uno o más de los elementos siguientes: planos, ejes o centro de simetría, tal que las rotaciones de dicho objeto con respecto a los elementos de simetría, genere una

configuración que puede superponerse a la primera. Las operaciones de simetría pueden ser: a) rotación en torno a un eje (puede ser un eje cartesiano), b) inversión en torno a un centro de simetría, c) reflexión a través de un plano de simetría, d) rotación en torno a un eje seguida por una reflexión en un plano y e) operación de identidad.

La simetría es importante en la definición de las propiedades ópticas. Ciertas moléculas rotan el plano de la luz polarizada y en caso de que una molécula sea imagen especular de sí misma, entonces dicha molécula no posee actividad óptica [2]. Este concepto está relacionado con el de la quiralidad. Se dice que una molécula es quiral si dicha molécula y su imagen especular no son superponibles. Una molécula que se rota con respecto a un eje, genera una nueva configuración. En caso de que dicha configuración sea igual a la original, dicho eje se designa como c_p , donde $p=360/n$. Por ejemplo la molécula de agua se puede rotar 180 grados respecto al eje que pasa a través del oxígeno y por lo tanto dicho eje se designa como c_2 . La molécula de amoníaco tiene un eje triple (c_3) y el benceno tiene un eje tipo c_6 . Por otro lado, cuando una molécula se refleja a través de un plano (por ejemplo especularmente), ambas configuraciones son indistinguibles y el plano de simetría se representa como σ . Generalmente se designa como σ_v al plano de la molécula y como σ_h al plano perpendicular a la misma molécula. La operación identidad es importante desde un punto de vista matemático y se representa como E.

Un grupo puntual es el conjunto de todas las operaciones posibles de simetría que pueden realizarse sobre una molécula. Una propiedad importante de un grupo es que cualquier multiplicación de un par de operaciones, da como resultado otra operación que también forma parte del grupo. Por ejemplo la molécula de agua que posee como elementos de simetría E, c_2 , σ_v y σ'_v se dice que pertenece al grupo puntual c_{2v} . Una molécula sin simetría pertenece al grupo puntual c_1 y solo tiene como elemento de simetría a la operación identidad (E). De manera simplificada existen tablas que representan las operaciones posibles para cada grupo puntual. Esto puede realizarse a partir de operaciones matriciales.

Tabla 2.1 Algunos grupos puntuales más comunes

Grupo puntual	Elementos de simetría
C_1	E
C_2	E, C_2
C_{2v}	E, C_2 , $2\sigma_v$
C_{3v}	E, C_3 , $3\sigma_v$
C_∞	E, C_∞ , $\infty\sigma_v$
C_{2h}	E, C_2 , σ_h , i
D_{2h}	E, C_2 , $2C_2$, 3σ , i
D_{3h}	E, C_3 , $3C_2$, $3\sigma_v$, σ_h

La importancia de la simetría en el estudio de los orbitales moleculares radica en que se generan restricciones al momento de la generación de los orbitales y la simetría de la densidad electrónica debe ser la misma que la de la molécula [12]. Pueden ocurrir cambios de signo en la función de onda (ψ), pero la densidad electrónica (ψ^2) permanece sin variación.

Las integrales de electrón-repulsión consumen una considerable parte del tiempo de cómputo del hamiltoniano. Como las funciones de onda pueden escogerse como funciones simultáneas de todos los operadores de simetría, ésta es usada para identificar integrales de electrón-repulsión iguales y por lo tanto evitar el doble cómputo [2]. Sin embargo en una optimización, al reducirse los grados de libertad por simetría es posible no llegar al mínimo energético de la molécula a menos que se disminuya o se elimine dicha simetría.

A manera de ejemplo, en esta tesis aparecen algunos grupos de simetría como el encontrado en el PPE no sustituido, el grupo D_{2h} . Este grupo tiene como elementos, un eje (identificado como C_2) a través del cual puede rotar $360/2 = 180^\circ$ para caer en una configuración prácticamente indistinguible de la primera, 2 ejes perpendiculares al primero y un plano de simetría (identificado como σ_h) perpendicular al eje C_2 [6]. Los PPE sustituidos con el grupo etoxi, muestran una simetría tipo C_{2h} , lo cual se puede visualizar posteriormente.

2.3 Teoría del Funcional de la Densidad.

En 1964 Hohenberg y Khon [13] propusieron una nueva aproximación al Modelo de *muchos cuerpos*, aproximación de Hartree-Fock, (Ecs. 2.9 y 2.10), la cual consiste en definir la energía del estado basal como un funcional de la densidad electrónica:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \Phi_i^{KS}(r) = \varepsilon_i \Phi_i^{KS}(r) \quad (2.9)$$

$$\rho(r) = \rho_i^{KS}(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_j^{KS}(r)|^2 \quad (2.10)$$

Donde $\rho(r)$ es la densidad electrónica y Φ^{KS} es llamada “función de onda de Khon-Sham”. A diferencia del método de Hartree-Fock, la teoría del funcional de la densidad, no intenta calcular la función de onda, sino que calcula la densidad electrónica y la energía a partir de dicha densidad. Hohenberg y Khon probaron que para moléculas con un estado basal no degenerado (de igual energía), la energía del estado basal, la función de onda y todas las propiedades electrónicas están determinadas por la densidad electrónica $\rho_0(x,y,z)$, una función de solo tres variables, a diferencia de las aproximaciones tipo Hartree-Fock las cuales dependen de $3N$ coordenadas espaciales y N coordenadas de spin. Este método es hoy en día el más ampliamente usado en la simulación teórica de moléculas, clusters de átomos, materiales semiconductores y aislantes con una efectiva reproducción de las características experimentales.

La teoría del funcional de la densidad calcula la energía basal E_0 , a partir de la densidad electrónica en el estado basal, (Ec. 2.11), es decir, la energía electrónica E_0 es un *funcional* de ρ_0 :

$$E_0 = E[\rho_0] \quad (2.11)$$

Un *funcional* es la función de una función, en este caso de la densidad electrónica. El hamiltoniano queda expresado como la suma de los términos

electrónicos de energía cinética $T[\rho_0]$, atracciones electrón-núcleo $V_{NE}[\rho_0]$ y repulsiones electrón-electrón $V_{ee}[\rho_0]$. Cada una de dichas interacciones es una propiedad molecular media determinada por la función de onda en el estado basal, que a su vez está determinada por ρ_0 , por lo que también cada una de estas interacciones es un funcional de ρ_0 , (Ec. 2.12):

$$E_0 = E_V[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{NE}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (2.12)$$

En 1965 Khon y Sham [14] propusieron un método para resolver dicha ecuación, para lo cual consideraron un sistema ficticio de electrones no interactuantes, el cual experimentaba la misma función de energía potencial externa $V_{NE}[\rho_0]$. La ecuación de Khon-Hohenberg es redefinida a través de las energías cinética y electrónica como a continuación:

$$E. \text{ cinética: } \Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho_0] \quad (2.13)$$

Donde T_ρ es la energía cinética y el segundo término de la derecha es la expresión clásica para la energía de repulsión electrostática entre electrones. Además,

$$E. \text{ potencial: } \Delta \bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.14)$$

Donde r_{12} es la distancia entre las posiciones r_1 y r_2 . Tomando en cuentas estas consideraciones, la energía del sistema queda definida como:

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta \bar{T}[\rho] + \Delta \bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.15)$$

Como los funcionales $\Delta T[\rho]$ y $\Delta V_{ee}[\rho]$ son desconocidos, Khon y Sham definen el funcional de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho]$ por:

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.16)$$

Una vez que se tiene definido éste último término ($E_{xc}[\rho]$) es posible encontrar el valor de la energía basal a partir de ρ_0 . Esto se hace a través de iteraciones sucesivas, como ocurre en la aproximación Hartree-Fock, para encontrar el mínimo de dicha ecuación. De esta manera se definen lo que se conoce como orbitales de Kohn-Sham θ^{KS} que son orbitales para el sistema de referencia ficticia, los cuales no tienen algún significado físico pero permiten calcular las densidades de estado basal ρ_0 y por tanto las propiedades electrónicas.

2.3.1 Aproximación Local de la Densidad (LDA).

El problema de la teoría del funcional de la densidad, es el conocimiento exacto de la energía de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho]$, por lo que se han propuesto varias aproximaciones a dicha energía. Hohenberg y Kohn mostraron que si la densidad varía lentamente con la posición, entonces es posible definir $E_{xc}[\rho]$ por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (2.17)$$

Donde la integral es sobre todo el espacio y $\varepsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de correlación e intercambio por electrón para un gas homogéneo de electrones con densidad electrónica ρ . Este procedimiento sugerido por Kohn y Sham como aproximación a ε_{xc} recibe el nombre de aproximación local de la densidad (LDA) y ε_{xc} puede ser descrito como la suma de una parte de correlación y una de intercambio:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.18)$$

donde

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (2.19)$$

La parte correspondiente a la energía de correlación $\varepsilon_c(\rho)$ ha sido calculada por diversos autores [15] y es también una función de la densidad electrónica. Una

vez que se conocen las funciones de correlación e intercambio, es posible conocer la energía de correlación e intercambio y calcular la energía del sistema.

2.3.2 Aproximación Local por densidad de spin (LSDA)

En la aproximación local de la densidad, los pares de electrones con spines opuestos comparten el mismo orbital. En el caso de la aproximación local de la densidad de spin (LSDA), los electrones tienen orbitales diferentes y se denominan spin- α y spin- β , por simplicidad. Esta aproximación es útil para cuando se consideran campos magnéticos externos o para moléculas con niveles abiertos y geometrías moleculares cercanas a la disociación [16]. En este caso, la densidad electrónica de los “electrones de spin- α ” se considera por separado de los “electrones de spin- β ” y el funcional de correlación e intercambio es función de dichas cantidades:

$$E_{xc} = E [\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.20)$$

A pesar del hecho que la densidad en una molécula puede no variar lentamente con la posición, LSDA genera resultados similares a los que se obtienen con otros métodos, para el cálculo de geometrías de equilibrio, frecuencias vibracionales y momentos dipolares, aún con metales de transición [10].

2.3.3 Aproximación por Gradiente corregido (GGA)

En la aproximación por gradiente generalizado, la energía de correlación e intercambio para un gas uniforme es corregida por la variación que tiene la densidad electrónica con respecto a la posición. Esto se hace incluyendo los gradientes correspondientes de ρ en la integral de la función de densidad:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

La energía de correlación e intercambio es dividida (de modo similar a LDA) en una parte de correlación y otra de intercambio, los cuales son modelados separadamente. Algunos funcionales de intercambio comúnmente usados son el de Perdew y Wang 1986 (PW86) -el cual no contiene parámetros empíricos-, el

funcional de Becke 1988 (B88) y el Perdew-Wang 1991 (PW91) [15,17]. La forma explícita del funcional B88 de intercambio se muestra a continuación:

$$E_x^{B88} = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} dr \quad (2.22)$$

donde χ_σ es el gradiente de la densidad con respecto a la densidad elevada a una potencia 4/3, b es un parámetro empírico determinado a partir de energías de intercambio Hartree-Fock y E_x^{LSDA} es el funcional de intercambio para la aproximación local por densidad de Spin.

Existen otros funcionales de intercambio como el PW86 (Perdew-Wang) y el B88(Becke) [15, 17], que trabajan similarmente. Algunos funcionales de correlación E_c comúnmente utilizados son el de Lee-Yang-Parr (LYP), el Perdew 1986 (P86), el Perdew-Wang 1991(PW91) -el cual es un funcional libre de parámetros-, el funcional de correlación de Becke (B95) y el de Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [15, 18] que está basado en LSDA. El funcional de correlación e intercambio Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) no tiene parámetros empíricos [15, 17]. Algunos funcionales de intercambio suelen combinarse con funcionales de correlación para un mejor desempeño.

2.3.4 Funcionales híbridos

Los funcionales híbridos resultan de la combinación de varios funcionales de correlación e intercambio, parámetros experimentales y/o energía de Hartree-Fock. Por ejemplo el popular B3LYP [19] (o Becke3LYP, donde el 3 significa un funcional de tres parámetros) está definido por:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_o - a_x) E_X^{LSDA} + a_o E_x^{exact} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c) E_C^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (2.23)$$

donde E_x^{exact} es el funcional calculado a partir de una expresión tipo Hartree-Fock y los parámetros a_o y a_c y a_x son calculados a partir de energías de atomización experimental. Otros funcionales híbridos utilizados son el B3PW91, en el cual E_c^{LYP} es sustituido por un E_c^{PW91} y usa los mismos parámetros que B3LYP y

también el B1B96 [15, 18]. Posteriormente otros funcionales híbridos han sido propuestos, con la idea de mejorar los anteriores, pero mayor precisión requeriría posiblemente el uso de derivadas de densidad de orden mayor [2].

2.3.5 Desventajas de la Teoría del funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad, permite reducir el tiempo de cómputo con respecto al método de Hartree-Fock. Sin embargo la Teoría del funcional de la densidad en algunos casos no es formalmente un método *ab initio* (de primeros principios). Esto si consideramos como ejemplo, los funcionales híbridos, que requieren de parámetros ajustados a energías de atomización calculados experimentalmente, aunque el número de parámetros utilizados está lejos del número de parámetros utilizados por los métodos semiempíricos como AM1 (Método Austin 1) o el PM3 (Modelo Parametrizado 3) [9], que usan diferentes parámetros por tipo de átomo.

Algunas desventajas conocidas de DFT están relacionadas con el hecho de que los orbitales obtenidos por DFT no son orbitales formales. De ahí surge la idea de que DFT es una teoría del estado basal, por lo que las predicciones de estados excitados o la determinación del *band gap* no son precisas y éste último es generalmente subestimado [19].

Los funcionales de correlación e intercambio E_{xc} , fallan en predecir las interacciones tipo Van der Waals [20]. Por ejemplo los funcionales híbridos no predicen un enlace en las moléculas de He_2 o Ne_2 , aunque los funcionales PBE (Perdew-Becke) o el mPW1PW (Perdew-Wang modificado) [2] dan mejores resultados en dichos casos.

El teorema de Hohenberg-Khon asegura que el estado basal de la densidad electrónica determina el potencial externo, sin embargo en comparaciones de dicho potencial con cálculos de mayor nivel (como interacción de configuraciones), demuestran la existencia de un error. Toda esta gama de discrepancias entre DFT y otras teorías o con datos experimentales ha sido tratada con la finalidad de mejorar el desempeño de DFT. Por esta razón no es posible obviar dicho comportamiento cuando se está realizando un cálculo

utilizando esta técnica. Sin embargo en una relación de costo-precisión, DFT es actualmente una de las mejores técnicas para realizar simulación molecular.

2.4 Espectroscopia vibracional

Una molécula de N átomos posee 3N grados de libertad para describir la energía de movimiento de dicha molécula. El origen de la espectroscopia electrónica, vibracional y rotacional es la cuantización de dichas energías. La energía de movimiento se puede describir por la energía electrónica del sistema, debido a la aproximación de Born-Oppenheimer [2], que considera al núcleo en una posición fija con respecto a la movilidad electrónica y que define al hamiltoniano como ya se mencionó anteriormente como $H=T+V$, donde T es la energía cinética y V la energía potencial del sistema.

Después de resolver la ecuación de Schrödinger, los estados de energía cuantizados obtenidos, corresponden a una suma de contribuciones de las energías electrónica, vibracional y rotacional del sistema. Una grafica de la energía electrónica contra la distancia interatómica para un par de átomos ligados, da origen a las curvas de energía potencial. Una vez que dicha curva ha sido encontrada, las principales características de los estados electrónicos [21] están definidos por:

- La energía en el estado basal o mínimo de energía.
- La distancia de equilibrio internuclear en el mínimo de la energía potencial.
- La energía potencial de disociación o la diferencia entre la energía en el límite de disociación y la energía en el estado basal.
- La segunda derivada de la energía electrónica con respecto a la distancia internuclear, la cual es conocida como constante de fuerza (Ec. 2.24):

$$k_e = \left[\frac{d^2 E_e^{(R)}}{dR^2} \right]_e \quad (2.24)$$

Esta cantidad es importante pues a partir de esta se forman las matrices Hessianas o matrices de las constantes de fuerza, las cuales se utilizan en el método autoconsistente o SCF para el cálculo de la función de onda en el método variacional. Si suponemos que en el estado basal la energía es un mínimo, entonces las derivadas de la energía en ese punto deben ser cero. La aproximación del oscilador armónico es utilizada [21] para describir el comportamiento vibracional de los átomos. La ecuación se define a continuación:

$$E_0 = \sum_{i=1}^{3N-6} h\omega_i(v_i + 1/2) \quad (2.25)$$

Donde v_i es el número cuántico vibracional y ω_i es la frecuencia vibracional. Una vez que estas ecuaciones son resueltas, se determinan las frecuencias vibracionales las cuales corresponden a los movimientos de encogimiento, doblez y rotación de las estructuras moleculares.

2.4.1 Momento dipolar y polarizabilidad

Dos propiedades moleculares que son definidas por la distribución de carga en la geometría de equilibrio del estado electrónico son el momento dipolar μ y la polarizabilidad α . Ambas propiedades cambian con respecto a la distancia internuclear o alguno de los grados de libertad de una molécula poliatómica. El momento dipolar es un vector (tensor de 1er orden), mientras que la polarizabilidad es un tensor de orden mayor. Podemos descomponer cada una de estas cantidades en una expansión de series en torno a la geometría de equilibrio (Ec. 2.25):

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right) + 1/2\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}\right) q^2 + \dots \quad (2.26)$$

Donde μ_0 representa el valor de equilibrio del momento dipolar. El espectro en el infrarrojo de las frecuencias vibracionales fundamentales estará determinado por la primera derivada parcial en dichas series con respecto a q que es el

desplazamiento. Es decir, para que una transición vibracional pueda ser vista en el infrarrojo es necesario que al menos uno de los tres componentes de la frecuencia sea diferente de cero. El primer término corresponde al momento dipolar permanente μ_0 y no participa en la probabilidad de obtener una vibración fundamental en el infrarrojo.

Por otro lado la polarizabilidad [22] es un tensor o una función de respuesta que representa el volumen y la forma de la nube electrónica molecular (Ec. 2.27):

$$\alpha = \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

De manera similar al momento dipolar, la primera derivada de la polarizabilidad con respecto a la desviación del equilibrio es responsable de las frecuencias vibracionales observables en el Raman. Para que una frecuencia sea observable en el Raman es necesario que al menos una de los 6 componentes de la derivada del tensor sea diferente de cero. Para aplicaciones de espectroscopia, el tensor se considera simétrico. Los tensores no simétricos consideran los nueve componentes que se observan en la matriz de la polarizabilidad. Sobre este tema de la polarizabilidad se comenta mas adelante en la parte de TDDFT.

2.5 Cálculo de las energías de excitación

2.5.1 ZINDO

Este es un método cuántico semiempírico desarrollado por Michael Zerner [23] y colaboradores. También se le conoce como ZINDO/S cuando se emplea para calcular las propiedades de excitación óptica y son las iniciales del método conocido como Negación Intermedia de la diferencia de traslape de Zerner (Zerner Intermediate Neglect of Diatomic Orbitals). Este método toma como cero el valor de las integrales de repulsión de dos electrones, a excepción de las que ocurren en un mismo átomo. La ventaja de esto es que reduce considerablemente el número de integrales a calcular y por lo tanto el tiempo de cómputo. Esto es útil al momento de calcular energías de excitación porque permite evaluar un mayor

número de interacciones que de otro modo, tomaría demasiado tiempo como es el caso de la teoría de las perturbaciones o por interacción de configuraciones. Existe un método similar, el cual se conoce como CNDO [24] o negación completa de la diferencia de traslape, el cual toma como cero, inclusive aquellas integrales de repulsión electrón-electrón, que están en un mismo átomo.

Estos métodos son una evolución del método de Huckel extendido [25], el cual ignora todos los términos de repulsión electrón-electrón. El método de Huckel extendido, toma en cuenta a los orbitales tipo sigma además de los orbitales π que tomaba originalmente el método de Huckel. Esto permite una mejor definición de los orbitales moleculares, aunque no es tan exitoso en la determinación geométrica de la estructura de una molécula.

El método ZINDO toma también como referencia al teorema de Koopman [26], por lo que puede utilizarse formalmente, para predecir potenciales de ionización para compuestos que contienen elementos del primero y segundo renglón de la tabla periódica. Aunque en el caso de compuestos con metales de transición, no es tan preciso. Esto se debe a que no incluye funciones difusas (mencionadas en el punto 2.1.8), las cuales son importantes en átomos grandes.

El método ZINDO trabaja de modo similar a como lo hace la aproximación de interacción de configuraciones de una sola excitación (CIS) [27]. Esta aproximación consiste en una suma de configuraciones, de las cuales se ha movido un electrón desde un orbital ocupado hacia un orbital virtual (Ec. 2.28). Dicha configuración se le conoce como configuración de una sola excitación. De este modo, el estado excitado se considera como una combinación lineal de las configuraciones de una sola excitación:

$$\Psi = \sum c_i^a \psi_i^a \tag{2.28}$$

Donde c_i^a son los coeficientes a determinar a partir del método variacional. El número máximo de configuraciones de una excitación está determinado por el número de orbitales ocupados, multiplicado por número de orbitales

desocupados. Las interacciones generadas entre las mismas configuraciones excitadas están expresadas en términos de integrales de repulsión de dos electrones, que dicho de otro modo, forman parte de la energía de correlación.

El método de interacción de configuraciones considera la correlación electrónica por el hecho de mezclar diferentes configuraciones electrónicas. Sin embargo, a través de datos experimentales añadidos a cálculos semiempíricos, también es posible considerar tales efectos de correlación. Esto mejora la comparación entre datos teóricos y experimentales y ahí radica también el éxito que aun poseen modelos semiempíricos como el AM1, el PM3 [9] y el ZINDO.

2.5.2. TDDFT

Para un sistema de N electrones con coordenadas definidas por $r=(r_1\dots r_N)$, se cumple la siguiente ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo [2]:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = H(r, t) \Psi(r, t) \quad (2.29)$$

Donde La probabilidad de encontrar un electrón en el punto definido por el vector r en el instante t , es proporcional al cuadrado de la función de onda y el Hamiltoniano H es la suma de las contribuciones energéticas para un sistema. Esta ecuación como ya se ha dicho es difícil de resolver incluso para sistemas pequeños. Sin embargo, si desplazamos el primer término de la ecuación hacia la derecha e igualamos dicho término a cero se define una nueva variable conocida como acción mecánica cuántica o $A[\varphi]$ (Ec. 2.30):

$$A[\Phi] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Phi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - H(t) | \Phi(t) \rangle \quad (2.30)$$

este nuevo término puede ser resuelto considerando el término $A[\varphi]$ como un funcional. El desarrollo y prueba de estos enunciados pueden encontrarse como prueba del Teorema de Runge-Gross [28].

La Teoría del funcional de la Densidad dependiente del tiempo desarrollada por Runge y Gross hace posible la descripción de propiedades dinámicas de sistemas de muchas partículas interactuantes. Esto ha demostrado que el método de TDDFT es una herramienta excelente en el estudio de propiedades electrónicas [28]. La función de onda que hace a dicho funcional estacionario, es la solución de dicha ecuación y esto se describe a continuación.

Una cantidad que es fundamental en el cálculo de las propiedades ópticas de un sistema por medio de TDDFT es la susceptibilidad eléctrica χ , la cual es dependiente de la frecuencia y de la densidad electrónica. La relación entre la polarización y el campo eléctrico, bajo consideraciones de linealidad, en el caso de un sistema macroscópico, está determinada por la susceptibilidad eléctrica, la cual es un escalar, mientras que el campo eléctrico y la polarización son campos vectoriales. En el caso de una molécula, esta relación se reduce al momento dipolar inducido de la molécula y el campo eléctrico local. La susceptibilidad en el dominio de la frecuencia se describe de la siguiente manera (Ec. 2.31):

$$\chi(r, r', \omega) = \sum_n \left[\frac{\langle \Psi_0 | n(r) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | n(r') | \Psi_0 \rangle}{\omega - (E_n - E_0) + i\eta} - \frac{\langle \Psi_0 | n(r') | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | n(r) | \Psi_0 \rangle}{\omega + (E_n - E_0) + i\eta} \right] \quad (2.31)$$

Donde ψ_0 y ψ_n son respectivamente las funciones de onda del estado basal y excitado correspondientes a las energías E_0 y E_n . El operador $n(r)$, es el operador densidad. A partir de la función de onda descrita para el sistema, se calcula la densidad electrónica para el sistema perturbado, por un potencial externo, en las direcciones x,y,z. Debido a esta perturbación, todas las frecuencias del sistema serán excitadas del mismo modo. Los polos de esta ecuación corresponden a las energías de excitación. También podemos describir esta ecuación como una sumatoria que involucra en el espacio de la frecuencia, los cambios en la densidad electrónica para un conjunto de pares de funciones de onda tanto basal como excitado [29].

A continuación (Ec. 2.32), se define la polarizabilidad dinámica (se le nombra dinámica porque se define en el dominio de la frecuencia) $\alpha(\omega)$, a partir de los orbitales de Khon y Sham:

$$\alpha_v(\omega) = \frac{-1}{k} \int d^3r x_v \delta n(r, \omega) \quad (2.32)$$

Donde x_v es la dirección de la excitación; $\delta n(r, \omega)$ es la transformada de Fourier de la variación de la densidad en el tiempo con respecto a la densidad del estado fundamental, en el dominio de la frecuencia. Esta cantidad tiene implícita la susceptibilidad. También es posible obtener definiciones de la polarizabilidad basadas en la susceptibilidad. A partir de la polarizabilidad dinámica se puede calcular la absorción $I(\omega)$, que es proporcional a la parte imaginaria de dicha polarizabilidad promediada en las tres direcciones espaciales x, y, z (Ec. 2.33):

$$I(\omega) \propto \text{Im}(\alpha(\omega)) \quad (2.33)$$

donde la polarizabilidad media $\alpha(\omega)$ se puede escribir según la ecuación 2.34:

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{3} \text{Tr} \alpha(\omega) = \sum_n \frac{f_n}{(E_n - E_0)^2 - \omega^2} \quad (2.34)$$

Donde Tr o trazo es la suma de la diagonal principal, en este caso para la polarizabilidad definida matricialmente. La intensidad del oscilador f_n se define a continuación:

$$f_n = \frac{2}{3} (E_n - E_0) (|\langle \Psi_0 | x | \Psi_n \rangle|^2 + |\langle \Psi_0 | y | \Psi_n \rangle|^2 + |\langle \Psi_0 | z | \Psi_n \rangle|^2) \quad (2.34)$$

donde x, y, z son los componentes del operador posición. La absorción se puede estimar a partir de la relación $F(z) = F_0 \exp(-Iz)$ la cual es una forma abreviada de la ley de Lambert-Beer [30], donde $I(\omega)$ es el coeficiente de absorción. La absorción $F(z)$ representa la intensidad de una onda electromagnética que se propaga a lo largo de z y que es posible estimarse de manera experimental.

2.6 Moléculas Conjugadas

2.6.1 Propiedades y aplicaciones

Los polímeros conjugados, son aquellos que combinan en su estructura enlaces sencillos alternados con enlaces dobles y/o triples. Los enlaces dobles pueden ser de tipo vinílico o bien derivar de anillos aromáticos. Sus peculiares propiedades optoelectrónicas motivaron el desarrollo de múltiples dispositivos como los diodos electroluminiscentes, transistores de efecto de campo, láseres orgánicos, dispositivos de óptica no lineal y otros [31].

Los fenómenos observados en los polímeros conjugados como la semiconductividad, la electroluminiscencia, entre otros, son la causa de que hayan surgido diferentes aplicaciones tecnológicas. Polímeros como la poli(anilina), han logrado altas conductividades eléctricas, al grado de considerarlos metales orgánicos. Polímeros como el poli(fenilenoetilideno) o PPV (de sus siglas en inglés) y el poli(fenilenoetileno) o PPE han reportado valores de *band gap* tan bajos como 2.5 eV [32], lo cual les abre múltiples posibilidades en el campo de los dispositivos semiconductores.

Por otro lado, la polarizabilidad [22] debida al incremento en la conjugación de la cadena principal, los hace candidatos para su aplicación en dispositivos de óptica no lineal, debido a que algunas propiedades como el índice de refracción y la constante dieléctrica dependen de dicho valor [33].

2.6.2 Teoría de orbitales moleculares en polímeros conjugados

La teoría de orbitales moleculares hace énfasis en la deslocalización electrónica de los orbitales tipo π , para explicar los efectos observados en los polímeros conjugados [34]. Propiedades como la semiconductividad y la fotoluminiscencia, se estudian a partir de los valores de energía (eigenvalores) que están asociados a los orbitales moleculares, principalmente el HOMO (orbital molecular ocupado más alto) y el LUMO (orbital molecular no ocupado más bajo). Por otro lado, la deslocalización electrónica en polímeros conjugados, está relacionada con la variación en las distancias interatómicas, la cual a su vez representa una característica de aromaticidad, que se comenta más adelante [35].

Una de las primeras teorías en describir la naturaleza de este tipo de enlace, fue la Teoría de Huckel [25]. La cual considera solo los electrones tipo π para representar una función de onda. Esta teoría ha sido ampliamente utilizada, aun sin tener que recurrir a grandes computadoras para hacer cálculos complejos y genera resultados confiables, por ejemplo para el benceno. Adicionalmente los modelos de Pariser-Parr-Pople e inclusive el del electrón en una caja [35], también han sido usados para describir este tipo de moléculas.

2.6.3 Aromaticidad y resonancia

El estudio de los materiales conjugados hace necesario explicar algunos conceptos como la resonancia y la aromaticidad, que permiten el entendimiento de la deslocalización electrónica debido a enlaces tipo π y otros fenómenos relacionados como la transferencia de carga y la conductividad. Si bien es cierto que la aromaticidad no está del todo definida para sistemas complejos como los polímeros conjugados, lo cierto es que las propiedades optoelectrónicas que muestran estos sistemas son causadas en gran medida por la deslocalización electrónica de los electrones de sus orbitales π y por lo tanto se vuelve importante retomar este concepto en el entendimiento de las propiedades de dichos materiales.

El concepto de aromaticidad es ampliamente utilizado en temas de química orgánica, y surge desde los estudios de Kekulé [36] del comportamiento químico del benceno al proponerlo como una estructura en “resonancia electrónica” del ciclohexatrieno. En la actualidad este concepto es todavía tema de debate, pues además de propiedades aromáticas típicas, como la reactividad de compuestos derivados del benceno y su estabilidad química, también ha motivado estudios de carácter estructural y magnético de las moléculas que poseen en su estructura enlaces sencillos y dobles y que dan lugar a una deslocalización electrónica similar a la mostrada por el benceno.

A manera de ejemplo ponemos una definición de Jiao y Schleyer [37] del concepto de compuestos aromáticos: *“Son compuestos que exhiben una susceptibilidad diamagnética ligeramente incrementada. La deslocalización electrónica resulta en una equiparación de la longitud de enlace, anisotropías*

magnéticas, cambios químicos anormales y propiedades físico-químicas que reflejan una estabilización energética. Los compuestos con susceptibilidad paramagnética ligeramente incrementada pueden ser llamados antiaromáticos". Muchas de las propiedades en las que se involucra la aromaticidad han sido estudiadas por diferentes técnicas para mejorar la percepción de la misma. Sin embargo, es importante notar la diferencia en conceptos entre lo que se entiende por aromaticidad y lo que es la resonancia. La aromaticidad se ha mencionado previamente y la energía de resonancia se refiere solamente a la energía de deslocalización electrónica y se ha usado dentro del contexto de la teoría de la banda de valencia para representar las configuraciones del benceno. En la teoría de orbitales moleculares se le conoce como energía de deslocalización electrónica [2].

La resonancia no se debe a un flujo de electrones, ya que eso implicaría la generación de una corriente eléctrica y por lo tanto un campo magnético permanente. Sin embargo, dicho campo magnético si es observable por la aplicación de un campo magnético externo, perpendicular al plano de un anillo aromático, el cual genera un campo magnético opuesto, lo cual también demuestra un flujo de los electrones π y por lo tanto una densidad de corriente [37].

Otro concepto que es importante definir es la longitud de conjugación efectiva, la cual se define como el punto en el cual el *gap óptico* ya no decrece para una mayor longitud de oligómeros en una cadena, este es un modelo empírico muy recurrido y relacionado con respecto al inverso del número de unidades repetitivas [38]. Este valor se estima experimentalmente a partir de espectroscopia UV-visible o como una extrapolación de los valores HOMO-LUMO para un sistema infinito.

2.6.4 Estado del arte

Existen diversos estudios enfocados en los procesos de excitación y relajación de materiales conjugados, tanto para moléculas aisladas, como para sistemas periódicos. Esto es con el fin de predecir los valores de longitud de onda de absorción y de emisión que poseen dichas moléculas [39]. La simulación por primeros principios es demasiado costosa, para moléculas grandes como los

polímeros. Por ello se hacen estimaciones a partir de sus respectivos oligómeros [40], o a partir de condiciones periódicas para unidades repetitivas de dichos oligómeros conjugados [41a]. También es posible calcular sus respectivos espectros vibracionales tanto en el infrarrojo como en el Raman [41b]. Esta información es de mucha utilidad en la síntesis de moléculas complejas o cuya caracterización por alguna técnica experimental representa alguna dificultad de realizar o interpretar.

El cálculo de las cargas parciales de cada átomo del que está compuesta una molécula [42] es información de mucha utilidad en su interacción con superficies metálicas [42,43]. Esto se realiza con el fin de estimar el carácter electrón-inductivo de algunos grupos funcionales. Por otro lado, los valores de cargas parciales son útiles en dinámica molecular [44] para predecir la agregación molecular en sistemas periódicos o de muchas moléculas. Aunque también a partir de la información cristalográfica y las distancias intermoleculares calculadas nos podemos dar una idea del tipo de interacciones intermoleculares como las fuerzas de Van der Waals o puentes de Hidrógeno [45].

Bajo condiciones periódicas, es posible conocer la estructura de bandas de un sistema conjugado como oligómeros o moléculas pequeñas. Para este fin es necesario conocer previamente el arreglo cristalino que logra tal sistema. Sin embargo en el caso de moléculas grandes como los polímeros esto no siempre es posible. Esto se debe a que los polímeros generalmente no cristalizan o su porcentaje de cristalinidad es pequeño, debido a un enorme número de conformaciones que puede lograr dicho sistema [34]. Aún así, existen algunas aproximaciones como considerar microdominios, o el uso de superceldas [46] que nos permiten simular tales sistemas. Esta simulación es útil en caso de que se requiera los efectos de algún tipo de perturbación, como puede ser un campo eléctrico o un esfuerzo mecánico [47].

2.6.5 Oligómeros tipo para(fenilenoetinileno).

Un polímero se define como una macromolécula de más de 10 unidades de repetición. Debajo de este valor, se habla de oligómeros. Sin embargo, los polímeros conjugados no alcanzan normalmente altos pesos moleculares ya que

la rigidez de su esqueleto provoca la precipitación en el medio de reacción. Por ende, para el caso particular de moléculas conjugadas se conviene definir como oligómeros, moléculas que tienen un peso molecular definido (sistemas monodispersos) y pueden requerir varios pasos de síntesis para lograr un tamaño deseado, a diferencia de los polímeros que pueden tener una amplia distribución estadística de pesos moleculares y generalmente son sintetizados en un solo paso. Los polímeros y oligómeros tipo para(fenilenoetino) (PPE), son compuestos formados por estructuras de anillos bencénicos enlazados con triples enlaces (Fig. 2.1). Estos compuestos son generalmente obtenidos por medio de reacciones de acoplamiento tipo Sonogashira-Heck [48], basados en catalizadores de paladio, así como también por medio de reacciones basadas en catalizadores de molibdeno, nombrada también como metátesis de alquinos [49].

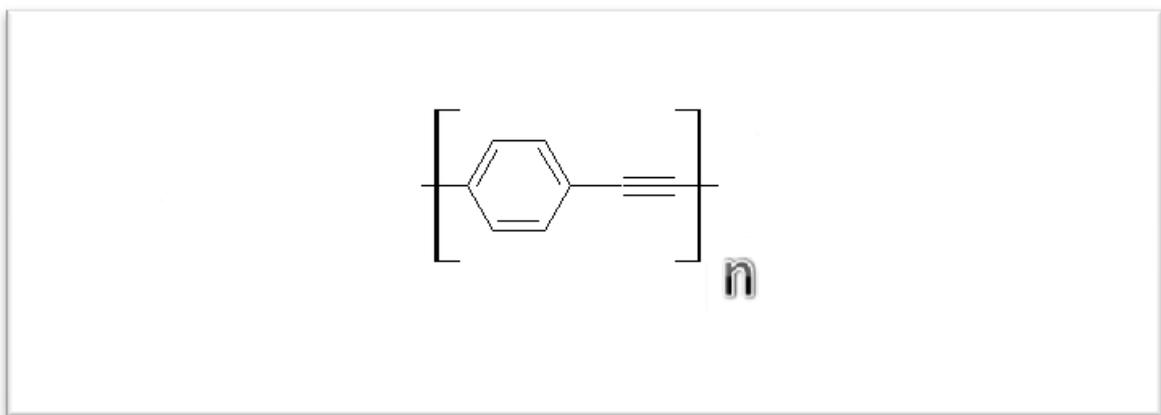


Figura 2.1. Estructura química del poli-(*p*-fenilenoetino), “PPE”.

Los PPE's tienen propiedades que se pudieran considerar como complementarias a los PPV's dado que presentan una alta afinidad electrónica y estabilidad química, además de sus propiedades de emisión que son diferentes a los PPV's [49]. Debido a la alta afinidad electrónica que muestran estos materiales es de esperarse que su barrera a la inyección de electrones sea baja con respecto a cátodos como el aluminio, sin embargo, tienen un deficiente comportamiento inyector de huecos, a comparación de los PPV's, los cuales tienen un excelente comportamiento inyector de huecos [50]. Los PPE's son en general, difíciles de oxidar (Potencial de oxidación de 1.3V) y de reducir (Potencial de oxidación de -2.5V) [50 a], lo cual da idea de su alta estabilidad.

Diversos polímeros tipo PPE han sido sintetizados con la finalidad de optimizar las propiedades optoelectrónicas de este tipo de compuestos. Esto también sirve para entender que tanto estas propiedades están determinadas por el tipo de estructura química y hasta que punto estas propiedades son un efecto de la agregación molecular. La simulación por primeros principios de estos compuestos ahorra tiempo y costos en la interpretación de su comportamiento experimental y facilita la comparación entre familias de moléculas, además que en algunos casos la síntesis no es experimentalmente factible.

Existen algunos estudios basados en Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para oligómeros tipo PPE, así como también basados en el formalismo de Hartree-Fock, en los que se evalúan oligómeros o polímeros sustituidos tipo PPE y se describen sus orbitales moleculares y sus valores de energía [49]. En general se observa para el PPE bajos valores de LUMO lo cual sería indicativo de altos valores de afinidad electrónica con respecto al PPV, como ocurre experimentalmente [50]. Por otro lado, se reporta una baja energía requerida para la torsión en los PPE's de los anillos bencénicos, así como también de la importancia de la planaridad en el estado excitado [39, 51].

2.6.6 Oligómeros sintetizados por condensación aldólica.

Las reacciones de condensación son utilizadas en general en la síntesis de polímeros. En este tipo de reacciones un par de moléculas o grupos funcionales reaccionan entre si para formar un producto. Cuando esta reacción ocurre por ambos lados de una molécula y de manera repetitiva, permite la formación de polímeros.

En particular una reacción de condensación aldólica, involucra la adición nucleofílica entre compuestos con grupos carbonilos de los que alguno tiene un hidrógeno en posición α , este paso esta seguido de una eliminación para dar paso a la formación de un doble enlace. El paso intermedio se considera como la formación de un β -hidroxialdehído o una β -hidroxicetona, la cual sufre una deshidratación. Las reacciones de condensación aldólica pueden llegar a ser poco selectivas y los productos de reacción variados, por eso se insiste en la existencia de algún hidrógeno en posición alfa. Las reacciones aldólicas son utilizadas en la

obtención de muchos compuestos químicos, por ejemplo en la elaboración de fármacos, antibióticos, entre otros [55].

Los polímeros conjugados formados a partir de condensación aldólica de tereftaldehído y acetona se llaman “poli-[4-(3-oxo-1-butenil)-benzaldehído]” o PTP, son recientes, su estructura se muestra en la Fig. 2.2. Algunas de sus propiedades optoelectrónicas se encuentran en estudio [52]. Sin embargo es de esperarse un mayor carácter electrón-atractor de estos polímeros, en comparación con el PPV, dada la electronegatividad del oxígeno del carbonilo.

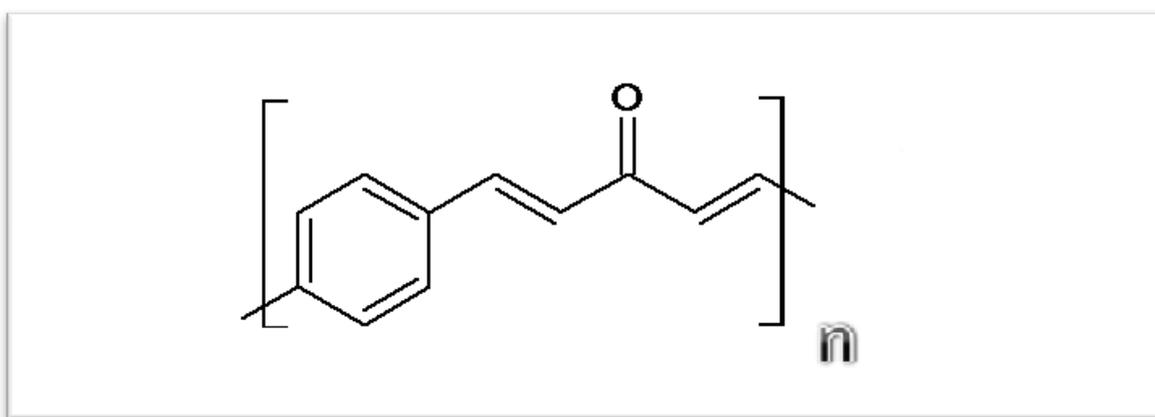


Figura 2.2 Polímero de condensación aldólica. (poli-[4-(3-oxo-1-butenil)-benzaldehído]), “PTP”.

En general existen pocos estudios teóricos o de voltametría cíclica relacionados con este tipo de polímeros, la mayoría están relacionados con la síntesis o mecanismos de reacción [53, 54]. Es por eso su importancia en conocer este tipo de información para entender el comportamiento electrónico de los polímeros.

2.7 Referencias Bibliográficas

- [1] a) Beltrán V. “Para atrapar un fotón”. La ciencia para todos 2^a. Ed. **2000**.
b) Stephen L. C. “Introducción a las ecuaciones diferenciales” Mc. Graw Hill **1998**.
- [2] Levine I. N. “Quantum Chemistry” 5th edition Prentice Hall, **2000**
- [3] a) Eisberg, R. “Física Cuántica” Limusa Wiley **2006**.
b) Petrucci R.H., Harwood W.S., Herring F.G., “Química General” Prentice Hall 8^a. Ed, **2002**.

- [4] Freude D. "Molecular Physics" Ch 5. Course on line **2005**. <http://ingo.exphysik.uni-leipzig.de/study/freude/freume5.pdf>
- [5] Warren J. H. "A guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations" Wavefunction Inc. **2003**.
- [6] "π orbitals" en Encyclopedia Britannica. Encyclopedia Britannica Inc. **2007**.
- [7] Kin-Yiu Wong, "Measurement for organic molecules and polymers". Master Thesis. Ohio State University. **2003**.
- [8] Davidson E. R., Feller D. "Basis Set selection for molecular calculations". *Chem. Rev.*, 86, 681, **1986**.
- [9] Dewar, M.J.S., Zoebisch, E.G., Healy, E.F., Stewart, J.J.P., "Development and use of quantum molecular models. Comparative tests of theoretical procedures for studying chemical reactions", *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3898, **1985**.
- [10] Labanowski Jan K., "Funciones de Pople" Ohio Supercomputer Center. Simplified Introduction to Ab Initio Basis Sets. Terms and Notation. **1996**. <http://www.ccl.net/cca/documents/basis-sets/img/basis-sets.shtml>
- [11] a) Pyykkö P., Stoll H., "Chemical Modelling: Applications and Theory, Relativistic Pseudopotential Calculations". *The Royal society of Chemistry* 1, 5, **2000**.
b) Hay P.J., Wadt W.R., "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg" *J. Chem. Phys.* 82, 270, **1985**.
- [12] Laidler K.J., Meiser J.H., "Fisicoquímica" 2a. ed. CECSA **2003**.
- [13] Hohenberg P. & Kohn W., "Inhomogeneous electron gas". *Phys. Rev. B* 136 864, **1964**.
- [14] Kohn W. & Sham L. J., "Self Consistent equations including exchange and correlation effects". *Phys. Rev. A* 140, 1133, **1965**.
- [15] Koch W. "Chemist Guide to Density Functional Theory". 2nd. ed Wiley VCH, **2007**.
- [16] Perdew J. P., Zunger A. "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems" *Phys. Rev. B* 23, 5048, **1981**.
- [17] Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J., Fiolhais C. "Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation". *Phys. Rev. B.* 46, 6671, **1992**.
- [18] Lee C., Yang W., & Parr R. G., "Development of the colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". *Phys. Rev. B* 37, 785, **1988**.

[19] Martin R. M. "Electronic Structure: Basic Theory and Methods", Cambridge University Press, Cambridge U.K. **2004**.

[20] Tamulis A., Tamulis V., Graja A., "Quantum Mechanical Modeling of self-assembly and photo-induced electron transfer in PNA based artificial living organism". *Journal of Nanoscience and nanotechnology*. 6, 1, **2006**.

[21] Aroca R. "Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy". John Wiley & Sons, Ltd **2006**.

[22] Fassen M. V. "Time-Dependent Current Density Functional Theory for molecules" PhD. Thesis Rijksuniversiteit Groningen **2005**.

[23] Zemer M.C., Loew G.H., Kirchner R. and U. Müller U. W., "An intermediate neglect of differential overlap for spectroscopy of transition-metal complexes". *J. Am. Chem. Soc.* 102, 589, **1980**.

[24] Pople J. A., Santry D. P. Segal G. A., "Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory II. Calculations with complete Neglect of Differential Overlap". *J. Chem. Phys.*, 43, S136, **1965**.

http://www.quantum-chemistry-history.com/Seg_Dat/SegalPa1.htm

[25] Hoffmann R. "An Extended Hückel Theory. I Hydrocarbons", *J. Chem. Phys.* 39, 1397 **1963**.

[26] Li X. Y., Tang X. S., He F. C. "Electron transfer in poly (p-phenylene) oligomers: effect of external electric field and application of Koopmans Theorem", *Chem Phys.* 248,137, **1999**.

[27] a) Caldwell D., "A General parameterization method for Configuration Interaction in Spectroscopy" *J. Phys. Chem.*, 82, 1663, **1978**.

b) Gierschner J. Mack H.-G., Luer L., Oelkrug D., "Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinyls: vibronic coupling, band shapes and solvatochromism." *J. Chem. Phys.* 116, 8596, **2002**.

[28] a) Runge E., Gross E. K U., "Density Functional Theory for Time-Dependent Systems". *Phys. Rev. Lett.* 52, 997, **1984**.

b) Tao J., Vignale G., Tokatly I. V. "Time-dependent density functional theory: Derivation of gradient-corrected dynamical exchange-correlational potentials" *Phys. Rev. B* 76, 195126 **2007**.

c) Berger J. A., De Boeij P. L., van Leeuwen R., "Analysis of the Vignale-Kohn current functional in the calculation of the optical spectra of semiconductors" *Phys. Rev. B* 75, 035116 **2007**.

[29] Rocca D. "Time-Dependent Density Functional Perturbation Theory. New algorithms with applications to molecular spectra". Ph D. Thesis. Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati. **2007**.

[30] Marques M. A. L., López X., Varsano D., Castro A., Rubio A. "Time-Dependent Density-Functional Approach for Biological Chromophores: The Case of the Green Fluorescent Protein". *Phys. Rev. Lett.* 90, 258101, **2003**.

[31] D R Vij "Handbook of Electroluminescent Materials". Department of Physics, Kurukshetra University, India IOP Publishing 13, 533, **2004**.

[32] Tretiak S., Igumenshchev K., Chernyak V., "Exciton sizes of conducting polymers predicted by time-dependent density functional theory" *Phys. Rev. B* 71, 033201, **2005**.

[33] Lagendijk A., Nienhuis B., Van Tiggelen B. A., Vries P., "Microscopic Approach to the Lorentz Cavity in Dielectrics". *Phys. Rev. Lett.* 79, 657, **1997**.

[34] a) Grimm S., Tabatabai D., Scherer A., Michaelis J., Frank I., "Chromophore localization in conjugated Polymers: Molecular Dynamics Simulation". *J. Phys. Chem. B* 111, 12053, **2007**.

b) Beljonne D., Cornil J., Silbey R., Millie P., Bredas J. L., "Interchain interactions in conjugated materials: The exciton model versus the supermolecular approach" *J. Chem. Phys.* 112, 4749, **2000**.

[35] Pariser R., Parr R.G., "A Semi-Empirical Theory of the electronic Spectra and Electronic Structure of complex unsaturated Molecules I". *J. Chem. Phys.*, 21, 466, 767, **1953**.

<http://www.quantum-chemistry-history.com/Pariser1.htm>

[36] Chang R., "Química orgánica". 7ª. Ed, Mc Graw Hill **2002**.

[37] De Proft F., Geerlings P. "Conceptual and Computational DFT in the study of Aromaticity". *Chem Rev*, 101, 1451, **2001**.

[38] Hutchison G. R., Zhao Y., Delley B., Freeman A.J., Ratner M.A., Marks T.J. "Electronic structure of conducting polymers: extrapolation approximations and effects of heteroatoms". *Phys. Rev. B* 68 035204, **2003**.

[39] James P. V., Sudeep P.K., Suresh C. H., George Thomas K. "Photophysical and Theoretical Investigations of oligo(p-phenyleneethynylene)s: Effect of Alkoxy Substitution and Alkyne-Aryl Bond Rotations" *J. Phys. Chem. A*, 110, 4329, **2006**.

[40] Yu J.-S. K., Chen W. C., C. H. Yu "Time Dependent Density Functional Study of electroluminescent polymers". *J. Phys. Chem. A*, 107, 4268, **2003**.

[41] a) Chen D., Winokur M.J., Masse M.A., Karasz F.E. "Structural phases of sodium-doped Polyparaphenylene vinylene" *PRB* 41, 6759, **1990**.

b) De Sousa R.L., Leite Alves H.W. "Ab initio calculation of the dynamical properties of PPP and PPV". *Brazilian J. Phys.* 36, 501, **2005**.

[42] a) Foster J.P., Weinhold, F., "Natural hybrid orbitals". *J. Am. Chem Soc.* 102, 7211, **1980**.

b) Karzazi Y., Crispin X., Kwon O., Brédas J-L., Cornil J., „Influence of contact geometry and molecular derivatization on the interfacial interactions between gold and conjugated wires”. *Chem. Phys. Lett.* 387, 502, **2004**.

[43] Emberly E. G., Kirczenow G., “Theoretical study of electrical conduction through a molecule connected to metallic nanocontacts”. *Phys. Rev. B* 58 10911, **1998**.

[44] Chen, S. H., Chou, H. L., Su, A. C., Chen, S. A. “Molecular packing in crystalline poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene)” *Macromolecules*, 37, 6833, **2004**.

[45] Vande Velde C. M. L., Chem. L.-J.; Baeke, J. K.; Moens, M.; Dieltiens, P.; Geise, H. J., Zeller, M.; Hunter, A. D.; Blockhuys, F. “The influence of the side chain length on –OCH₃- π Interactions Determining the crystal packing of four substituted 1,4-Bis(a-styryl)benzenes”. *Crystal Growth & Design*, 4 823, **2004**.

[46] a) Shi N., Ramprasad R., “Dielectric properties of Cu-phtalocyanine systems from first principles”. *Appl. Phys. Lett.* 89, 102904, **2006**.

b) Cucinotta C.S., Ruini A., Caldas M. J., Molinari E., "Ab Initio Study of Chemisorption Reactions for Carboxylic Acids on Hydrogenated Silicon Surfaces", *J. Phys. Chem. B* 108, 17278, **2004**.

[47] Wu X., Vanderbilt D., Hamann D.R. “Systematic treatment of displacements, strains, and electric fields in density-functional perturbation theory”. *Phys. Rev. B* 72, 035105, **2005**.

[48] Amatore C., Jutand, A., Suárez A. G. “Intimate Mechanism of Oxidative Addition to Zerovalent Palladium Complexes in the presence of Halide Ions and Its Relevance to the mechanism of Palladium-Catalyzed Nucleophilic Substitutions” *J. Am Chem Soc.* 115, 9531, **1993**.

[49] Wilson J. “Phenylene-ethynylene: Structure, Morphology and photophysical Properties of Novel π systems” PhD Tesis. Georgia Institute of Technology Dec. **2004**.

[50] a) Evans U., Soyemi O., Doescher M. S., Bunz U. H. F., Kloppenburg L., Myrick M. L. “Spectroelectrochemical study of the oxidative doping of polydialkyl phenyleneethynylene using iterative target transformation factor analysis” *Analyst* **2001** 126, 508

b) Montali A., Smith P., Weder C. “Poly(p-phenylene ethynylene)-based light-emitting devices”, *Synth. Met.* , 97, 123, **1998**

[51] Li N., Jia K., Wang S., Xia A. “Theoretical Study of Spectroscopic Properties of Dimethoxy-p-Phenylene-Ethynylene Oligomers: Planarization of the conjugated Backbone” *J. Phys. Chem. A*, 111, 9393, **2007**

[52] a) Cabriaes R.C. “Luminiscencia en polímeros semiconductores” *Ingenierías*, UANL, Vol. VII No. 23, **2004**.

b) Esquivel R., Gonzalez V., Arias-Marin E. “Relación estructura-luminiscencia en aductos de condensación aldólica” *Ingenierías*, UANL, . Vol X No. 34, **2007**.

[53] Paton R. S., Goodman J. M. "1,5-anti stereocontrol in the boron mediated aldol reactions of B-alcoxy methyl ketones: The role of the formyl hydrogen bond" *J. Org. Chem.*, 73, 1253, **2008**.

[54] Goodman J. M., Paton R. S. "Enantioselectivity in the boron aldol reactions of methyl ketones" *Chem. Commun.*, 2124, **2007**.

3 ENFOQUE DE LA TESIS

3.1 Hipótesis

El modelado molecular mediante métodos *basados en Teoría del Funcional de la Densidad*, de los oligómeros con sistemas π conjugados: para(fenilenoetinileno) y de condensación aldólica, permitirá predecir las propiedades electrónicas de los polímeros y los efectos del grado de polimerización y de sustituyentes laterales.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Caracterizar computacionalmente, mediante métodos basados en Teoría del Funcional de la densidad, la geometría y propiedades electrónicas relacionadas con los orbitales frontera de dos familias de oligómeros π conjugados, (PPE y PTP), de entre dos y seis unidades repetitivas, con y sin sustituyentes laterales, como base para prever las propiedades de los polímeros correspondientes y sus posibles aplicaciones.

3.2.2 Objetivos particulares

- 1.- Optimizar mediante la DFT, con restricciones geométricas, los oligómeros (3 tipos, 5 oligómeros por cada tipo) de PPE, con números de unidades repetitivas de $N = 2, 3, 4, 5, 6$ con y sin sustituyentes etoxi y metilester. Calcular las frecuencias vibracionales.
- 2.- Optimizar mediante la DFT, con restricciones geométricas, los oligómeros de condensación aldólica (2 tipos x 5 oligómeros), con números de unidades repetitivas de $N = 2, 3, 4, 5, 6$ con y sin sustituyentes etoxi. Calcular las frecuencias vibracionales.
- 3.- Calcular energías de excitación de los 25 oligómeros mencionados en los objetivos anteriores.

4 METODOLOGIA

A continuación se describen las estructuras de los compuestos modelo y algunas características generales de los distintos tipos de software que se emplearon, tanto para la optimización de la geometría de las moléculas, como para la visualización, la recopilación de datos, convolución y/o animación. Esto se debe a que cada software tiene características que lo hacen mejor para cierta aplicación. También se describe brevemente la estructura de datos para los cálculos computacionales y los recursos utilizados.

4.1 Estructuras modelo

En las figuras 4.1 y 4.2 se muestran las estructuras de los modelos moleculares que se utilizaron en este trabajo. Considerando el gran número de unidades repetitivas que puede alcanzar un polímero (**n**) y que las estructuras resultantes tienen simetrías complejas, que se traducen en un gran consumo de recursos de cómputo, se definieron los modelos mostrados en las figuras antes dichas y se les denominarán en el resto del escrito como dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros y hexámeros a los correspondientes con **N** = 2, 3, 4, 5 y 6. Por esta razón se recalca la diferencia entre **n** y **N**.

En el caso de los oligómeros PPE, también se estudiaron los PPE substituidos en las posiciones 2,5 con grupos etoxi (E-PPE) y substituidos en la posición 2 con un grupo metilester (M-PPE), Fig 4.3, y para los oligómeros PTP solamente con substituyentes etoxi en las posiciones 2,5, "E-PTP", (Fig. 4.4).

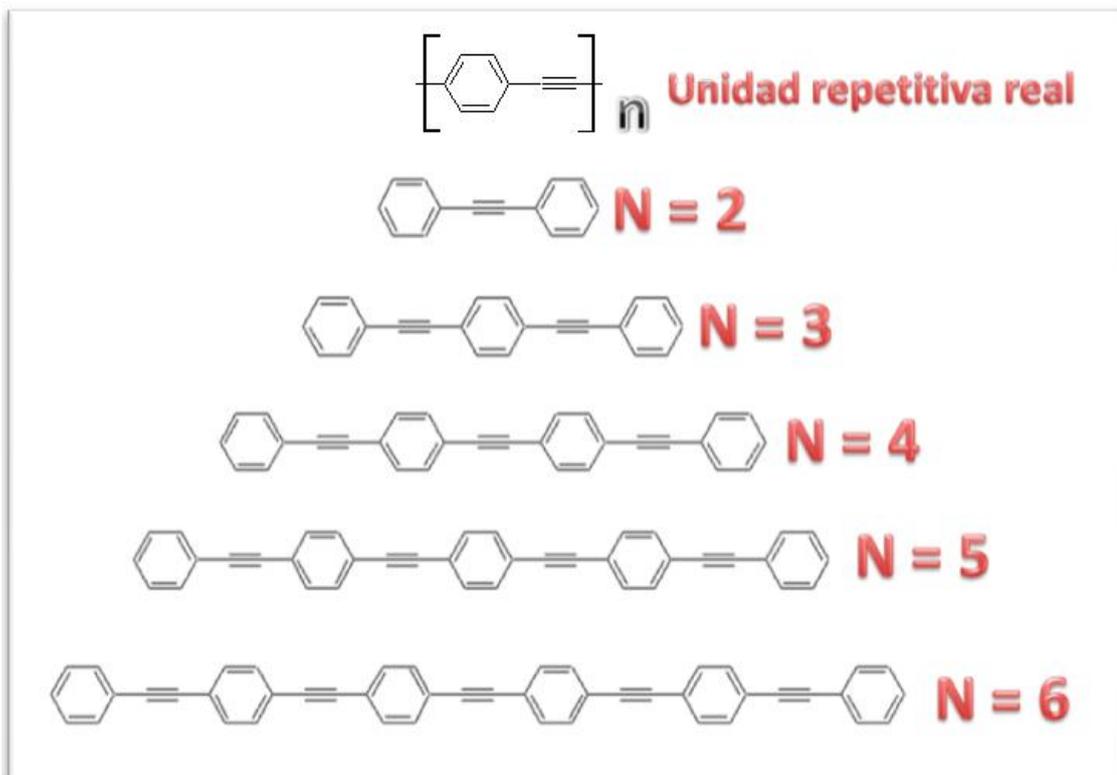


Figura 4.1 Estructura de la unidad repetitiva y de los oligómeros PPE utilizados en este trabajo, se identifican como: dímero (N = 2), trímero (N = 3), tetramero (N = 4), pentámero (N = 5) y hexámero (N = 6)

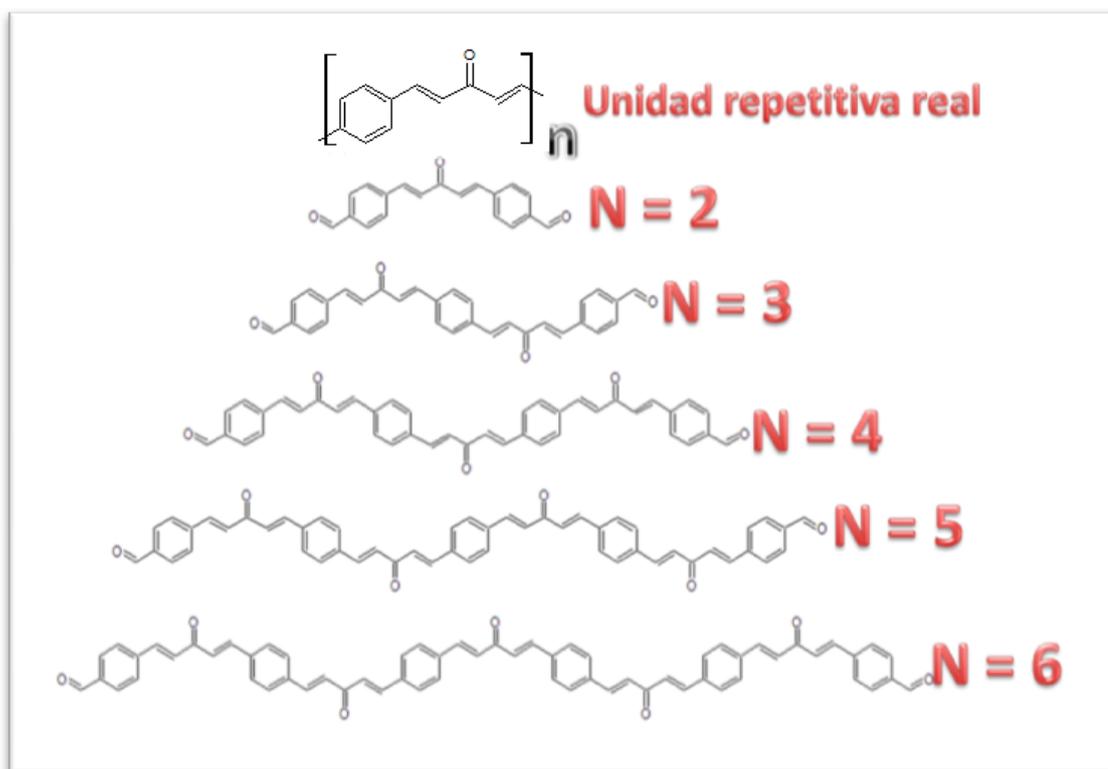


Figura 4.2 Estructura de la unidad repetitiva y de los oligómeros PTP utilizados en este trabajo, se identifican como: dímero (N = 2), trímero (N = 3), tetramero (N = 4), pentámero (N = 5) y hexámero (N = 6)

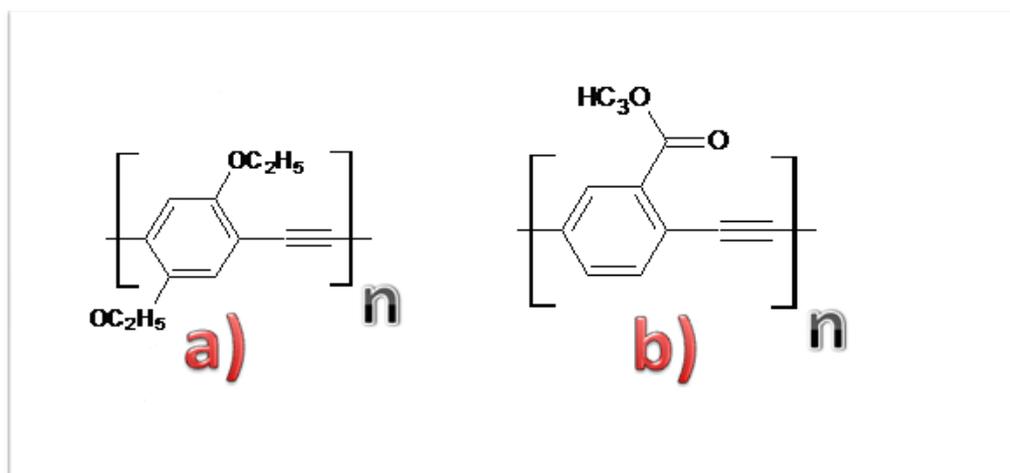


Figura 4.3 Estructuras de los oligómeros sustituidos del PPE. a) poli(2,5-bis(etoxi)fenilenoetinileno), “E-PPE” y b) poli-(2,5-metil(benzoato)etinileno “M-PPE”

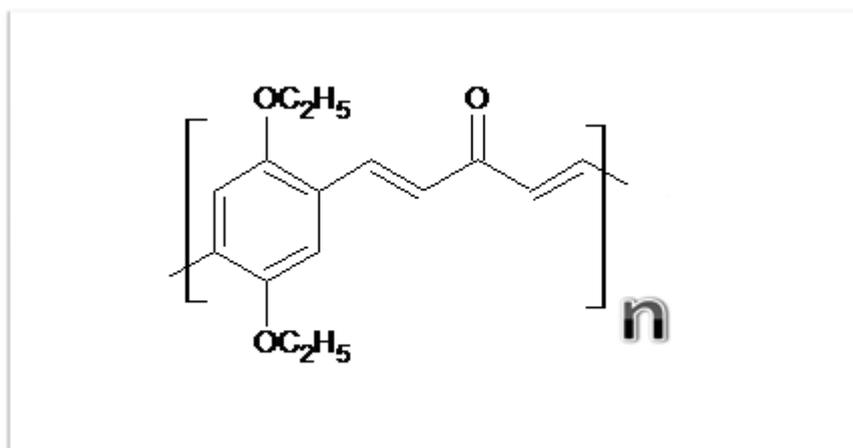


Figura 4.4 Estructuras de los oligómeros sustituidos del E-PTP.

4.2 Definición de estructuras por medio de los graficadores

Un oligómero y en general cualquier molécula se describe espacialmente a través de las coordenadas atómicas. Esto se puede hacer a través de un graficador, el cual puede identificar diferentes sistemas de coordenadas (cartesianas y matriz-Z, por ejemplo). Aunque hay disponible software libre como Arguslab [2] y Chemcraft [3], en nuestro caso se utilizó principalmente el software comercial Gaussview [1] por la facilidad de interacción con Gaussian. Los graficadores además de mostrar la estructura de las moléculas también pueden hacer animaciones de una secuencia de pasos de la optimización geométrica de las moléculas o bien, mostrar la movilidad de ciertos grupos de un espectro vibracional.

En el caso de los PPE, se definieron bencenos continuos enlazados por un par de átomos de carbono, los cuales comparten un triple enlace. Generalmente las estructuras de benceno, ya se encuentran definidas en la mayoría de los graficadores, como una estructura planar, simétrica y resonante (misma distancia carbono-carbono). Algunos graficadores colocan los anillos de benceno rotados 90 grados, (Fig. 4.5), con respecto al plano del benceno anterior, por lo que dicha molécula se debe rotar para definir estructuras planas. Esta rotación entre planos puede ser difícil de visualizar, pero es de mucha utilidad. La variación del ángulo interplanar (también conocido como tetrahédrico) para los PPE, se hace entre los átomos de carbono que comparten el triple enlace.

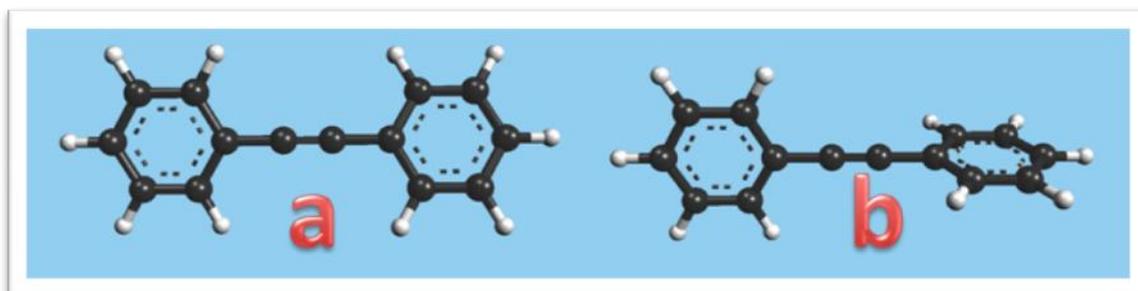


Figura 4.5 Representación gráfica del difenil-acetileno cada una mostrando un ángulo tetrahédrico de a) 0° y b) 90° .

El hecho de que los cuatro carbonos ligados estén en un mismo eje representa la ausencia de un plano y no hay rotación. Esto se soluciona si variamos ligeramente los ángulos contiguos al benceno a modo de definir planos entre los carbonos que forman el triple enlace. Una vez que se ha logrado esto, ya es posible lograr la planaridad del oligómero. Otra alternativa es agregar átomos “dummy” o átomos “fantasma” [4] (los cuales son puntos en el espacio sin electrones, ni carga eléctrica) ligados a los carbonos del triple enlace para poder rotar dichos planos o incluso definir algún tipo de simetría. También se puede partir de oligómeros tipo PPV para lograr este propósito.

Una vez que se tienen oligómeros planares se recurre a la búsqueda del tipo de simetría existente, ya sea manualmente o usando los recursos del graficador. El hecho de usar restricciones de simetría, reduce la necesidad de grandes recursos computacionales, lo cual es importante en caso de tener estructuras grandes,

aunque esto no asegura la convergencia. Esto es debido a que los operadores de simetría restringen la movilidad de los átomos [5,6].

El hecho de que el graficador identifique correctamente la simetría de la molécula es importante porque posteriormente, el programa que realiza la optimización utiliza dicha simetría y emplea los operadores de simetría permitidos por dicho grupo. En caso de que inicialmente no se encuentre el grupo mayor de simetría al que pertenece la molécula, se utilizan diferentes o ningún operador de simetría.

Para efectos de esta tesis, las estructuras se definieron a través de coordenadas cartesianas, aunque también se pueden utilizar otros sistemas de coordenadas, como el que se conoce como matriz-Z [6] y que es un arreglo basado en distancias de enlace, ángulos entre enlaces y ángulos interplanares (tetrahédricos). La mayoría de los programas de optimización convierten por definición, las coordenadas cartesianas a coordenadas internas para hacer la optimización, a menos que se le indique otra cosa. El tipo de coordenadas puede determinar el éxito de la optimización. También se pueden ajustar las longitudes de enlaces hacia valores conocidos. Por ejemplo, dobles enlaces cercanos a 1.4 Angstroms, o triples enlace a 1.2 Angstroms [6]. Esto con la intención de reducir el número de pasos en la optimización.

4.3 Estructura de Gaussian.

La optimización de los oligómeros se realizó mediante el programa Gaussian 03 [7]. Gaussian es un programa estructurado en módulos y que puede correrse de modo paralelo en sistemas de múltiples procesadores. Cada módulo tiene una función específica por ejemplo buscar la simetría, hacer el cálculo de la integral de dos electrones, o calcular las frecuencias vibracionales. En general una optimización sigue el esquema siguiente:



Esquema 1. Diagrama de flujo de optimización de la geometría

4.3.1 Sintaxis de archivos de entrada en Gaussian

A continuación, en la tabla 4.1, se muestra un esquema general de los datos de entrada para Gaussian, el cual comparte características generales con otros tipos de software utilizados.

Tabla 4.1 Datos de entrada para el software Gaussian

Comando	Descripción
%chk=mol1.inp	archivo de almacenamiento de la función de onda
%mem=800MB	memoria disponible
%nproc=4	Número de procesadores a utilizar
# rb3lyp/6-31g(d) opt freq=raman TD(nstates=2,root)	Definición de operaciones a realizar, p.e. optimización, cálculo de frecuencias, estados excitados, u otros
trimero 2eter 3ester	Título y/o comentarios adicionales
0 1	Multiplicidad y/o carga eléctrica
C -1.05592500 0.90987300 0.00000000	Átomos y sus coordenadas
C -1.33763500 -0.45279900 0.00000000	
C -0.27093100 -1.38709700 0.00000000	
C 1.05592500 -0.90987300 0.00000000	
Otros	conjuntos base, funciones de polarización, otras correcciones, cuando sea el caso

En la primera parte se definen las capacidades de cómputo como de memoria RAM, disco duro, o número de procesadores en caso de tener acceso a servidores de gran capacidad. Posteriormente se define la ruta de almacenamiento del archivo de la función de onda, el cual es útil para graficar las

superficies de los orbitales frontera. Este archivo de entrada es similar tanto para plataforma Windows como para plataforma Linux.

A continuación se define el nivel de teoría que se quiera utilizar para el sistema: métodos semiempíricos, Hartree-Fock o Teoría del funcional de la Densidad, entre otros. A continuación del título, se definen las coordenadas (por matriz-z o cartesianas de preferencia). En caso de que se disponga de funciones de polarizabilidad, correcciones o pseudopotenciales para átomos grandes, estos se agregan al final de esta sintaxis. También es posible definir una serie de tareas de manera secuencial, es decir al final de una tarea, se empieza otra tarea de manera automática, para la cual se esté utilizando la misma función de onda o el mismo sistema. Generalmente, a las estructuras ya optimizadas, se les realiza el cálculo de propiedades como las frecuencias vibracionales y las energías de excitación o puede servir de referencia para otra optimización. Estos cálculos se definen en el mismo renglón del nivel de teoría.

4.4 Características de la optimización.

El algoritmo de optimización que utiliza Gaussian por convención, se le conoce como algoritmo de Berny [8], el cual usa las constantes de fuerza (que actúan sobre los átomos) arregladas como una matriz cuadrada (matriz de segundas derivadas). A esta matriz se le conoce como matriz Hessiana [6]. Esta metodología es útil para predecir estructuras más favorables energéticamente y optimiza la molécula hacia el mínimo local más próximo en la superficie de energía. El cálculo preciso de la matriz Hessiana es costoso computacionalmente, por lo que la mayoría de los programas, definen una matriz Hessiana aparente a partir de datos conocidos (como por ejemplo: longitudes de enlace, ángulos, campos de fuerza) y va actualizando la matriz Hessiana sucesivamente durante los pasos de la optimización, siguiendo el formalismo de ciclos autoconsistentes o SCF (self consistent field por sus siglas en inglés).

El método de optimización que se utiliza por convención para Gaussian, se conoce como Optimización de funciones racionales (o RFO) [8], y es un método quasi-Newton. Un método alternativo es conocido como Inversión directa en el espacio subiterativo (GDIIS) [9], el cual es utilizado en la optimización de

moléculas grandes o en los métodos semiempíricos y es similar al algoritmo de optimización de Berny, mencionado anteriormente, en cuanto a que también se basa en métodos cuasi-Newton.

Los métodos de optimización cuasi-Newton están basados en el algoritmo de Newton-Raphson [6], el cual aproxima una función por una expansión en series de Taylor, terminada después de los términos cuadráticos y utiliza la primera y segundas derivadas de dicha función. La modificación a estos métodos cuasi-Newton con respecto a los métodos Newton-Raphson comunes es que la matriz Hessiana no se calcula directamente, sino que es una matriz propuesta que se va mejorando gradualmente. Esta matriz Hessiana estimada, es propuesta a partir de valores comunes de longitudes y ángulos de enlace.

4.5 Definición del tipo de cálculo.

Una vez que se conocen las coordenadas para cada oligómero, se procede a su optimización por medio del programa Gaussian 03 [7]. En general se utilizaron en primer lugar métodos semiempíricos y posteriormente Teoría del Funcional de la Densidad. Esto para reducir el número de pasos de optimización durante el cálculo hecho por DFT. Otra alternativa fue hacer optimizaciones con funciones base más pequeñas. Esto previo al uso de funciones base más grandes y/o cálculo de propiedades.

El método semiempírico utilizado fue el modelo de Austin 1 (AM1) [10] y posteriormente para DFT se utilizó el funcional híbrido B3LYP [11] con el formalismo restringido. Para la optimización por DFT se emplearon funciones gaussianas como conjuntos base. Se requirió al programa un nivel de convergencia alto. Esto representa utilizar un criterio de la raíz cuadrática media (RMS) de la fuerza equivalente a $1E-5$ [7].

El algoritmo de optimización que se utilizó es el asignado por Gaussian por definición: el algoritmo de Berny [4,10]. Al final de la optimización se calcularon algunas propiedades como las frecuencias vibracionales. Posteriormente se calcularon las energías de excitación, ya sea por Teoría del Funcional de la Densidad dependiente del tiempo (TDDFT) o por el método ZINDO.

El grupo de simetría encontrado para los PPE no sustituidos fue el grupo D_{2h} . Este grupo tiene como elementos, un eje (identificado como C_2) a través del cual puede rotar $360/2 = 180^\circ$ para caer en una configuración prácticamente indistinguible de la primera, 2 ejes perpendiculares al primero y un plano de simetría (identificado como σ_h) perpendicular al eje C_2 [6]. Los PPE sustituidos muestran una simetría tipo C_{2h} en el caso de los E-PPE y una simetría tipo C_s en el caso de los C-PPE. Todos se definen de manera planar.

Los oligómeros de condensación aldólica, van cambiando su tipo de simetría conforme van creciendo. Una simetría tipo C_{2h} para los oligómeros con número impar de unidades repetitivas y una simetría tipo C_{2v} para un número par. Más detalles respecto a la simetría de estos grupos se mencionan en el apéndice 9.1.

4.6 Recursos computacionales

La mayoría de los cálculos computacionales se realizaron en una par de computadoras personales marca Lanix de 1 procesador y memoria RAM de 1.5 Mbytes, con plataforma Windows. También se dispuso de acceso a un cluster de 20 procesadores de la Universidad de Guanajuato a cargo del Dr. Gabriel Merino. Así como también a un conjunto de 20 procesadores asignados al Dr. Donald H. Galvan de la supercomputadora de la UNAM. Ambos en plataforma Linux. Estos últimos recursos se utilizaron principalmente en la optimización de oligómeros de más de tres unidades repetitivas o con un bajo nivel de simetría, pues mayores requerimientos provocaban un colapso en el programa instalado en plataforma de Windows.

4.7 Referencias bibliográficas

[1] Dennington II R., Keith T., Millam J., Eppinnett K. Hovell WL, Gilliland R., "Gaussview 3.09" Semichem Inc. Shawnee Mission, KS, **2003**.

[2] Thompson M. A. "Arguslab 4.0", Planaria Software LLC, Seattle, <http://www.arguslab.com>

[3] Zhurko G. A. "Chemcraft", www.chemcraftprog.com

[4] Foresman J.B., "Exploring chemistry with electronic structure methods". 2nd. Ed. USA Gaussian Inc. **1993**.

[5] Laidler K.J., Meiser J.H., "Fisicoquímica" 2a. ed. CECSA **2003**.

[6] Levine I. N., "Quantum Chemistry" 5th edition. Prentice Hall, **2000**.

[7] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A., "Gaussian 03 rev C.02", Gaussian Inc. Wallingford CT, **2004**.

[8] Simons J., Jergensen P., Taylor H., Ozment J. "Walking on potential energy surfaces". *J. Phys. Chem.* 87, 2745, **1983**.

[9] a) Farkas O., Schlegel H.B. "Methods for optimizing large molecules". I. An $O(N^2)$ algorithm for solving systems of linear equations for coordinate transformations in quantum chemical geometry optimization" *J. Chem. Phys.* 109, 1700-1704, **1998**.

b) Farkas O., Schlegel H.B. "Geometry optimization methods for modeling large molecules". *J. Mol. Structure. Theochem* 666, 31, **2003**.

[10] Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. "Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model", *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3898, **1985**.

[11] Lee C., Yang W., Parr R. G., "Development of the colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". *Phys. Rev. B* 37,785, **1988**.

5 Resultados y discusión

5.1 Oligómeros tipo para(fenilenoetinileno)

Los polímeros y oligómeros tipo PPE contienen en su estructura bencenos interconectados por triples enlaces. Estos compuestos han sido sintetizados por diferentes grupos alrededor del mundo [1] debido a sus posibles aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, indicadores biológicos y como cables moleculares, esto último debido a su estructura rígida lineal [2]. En este capítulo, analizamos los efectos de dos tipos de sustituyentes; éteres, E-PPE) o ésteres (C-PPE) en comparación con los homólogos no sustituidos en las energías de excitación.

Esto debido a que se ha observado experimentalmente que los sustituyentes generan un comportamiento optoelectrónico diferente con respecto al mismo oligómero no sustituido.

5.1.1 Metodología de optimización

La metodología de optimización está basada en la DFT, la cual se describe previamente en el capítulo 4. La simetría de las moléculas se definió a través del graficador Chemcraft [3]. Las optimizaciones se realizaron usando el método semiempírico AM1 [4] y posteriormente se utilizaron dichas coordenadas para optimizarse por medio de la DFT. Para este fin se utilizó el programa Gaussian 03 B.03 [5], mediante el funcional híbrido B3LYP y un conjunto base de tamaño medio tipo 6-31 G(d). Esta aproximación de utilizar restricciones de simetría seguidas de una extrapolación hacia oligómeros y polímeros de mayor tamaño, ya ha sido utilizada por algunos autores [6], debido a que las restricciones de simetría reducen el tiempo de cómputo.

Después de la optimización, se extraen los valores de energía (eigenvalores) correspondientes a los orbitales frontera (*orbital ocupado más alto* y *orbital más bajo desocupado*). También se graficaron las isosuperficies de los orbitales moleculares correspondientes al HOMO, LUMO y algunos orbitales inferiores al HOMO. Una *isosuperficie* o isovalor de superficie es un contorno geométrico con un mismo valor de energía u otras propiedades que estén mostrando en

una figura. En este caso es para conocer la distribución espacial de la función de onda correspondiente a dichos eigenvalores.

5.1.2 Eigenvalores de energía

5.1.2.1 Oligómeros no sustituidos (PPE)

Esta clase particular de oligómeros está restringida a una simetría D_{2h} , gracias a que se pueden definir como estructuras totalmente planares. Este grupo espacial posee un eje de simetría tipo C_2 (es decir pueden rotarse 180° sobre sí mismas generando dos estructuras indistinguibles), dos ejes de simetría C_2 adicionales y perpendiculares al primero y un plano de simetría también perpendicular al primer eje (ver apéndice 9.1). Los eigenvalores obtenidos para el HOMO y LUMO después de la optimización de cada oligómero se presentan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Valores de Energía para la familia de oligómeros tipo PPE no sustituidos

N	HOMO (ua)	LUMO (ua)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HO-LU gap (eV)
2	-0.209	-0.046	-6.718	-2.992	3.726
3	-0.197	-0.066	-6.310	-3.046	3.264
4	-0.188	-0.078	-6.201	-3.073	3.128
5	-0.178	-0.089	-6.147	-3.073	3.073
6	-0.152	-0.086	-6.120	-3.073	3.046

Tabla 5.2. Valores para la familia de oligómeros tipo E-PPE

N	HOMO (ua)	LUMO (ua.)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HO-LU gap (eV)
2	-0.178	-0.036	-4.842	-0.979	3.862
3	-0.171	-0.051	-4.651	-1.387	3.264
4	-0.167	-0.058	-4.542	-1.578	2.965
5	-0.164	-0.062	-4.461	-1.686	2.774
6	-0.163	-0.065	-4.434	-1.768	2.666

5.1.2.2 Oligómeros etoxi sustituidos (E-PPE)

Los oligómeros tipo E-PPE son restringidos a una simetría conocida como C_{2h} , esto significa que tienen un solo eje de simetría horizontal tipo C_2 . Este grupo espacial también define a estas estructuras como planares (Ver apéndice 9.1).

Los eigenvalores correspondientes al HOMO y LUMO para cada oligómero se presentan en la tabla 5.2. Los valores en negritas corresponden a estructuras que no convergen bajo las condiciones definidas, pero se toman en cuenta las estructuras cuya diferencia energética entre ciclos autoconsistentes tiene poca variación.

5.1.2.3 Oligómeros metilester sustituidos M-PPE

Estos oligómeros son restringidos a una simetría tipo C_s , esto significa que solo tienen un plano de simetría, el cual es un nivel de simetría bajo a comparación de los sistemas anteriores (ver apéndice 9.1). Este grupo espacial también define a estas estructuras de manera planar. Los eigenvalores correspondientes al HOMO y LUMO para cada oligómero se presentan en la tabla 5.3. Los valores en negritas corresponden a estructuras que no convergen bajo las condiciones definidas, pero se toman en cuenta las estructuras cuya diferencia energética entre ciclos autoconsistentes tiene poca variación.

Tabla 5.3. Eigenvalores para familia de oligómeros tipo M-PPE

N	HOMO (ua.)	LUMO (ua.)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HO-LU gap (eV)
2	-0.216	-0.064	-5.875	-1.741	4.134
3	-0.205	-0.077	-5.576	-2.094	3.482
4	-0.199	-0.083	-5.413	-2.258	3.155
5	-0.197	-0.087	-5.358	-2.366	2.992
6	-0.195	-0.089	-5.304	-2.421	2.883

5.1.2.4 Comparación entre PPE, E-PPE y M-PPE

A continuación se grafican, (Figura 5.1), los valores de los orbitales frontera para los oligómeros de los sistemas bajo estudio.

Como se puede observar, los sustituyentes producen un cambio de los valores de energía de los orbitales frontera, el sustituyente 1-carboxilato de metilo disminuye la energía tanto del HOMO como del LUMO, mientras que los sustituyentes etoxi aumentan dichas energías. El efecto de los sustituyentes etoxi es más pronunciado en el HOMO que en el LUMO, mientras que los sustituyentes metilester tienen un efecto mayor en el LUMO. También es notoria la disminución del *HOMO-LUMO gap*, (observada como la distancia entre HOMO y LUMO), conforme incrementa el tamaño de las moléculas.

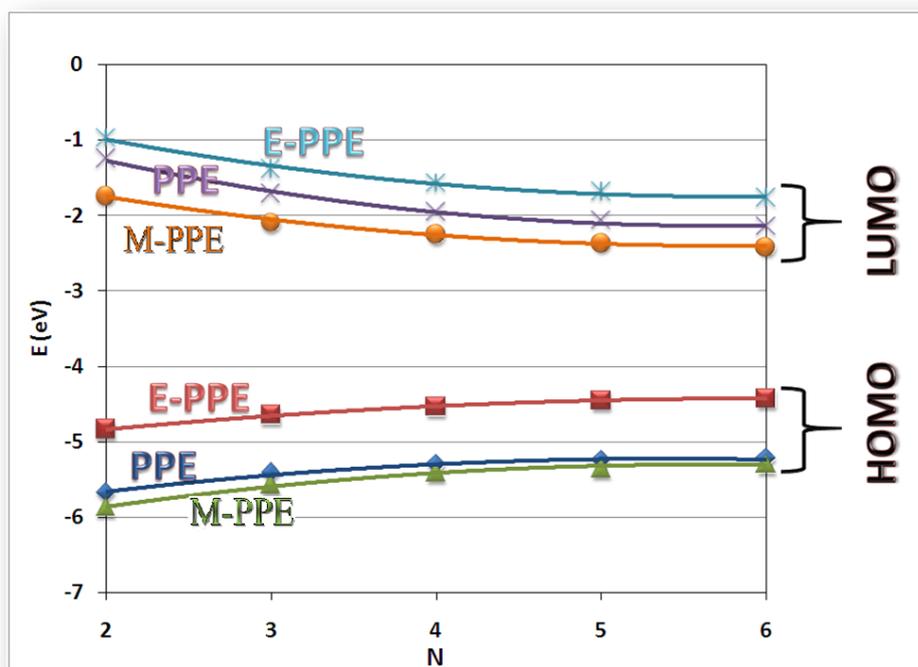


Figura 5.1. Comparación entre valores de energía para familia de oligómeros tipo PPE

En la figura 5.2, se presenta la gráfica del *HOMO-LUMO gap* para estas familias de oligómeros con respecto al inverso del número de unidades repetitivas de cada oligómero. Esto se hace con el fin de verificar la validez de la regla empírica basada en el inverso del número de unidades repetitivas [7].

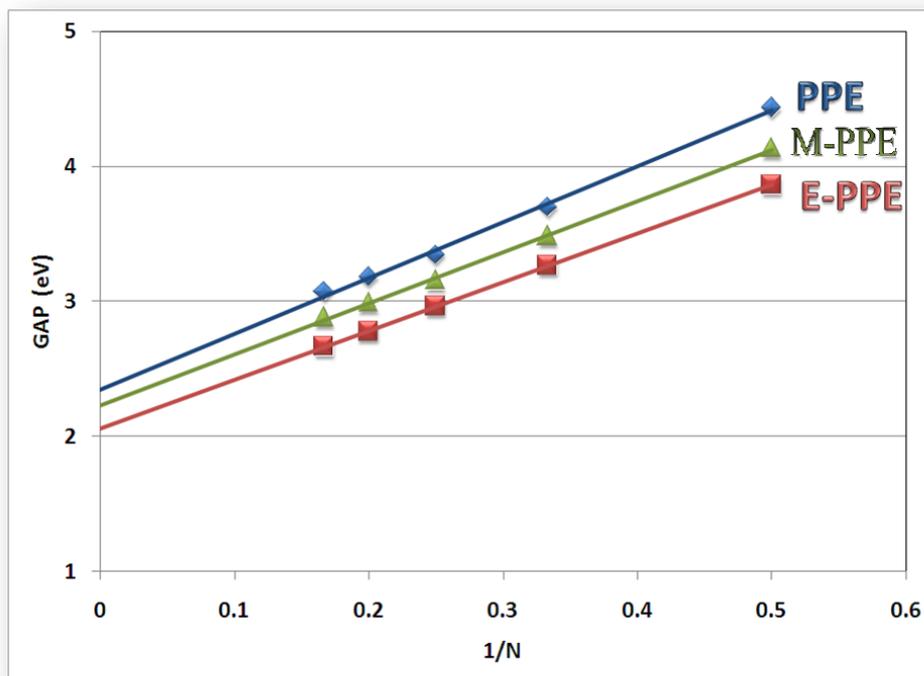


Figura 5.2. Comparación entre valores de *HOMO-LUMO gap* para familia de oligómeros tipo PPE

Cuando se extrapolan los valores del *HOMO-LUMO gap* para un polímero infinito, el PPE no sustituido tiende hacia un valor de 2.352 eV. El grado de correlación es alto ($r = 0.9969$). En el caso de los oligómeros tipo M-PPE, tienden hacia un valor de *HOMO-LUMO gap* de 2.232 eV, ($r = 0.9988$). En el caso de los oligómeros tipo E-PPE el valor extrapolado para un polímero infinito tiene un valor de 2.061 eV ($r = 0.9999$).

Estos tres sistemas se ajustan adecuadamente a la regla empírica basada en el inverso del número de unidades repetitivas ($1/N$). También se observa que el *HOMO-LUMO gap* para los oligómeros E-PPE es menor que para los oligómeros M-PPE y estos a su vez que para los no sustituidos.

Los oligómeros cuya estructura no convergió (trímero y pentámero de los E-PPE y hexámero de los M-PPE), no muestran una desviación importante con respecto a la tendencia de las gráficas del *HOMO-LUMO gap*, por lo que nuestra aproximación se puede considerar efectiva.

La aromaticidad y en general la deslocalización electrónica [8], contribuye a la reducción del HOMO-LUMO *gap*, además, según los resultados mostrados en la Figura 5.2, tanto los sustituyentes etoxi como el metilester, contribuyen a la reducción del HOMO-LUMO *gap*, a pesar de que tienen carácter electrón inductivas contrarias. El efecto de los sustituyentes ocurre sobre los valores energéticos de los orbitales frontera, es decir afecta al potencial de ionización o a la afinidad electrónica. Aquí hay dos efectos combinados:

1. El carácter inductivo. Desplaza un orbital frontera en función del tipo de sustituyente. Por ejemplo el carácter electrón aceptor del éster desplaza mayoritariamente el orbital LUMO y el carácter electrón-donador del éter desplaza mayoritariamente el orbital HOMO.
2. La deslocalización electrónica. El crecimiento de los orbitales moleculares tiene un efecto directo en la reducción del HOMO-LUMO *gap* como se evidencia en el tamaño de las moléculas conjugadas. Esto sin considerar el carácter inductivo. Evidencia de esto es también el cambio en la polarizabilidad y es un tema de interés en temas de nanotecnología.

5.1.3 Distancias de enlace

Una característica de la Teoría del Funcional de la Densidad, consiste en que las distancias de enlace obtenidas por este método son similares a los valores obtenidos experimentalmente y a otro tipo de cálculos *ab initio*. Desde el punto de vista estructural, esto es importante y de mucha utilidad si se quieren hacer comparaciones contra datos obtenidos mediante difracción de rayos X de monocristales, también se utilizan como datos de entrada para otro tipo de cálculos como de dinámica molecular [9].

Por otro lado, las distancias de enlace nos dan una idea, del tipo de interacción entre cada par de átomos. Por ejemplo, la diferente distancia C-C para el benceno y el diamante. A continuación se muestran las distancias promedio, por tipo de enlace, para los oligómeros bajo estudio. Los enlaces a considerar son los sencillos y triples que están ubicados a lo largo de la cadena principal fuera de los anillos aromáticos (Fig. 5.3).

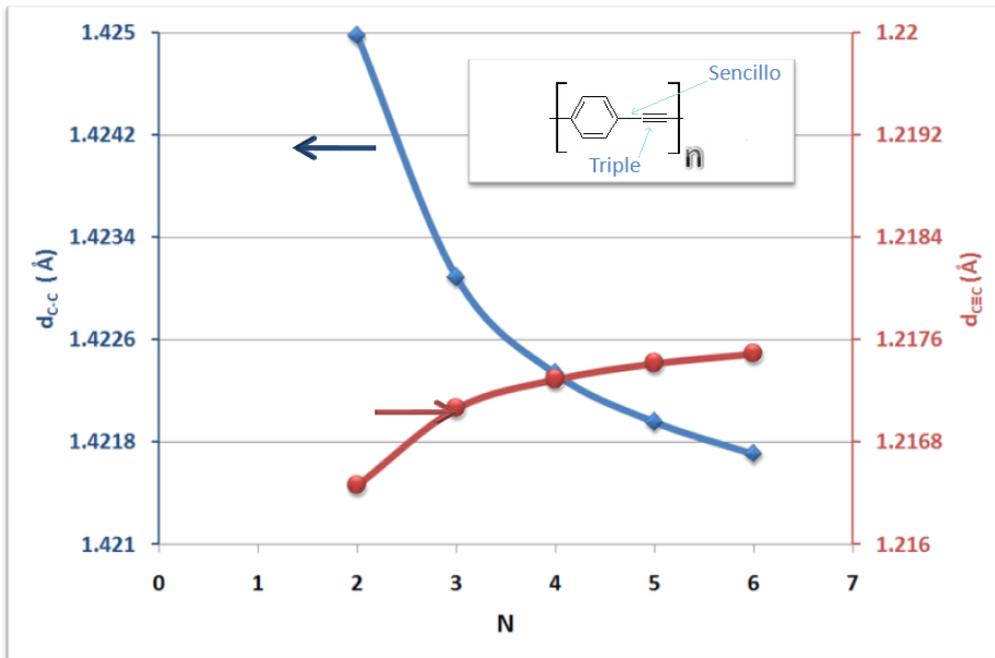


Figura 5.3. Distancias de enlace (Å) para los enlaces sencillos (d_{C-C}) y triples ($d_{C=C}$), en los oligómeros PPE

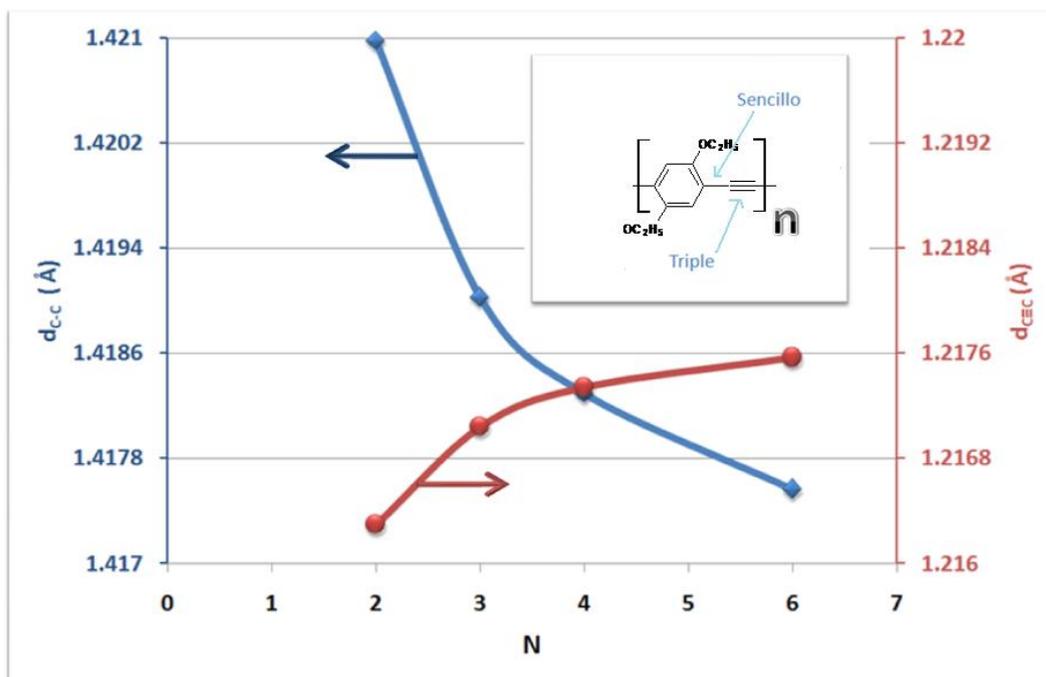


Figura 5.4. Distancias de enlace (Å) para los enlaces sencillos (d_{C-C}) y triples ($d_{C=C}$), en los oligómeros E-PPE

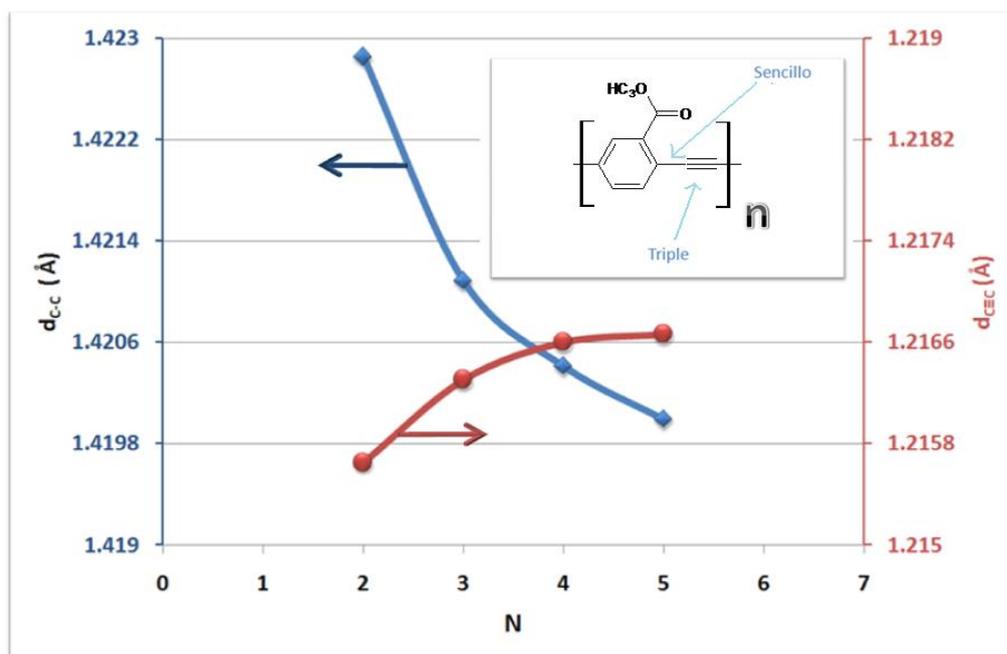


Figura 5.5. Distancias de enlace (Å) para los enlaces sencillos (d_{C-C}) y triples ($d_{C\equiv C}$), en los oligómeros C-PPE

Conforme aumenta el tamaño de la molécula, (N), se observa un incremento en la longitud del triple enlace y una disminución de la longitud del enlace sencillo alcanzando esta última distancias tan pequeñas como 1.418 Å, lo cual se acerca a las longitudes de enlaces en aromáticos [10], mientras que el triple enlace crece en longitud hasta 1.27 Å. Es importante mencionar que otros polímeros conjugados como el PPV, e incluso los PTP (estudiados en este proyecto), no muestran longitudes de enlace que se aproximen a los de aromáticos, mientras que para el grafito, material orgánico conductor [11] la longitud de enlace es de 1.42 Å.

5.1.4 Frecuencias vibracionales

Una vez optimizadas las geometrías, se procedió al cálculo de las frecuencias vibracionales, lo que permite, además de predecir algunas frecuencias activas en el infrarrojo y el Raman, reconocer cuando el mínimo de energía encontrado en la optimización corresponde en realidad a un mínimo, ya que en caso contrario se encuentran como solución frecuencias negativas (ver Apéndice I).

Se calcularon las frecuencias vibracionales para los 5 oligómeros PPE, pero ya que tanto para el E-PPE como el M-PPE se rompe la alta geometría de los

oligómeros no sustituidos, lo que implica demasiados recursos computacionales, incluyendo tiempo de cómputo, solo se calcularon las frecuencias vibracionales para los dímeros y trímeros respectivos. Los resultados se muestran en las tablas 5.4 a 5.6.

Tabla 5.4. Frecuencias vibracionales expresadas en número de onda (cm^{-1}), para oligómeros tipo PPE

Grupo químico	N				
	2	3	4	5	6
Estiramiento C-H	3184.56-217.03	3185.23-3220.79	3185.46-3221.2	3185.54-3221.44	3185.56-3221.56
Estiramiento $\text{C}\equiv\text{C}$	2315.26*	2304.27*-2314.12	2297.5*-2313.63*	2294.27*-2313.4	2292.53*-2313.23
Estiramiento $\text{C}=\text{C}$ Aromático	1624.98-1662.89	1577.89-1664.95	1575.92-1666.03	1574.97-1666.62	1574.54-1666.97
Balanceo C-H Aromático	1551.94	1562.49	1566.64	1568.56	1569.59
Torsion Anillo bencénico	28.4217	23.99-33.95	21.36- 36.48	20.23- 38.19	19.90-39.16

*Frecuencia no activa en IR, solo en Raman

Tabla 5.5. Algunas Frecuencias vibracionales expresadas en números de onda (cm^{-1}), para oligómeros tipo E-PPE

Grupo químico	N/simetría	
	2/ C_{2h}	3/ C_i
Estiramiento C-H	3046.33-3140.62	3010.65-3243.78
Estiramiento $\text{C}\equiv\text{C}$	2312.21*	2300.26*-2310.84
Estiramiento $\text{C}=\text{C}$ aromático	1660.48	1587.44*-1660.69*
Estiramiento C-O	1317.29*	1318.75*
Torsión Anillo bencénico	-6.2037	7.5489

*Frecuencia no activa en IR, solo en Raman

Los oligómeros PPE, no presentan frecuencias negativas, por lo que los estados encontrados, corresponden a un mínimo energético de la molécula con respecto a las posiciones atómicas. Las frecuencias de menor energía son flexiones simétricas y asimétricas de la cadena principal. Posteriormente aparecen las rotaciones de los anillos bencénicos fuera del plano, desplazadas a una mayor energía. Esta frecuencia vibracional, se va reduciendo conforme aumenta el número de unidades repetitivas, dato interesante puesto que si consideramos un polímero infinito, la barrera energética a la rotación será pequeña y por lo tanto será fácil encontrar bencenos rotados uno con respecto al otro.

Tabla 5.6. Algunas Frecuencias vibracionales expresadas en números de onda (Cm^{-1}), para oligómeros tipo M-PPE.

Grupo químico	N	
	2	3
Estiramiento C-H	3073.84-3181.95	3073.32-3253.97
Estiramiento $\text{C}\equiv\text{C}$	2314.69	2303.23-2313.56
Estiramiento C=O	1800.6-1803.09	1800.56-1803.33
Estiramiento C=C aromático	1613.63-1654.83	1574.57-1655.77
Balanceo C-H alifático	1524.69-1525.94	1529.64-1544.97
Balanceo C-O	1001.68-1014.48	1001.58-1015.25
Torsión Anillo bencénico rotación	12.90	9.09

Para los oligómeros sustituidos, las frecuencias de menor energía son las rotaciones de los anillos aromáticos con respecto al plano de la molécula (ocurren generalmente antes de los 40 cm^{-1}). Esto se debe a que los sustituyentes favorecen la rotación con respecto al plano en dichos oligómeros y por esta razón encontramos valores imaginarios para el dímero del E-PPE, indicando así que los anillos aromáticos no están en un mismo plano. Esto explica también la dificultad energética para la convergencia del trímero y pentámero tipo E-PPE bajo esta restricción de simetría.

Lo anterior representa que el estado planar y con simetría C_{2h} para la familia tipo E-PPE no es un estado de mínima energía. El sustituyente tipo etoxi obliga a los oligómeros (como el dímero) a encontrar mínimos energéticos fuera del plano. Lo anterior se observa en las frecuencias vibracionales que se presentan para el trímero tipo E-PPE. Como se menciona anteriormente, esta estructura no converge para una simetría C_{2h} , por lo que se optó por reducir su simetría al grupo C_i , el cual si permite las rotaciones fuera del plano (al no considerar un plano de simetría). Bajo esta restricción, la estructura si converge y este mínimo encontrado no es planar.

La frecuencia vibracional de rotación de los anillos aromáticos, para los oligómeros tipo M-PPE es ligeramente más alta que para los oligómeros tipo E-PPE pero menor que para los PPE no sustituidos y no se obtienen frecuencias negativas. Esto significa, que para esta serie de oligómeros, este estado planar es un mínimo energético y por lo tanto son estructuras planares a diferencia de

los oligómeros tipo E-PPE. Sin embargo, conforme van creciendo, podríamos esperar una mayor tendencia a perder dicha planaridad al disminuir el valor de dicha frecuencia. Eso explicaría también la dificultad para la convergencia del hexámero tipo C-PPE bajo el grupo de simetría C_s , el cual es un estado de simetría planar.

En general podemos ver que conforme va aumentando el número de unidades repetitivas, algunas frecuencias vibracionales asociadas a la cadena principal (como las rotaciones de anillos bencénicos o estiramiento del triple enlace) van disminuyendo en energía. Esto también se ha presentado experimentalmente a través de espectroscopia Raman en polímeros conjugados [11]. Podemos ver por ejemplo, que conforme aumenta N , la distancia del triple enlace aumenta y disminuye la frecuencia asociada a dicho enlace. El mismo comportamiento se observa entre trímeros y dímeros de los E-PPE y M-PPE.

5.1.5 Orbitales Moleculares

El *HOMO-LUMO gap* representa la diferencia energética entre los orbitales frontera, es por lo tanto importante en la absorción de fotones y por ende en la formación de pares electrón-hueco. La estabilidad de una especie excitada a nivel molecular, depende fuertemente de las formas de relajación de la molécula, tanto emisivas como no emisivas, A esta relación se le conoce también como interacción electrón-fonón [12]. Una molécula tiene diferentes modos de relajación, los cuales pueden estar asociados a sus modos de vibración, y tienen efectos importantes como en el caso del fluoreno, el difenilo y en polímeros conjugados [ver Apéndice I].

A continuación se muestran las isosuperficies de algunos orbitales frontera correspondientes a estas familias de oligómeros. Las isosuperficies nos dan una idea de la densidad electrónica asociada a la función de onda y se obtienen después de la optimización.

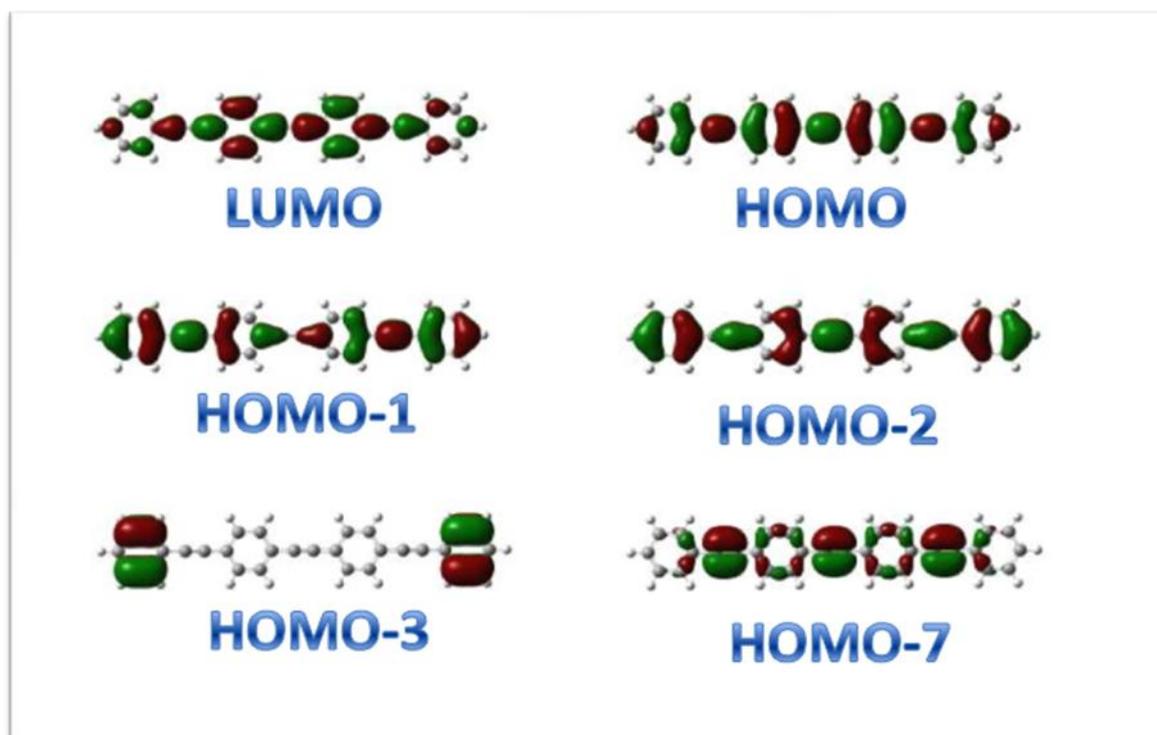


Figura 5.6. Orbitales moleculares para oligómeros tipo PPE

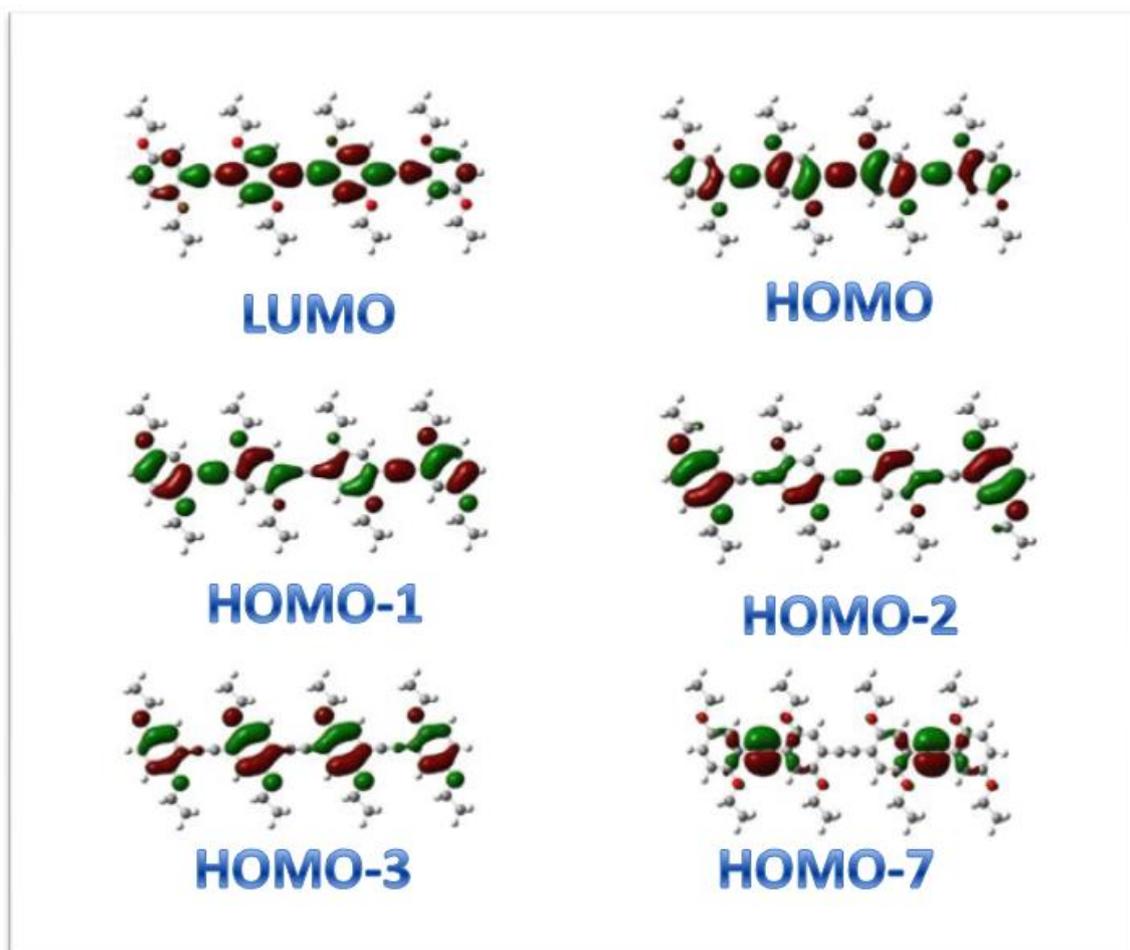


Figura 5.7. Orbitales moleculares para oligómeros tipo E-PPE

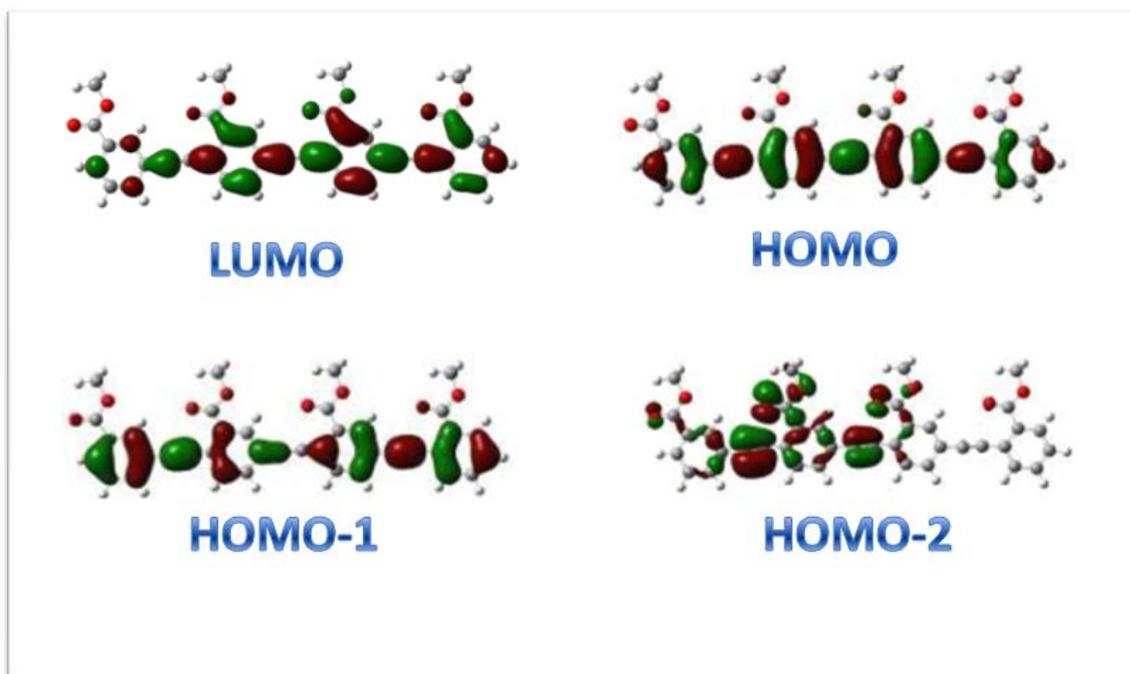


Figura 5.8 Orbitales moleculares para oligómeros tipo M-PPE

Los orbitales moleculares de enlace se representan en las figuras por una continuidad en la densidad electrónica (comparte el mismo color a lo largo de un par de átomos) y los orbitales moleculares de antienlace como una discontinuidad (se muestra como una diferencia en color). Para estos oligómeros podemos ver que los orbitales moleculares frontera (HOMO y LUMO) están localizados a lo largo de la cadena principal. Los cambios de fase en la función de onda dan origen a orbitales de antienlace entre el triple enlace y los carbonos del benceno en el caso del HOMO. En una transferencia electrónica, el HOMO es generalmente el orbital de mayor interés, pero los orbitales inferiores pueden tener una participación importante. Por esta razón se muestran algunos orbitales inferiores como el HOMO-1, HOMO-2 y así sucesivamente. Por otro lado, podemos apreciar a manera de comparación, que el grupo metilester tiene una mayor interacción al nivel del LUMO, mientras que el grupo etoxi tiene una mayor interacción al nivel del HOMO.

Los orbitales moleculares de enlace y de antienlace tienen asociados efectos estéricos, que ocurren a lo largo de la molécula. La forma de los orbitales nos puede dar una idea del tipo de relajación preferencial de las moléculas. La

función de onda no es continua a lo largo de los cuatro carbonos que conectan los bencenos. Estas discontinuidades pueden favorecer efectos estéricos como la rotación de los bencenos con respecto al plano de la molécula (lo cual se ha mostrado en las frecuencias vibracionales).

En el HOMO se puede apreciar una fuerte contribución del triple enlace y esto ocurre para los tres tipos de oligómeros. En el orbital LUMO dicha contribución se ve desplazada hacia el anillo aromático. Algo interesante a observar en el caso del M-PPE, es la formación de un orbital molecular de antienlace entre el triple enlace y la densidad electrónica del oxígeno del carbonilo. Esta interacción genera una deformación en el triple enlace. Esto se aprecia en la magnitud del ángulo formado entre los carbonos del triple enlace y el carbono del benceno. Un orbital con hibridación sp forma ángulos de 180° , como en el caso del acetileno. Sin embargo en este caso es inferior a dicho valor, lo cual da la idea de una transición hacia una hibridación tipo sp^2 como ocurre en un doble enlace (que posee ángulos de 120° por hibridación).

Un triple enlace tiene la característica general de ser degenerado con respecto a los orbitales tipos π , por ejemplo en el acetileno [13]. Sin embargo, en estos oligómeros la característica de degeneración del triple enlace es desplazada varios orbitales abajo del HOMO (hasta el HOMO-7 para el PPE y el E-PPE). En el caso del M-PPE la característica de degeneración es desplazada hasta el orbital HOMO-2. Esto significa que en el plano de la molécula, la densidad electrónica del benceno tiene una gran interacción con uno de los orbitales π del triple enlace y por eso cambia la degeneración del orbital π fuera del plano. Dicha interacción en el M-PPE genera precisamente la deformación en el triple enlace.

Cuando una molécula interactúa con una superficie, como es el caso de un cátodo o de un ánodo, esta interacción se da a través de los orbitales moleculares frontera y el nivel de Fermi de dicha superficie. La diferencia energética entre dichos orbitales y el nivel de Fermi de la superficie, representa una barrera para la transferencia electrónica. Mientras menor sea dicha barrera energética, más probable será la transferencia. Por ejemplo, si tenemos un

electrodo de calcio, la barrera energética con respecto a una molécula como un oligómero tipo E-PPE, será menor que si tenemos uno de Aluminio, el cual tiene una mayor energía de Fermi [14]. En este último caso el potencial de energía se encontraría por encima del correspondiente LUMO del oligómero y se vería poco favorecida para la transferencia de electrones desde el cátodo. En el caso del M-PPE, debido a que el nivel energético del LUMO para este oligómero es menor que para los otros oligómeros del mismo tamaño, se vería más favorecido para la transferencia electrónica desde el mismo tipo de electrodos.

Por otro lado, en el caso de los orbitales tipo HOMO se ve mas favorecida la transferencia electrónica desde los oligómeros hacia electrodos con una alta función de trabajo (o un nivel mayor de energía de Fermi) como por ejemplo el ITO [14]. En este caso es menos favorable la transferencia electrónica desde los oligómeros no sustituidos o los sustituidos con el grupo metilester y por lo tanto menos favorable en la formación de huecos en el oligómero.

5.1.6 Primer Estado excitado en oligómeros tipo PPE

A continuación se muestran las energías de excitación para los oligómeros. Esto es para los estados que corresponden a frecuencias de oscilador con valores no negativos, tanto para los resultados obtenidos por ZINDO como por TDDFT. Se consideraron las tres familias de oligómeros, (PPE, E-PPE y M-PPE), con la finalidad de observar los efectos de los sustituyentes en las energías de excitación. Debido a que solo son de interés para este caso las primeras energías de excitación y a que el tiempo de cómputo se incrementa considerablemente con el número de estados excitados a calcular, se decidió determinar los diez primeros estados excitados.

Para esta tesis solo se consideran las transiciones de tipo singulete no las de tipo triplete. Las transiciones triplete son importantes en el estudio de la emisión y decaimiento radiativo, sin embargo esto excedería por mucho la capacidad de computo disponible.

En el caso del método ZINDO, el programa usa por defecto funciones base tipo STO-3G. En el caso del cálculo por TDDFT se utilizaron funciones base tipo 6-31G(d) con el funcional híbrido tipo B3LYP. En ambos casos se utilizaron las posiciones atómicas en coordenadas cartesianas generadas durante la optimización por DFT.

En las tablas 5.7 a 5.9 se muestran los resultados las excitaciones de los primeros estados (HOMO–LUMO). El resto de los estados excitados se muestran en el apéndice. Los estados de interés, se denominan B1, B1U y A' dependiendo de la simetría de los oligómeros que pueden ser simetrías C_{2h} , D_{2h} o C_s . Sin embargo como se verá más adelante, al graficar dichos valores en función de N (longitud del oligómero), todos siguen la misma tendencia indicando poca influencia de la simetría en el caso del E-PPE y considerando que las simetrías consideradas son de tipo planar.

Tabla 5.7 Excitaciones electrónicas en oligómeros tipo PPE no sustituidos

N	ZINDO				TDDFT			
	E (eV)	λ (nm)	f_c	Excitación	E (eV)	λ (nm)	f_c	Excitación
2	3.753	330.37	0.577	B1U	4.170	297.29	0.930	B1U
3	3.398	364.92	1.303	B1U	3.443	360.08	1.889	B1U
4	3.228	384.07	1.969	B1U	3.074	403.35	2.727	B1U
5	3.138	395.15	2.609	B1U	2.864	432.87	3.485	B1U
6	3.084	402.06	3.240	B1U	2.736	453.14	4.208	B1U

Tabla 5.8 Excitaciones electrónicas en oligómeros tipo E-PPE

N	ZINDO				TDDFT			
	E (eV)	λ (nm)	f_c	Excitación	E (eV)	λ (nm)	f_c	Excitación
2	3.557	348.51	0.598	BU	3.553	348.91	0.618	BU
3	3.205	386.88	1.254	BU	2.981	415.92	1.477	BU
4	3.040	407.88	1.879	BU	2.6674	464.81	2.288	BU
5	-	-	-	-	-	-	-	-
6	2.899	427.67	3.086	BU	2.365	524.21	3.721	BU

Los valores obtenidos por TDDFT son menores que los obtenidos por ZINDO. Es sabido que TDDFT subestima el *HOMO-LUMO* gap, de ahí que se obtengan valores más pequeños. Sin embargo por TDDFT se observan estados

excitados de menor longitud de onda que no se obtienen por ZINDO y que se observan experimentalmente. Por otro lado, la fuerza del oscilador (f_c) es mayor en los cálculos hechos por TDDFT que en los obtenidos por ZINDO.

Tabla 5.9 Excitaciones electrónicas en oligómeros tipo M-PPE

N	ZINDO				TDDFT			
	E (eV)	λ (nm)	f_c	Excitación	E (eV)	λ (nm)	f_c	Excitación
2	3.546	349.6	0.472	A'	3.726	332.75	0.563	A'
3	3.234	383.42	1.123	A'	3.171	391.03	1.524	A'
4	3.081	402.36	1.735	A'	2.856	434.15	2.359	A'
5	3.001	413.20	2.326	A	2.672	464.01	3.084	A
6	-	-	-	-	-	-	-	-

En las figuras 5.9 a 5.11 se muestran las convoluciones a Gaussianas de los 10 primeros estados excitados de cada oligómero. Como se puede apreciar estas figuras, ocurre más de un tipo de transición en cada oligómero. Una transición que va aumentando en intensidad y que inicia desde los 300 nm y otras menos intensas desplazadas hacia el azul. Posteriormente pueden aparecer otras bandas pero son casi imperceptibles. La banda mas intensa se debe a la transición HOMO-LUMO como ya se comenta anteriormente, Las bandas posteriores son transiciones entre orbitales inferiores. A medida que aumenta la longitud de la cadena se ve un incremento en la fuerza del oscilador. Lo cual representa un incremento en la probabilidad de que dicha transición ocurra.

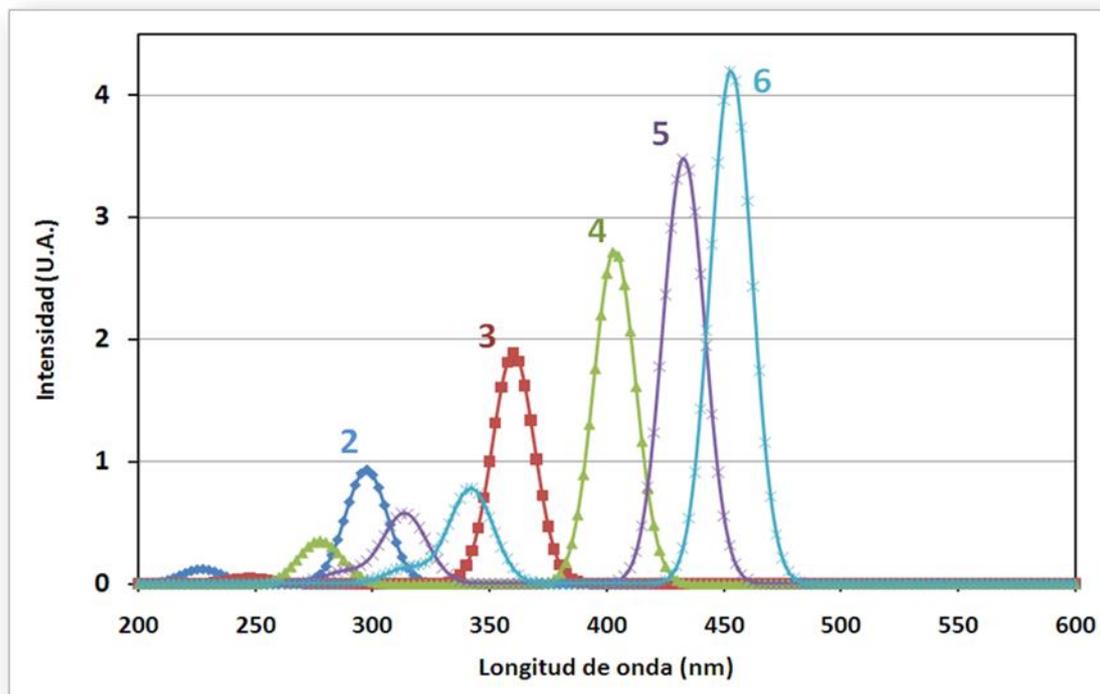


Figura 5.9 Primeros estados de excitación para oligómeros E-PPE calculada por TDDFT y convolucionada con funciones gaussianas

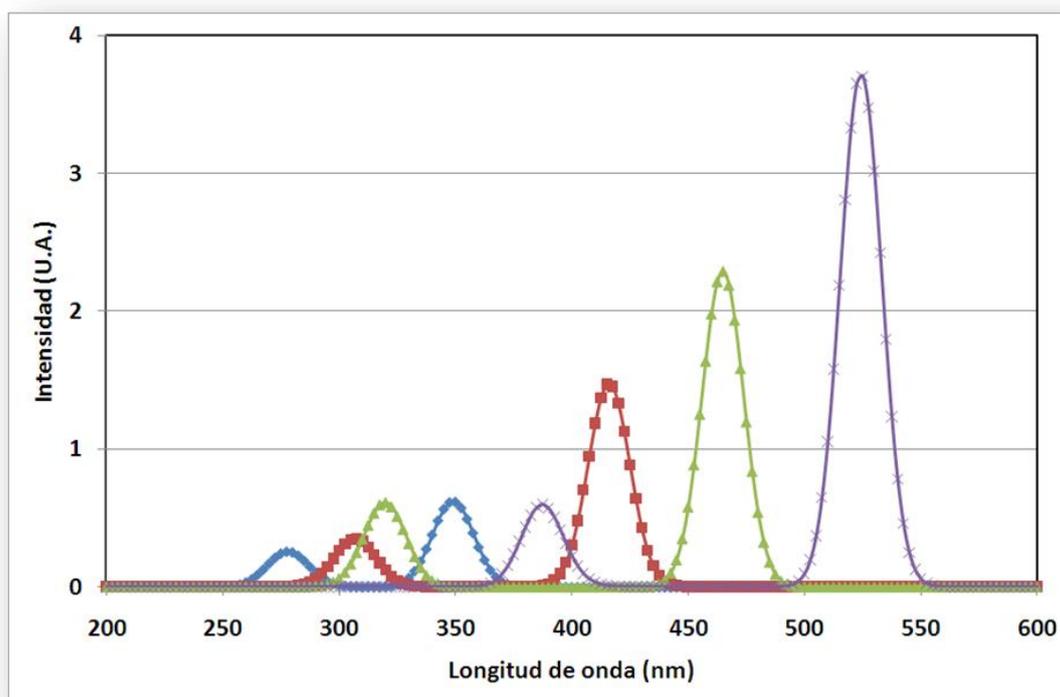


Figura 5.10 Primeros estados de excitación para oligómeros PPE calculada por TDDFT y convolucionada con funciones gaussianas

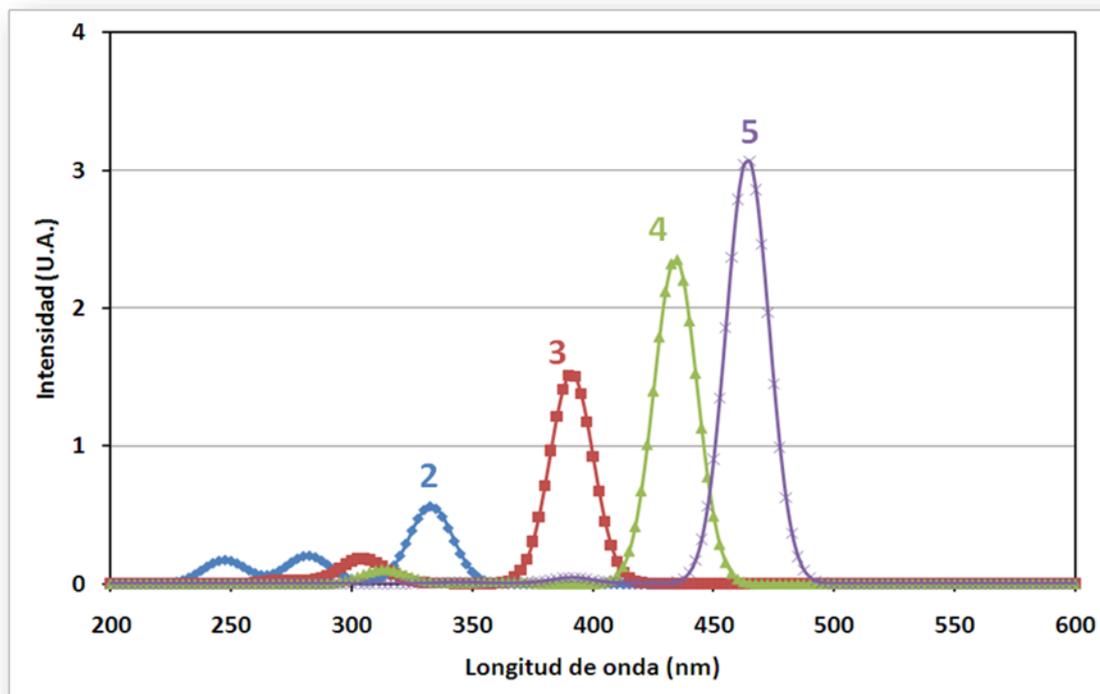


Figura 5.11 Primeros estados de excitación para oligómeros M-PPE calculada por TDDFT y convolucionada con funciones gaussianas

Como se menciona en los antecedentes, durante una excitación ocurre generalmente una transferencia electrónica del HOMO u orbital molecular más alto ocupado hacia el LUMO u orbital molecular más bajo desocupado. En general un estado excitado se presenta como una combinación de transiciones electrónicas desde el HOMO hacia el LUMO y desde estados inferiores al HOMO. Esto ocurre de manera probabilística, como fue comentado en la teoría de excitaciones en los antecedentes de la tesis.

En la Fig. 5.12 se muestra el efecto del grado de conjugación, debido al grado de polimerización sobre el *HOMO-LUMO* gap. Se aprecia un comportamiento lineal del inverso de N , indicando un desplazamiento hacia el rojo cada vez que aumenta el número de dobles enlaces conjugados, confirmándose así la regla empírica antes mencionada.

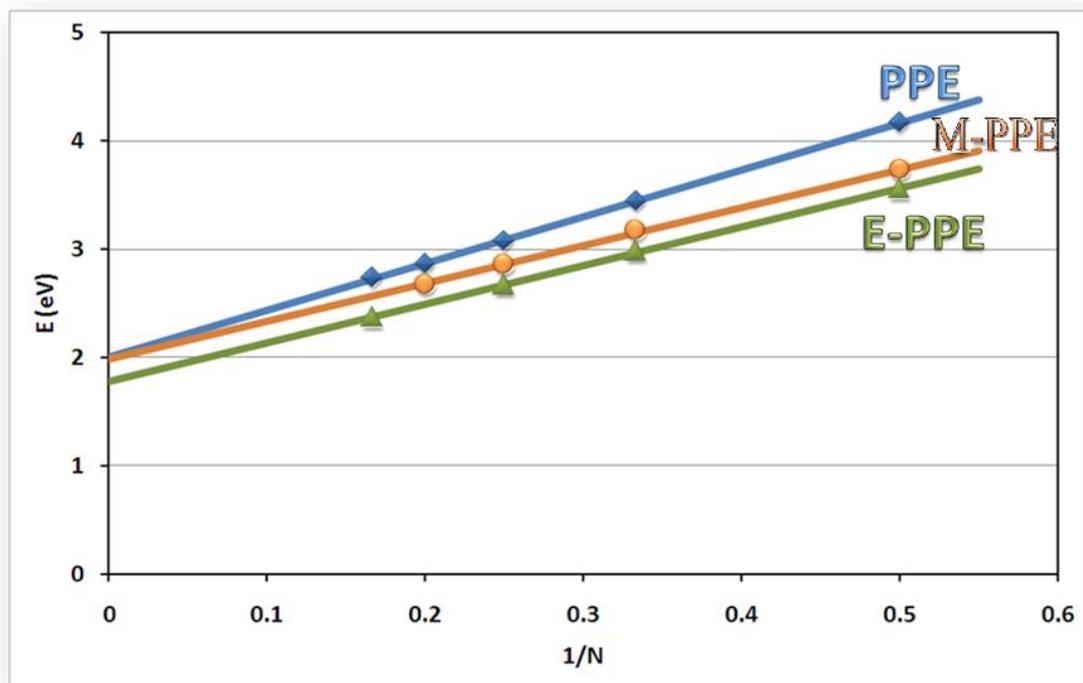


Figura 5.12 Efecto del grado de conjugación sobre la energía de excitación, calculada mediante TDDFT, de los oligómeros PPE, E-PPE y M-PPE.

El formalismo correcto para describir la naturaleza de la transferencia de carga, debido al potencial de Ionización es el teorema de Koopman [15], el cual no está propiamente definido en la Teoría del Funcional de la Densidad, aunque sí está definido para el formalismo de Hartree-Fock y nos permite hacer comparaciones con sistemas reales. De cualquier manera los valores de energía de estos orbitales frontera sí nos permiten comparar entre estos sistemas entre sí, lo que nos da una idea práctica del comportamiento electrónico. Así, para incrementar la eficiencia de los dispositivos electrónicos, se recomienda en muchos casos, utilizar mezclas de materiales con diferente *band gap*.

5.1.7 Referencias Bibliográficas

- [1] a) Wilson J. N. "Phenylene-ethynylene: Structure, morphology and photophysical properties of novel π systems" Ph. D. Thesis Georgia Institute of Technology Dec. **2004**.
 b) James P. V., Sudeep P. K., Suresh C. H., George Thomas K., "Photophysical and Theoretical Investigations of oligo(p-phenyleneethynylene)s: Effect of Alkoxy Substitution and Alkyne-Aryl Bond Rotations" *J. Phys. Chem. A*, 110, 4329, **2006**.

[2] a) Emberly E. G., Kirczenow G. "Theoretical study of Electrical Conduction Through a Molecule connected to metallic nanocontacts" *Phys. Rev. B* 58: 10911, **1998**.

b) Magoga, M., Joachim C. "Conductance and transparency of long molecular wires" *Phys. Rev. B* 56: 4722 **1997**.

[3] Zhurko G. A., "Chemcraft" **2009**. www.chemcraftprog.com

[4] Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. "Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model", *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3898, **1985**.

[5] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A, "Gaussian 03 rev C.02", Gaussian Inc. Wallingford CT, **2004**.

[6] Li X Y, Tang X S, He F C. "Electron transfer in poly (p-phenylene) oligomers: effect of external electric field and application of Koopmans Theorem", *Chem Phys.* 248,137, **1999**.

[7] Hutchison G.R., Zhao Y., Delley B., Freeman A. J., Ratner M. A., Marks T. J. "Electronic structure of conducting polymers: extrapolation approximations and effects of heteroatoms". *Phys. Rev.B* 68 035204, **2003**.

[8] De Proft F., Geerlings P. "Conceptual and Computational DFT in the study of Aromaticity". *Chem Rev*, 101, 1451, **2001**.

[9] a) R. S. Payne Rowe R. C., Roberts R. J., Charlton M. H., Docherty R. "Potential Polymorphs of Aspirin" *J. Comp. Chem.* 20, 262, **1999**.

b) Gourlay M. D., Kendrick J., Leusen F.J.J. "Rationalization of Racemate Resolution: Predicting spontaneous resolution through crystal structure prediction". *Crystal Growth & Design*, 7, 56, **2007**.

[10] Levine I. N. "Quantum Chemistry" 5th edition Prentice Hall, **2000**.

[11] Brown, Lemay & Bursten, "Chemistry: The central science" Simon & Schuster **1997**.

[11] Arias E. "Synthèse d'Oligomères et de Polymères Amphiphiles Conjugués; élaboration en couches de Langmuir-Blodgett et étude de leurs propriétés photo-électroniques", Ph D Thesis Universidad Luis Pasteur (Francia), **2000**.

[12] Hildner R., Lemmer U., Scherf U., van Heel M., Köhler J. "Revealing the Electron-Phonon Coupling in a Conjugated polymer by single-Molecule Spectroscopy" *Adv. Mater.*, 19, 1978, **2007**.

[13] Kulkarni G.U., Pati S. K., Thomas R., Lakshmi S., "Role of Triple Bond in 1,2-Diphenylacetylene Crystal: A combined Experimental and Theoretical study" *J. Phys Chem. B*, 110, 24674, **2006**.

[14] a) Kang M. G., Guo L.J. "Nanoimprinted semitransparent metal electrodes and their application in organic light emitting diodes". *Adv. Mater* 0,1, **2007**.

b) Rezek, B.; Sauerer, C.; Nebel, C. E.; Stutzmann, M.; Ristein, J.; Ley, L.; Snidero, E.; Bergonzo, P. "Fermi level on hydrogen terminated diamond surfaces". *Appl. Phys. Lett.* 82, 2266, **2003**

5.2 Oligómeros de condensación aldólica

En este capítulo abordamos una familia de oligómeros con un carbonilo tipo α - β insaturados (PTP). Estos oligómeros además pueden tener sustituyentes tipo etoxi en los bencenos (E-PTP), los cuales mejoran la solubilidad y modifican su comportamiento optoelectrónico [2]. La comparación de las energías de excitación entre sistemas con y sin estos sustituyentes (considerados como electrón donadores), es precisamente la finalidad de este estudio.

La síntesis de este tipo de polímeros ya ha sido reportada [2] y se realiza por medio de condensación aldólica. Estos oligómeros son de interés porque muestran propiedades de fotoluminiscencia y semiconductividad.

5.2.1 Metodología de optimización

La metodología de optimización está basada en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en ingles) y se describe previamente en el capítulo 4. Las optimizaciones se realizaron usando el método semiempírico AM1 [3] y posteriormente se utilizaron dichas coordenadas para optimizarse por medio de la Teoría del Funcional de la Densidad. Para este fin se utilizó el programa Gaussian 03 B.03 [3], mediante el funcional híbrido B3LYP [4] y un conjunto base de tamaño medio tipo 6-31G(d). Para el cálculo se hizo uso de restricciones de simetría con el fin de reducir el tiempo de cálculo, tanto en la optimización como en el cálculo de las energías de excitación.

La simetría de las moléculas se definió a través del graficador Chemcraft [3]. Esta aproximación de utilizar restricciones de simetría seguidas de una extrapolación hacia oligómeros y polímeros de mayor tamaño, ya ha sido utilizada por algunos autores [6], debido a que las restricciones de simetría reducen el tiempo de cómputo. Las estructuras generales de los polímeros de estudio se muestran posteriormente. El cálculo de las energías de excitación se hizo para oligómeros desde dos hasta seis unidades repetitivas a través de la Teoría del funcional de la Densidad dependiente del tiempo y posteriormente se extrapolaron dichas propiedades para un polímero infinito.

En las figuras 4.2 y 4.4 se muestran los modelos moleculares de oligómeros PTP tal y como se concibieron para obtener simetrías adecuadas para tener cálculos lo más expedito posible, estos oligómeros poseen una simetría tipo C_{2h} en el caso de aquellos con un número impar de unidades repetitivas (N impar) y una simetría tipo C_{2v} en el caso de los oligómeros con un número par de unidades repetitivas (ver apéndice 9.1).

5.2.2 Eigenvalores de energía

A partir de la optimización, se extraen los valores de energía o eigenvalores correspondientes a los orbitales frontera (HOMO y LUMO). Los eigenvalores correspondientes para cada oligómero se presentan a continuación en la tabla 5.10. Las tendencias de estas magnitudes se muestran en la Fig. 13.

Tabla 5.10 Eigenvalores de energía en eV para oligómeros tipo tereftaldehído (PTP y E-PTP)

N	PTP			E-PTP		
	HOMO	LUMO	GAP	HOMO	LUMO	GAP
2	-6.718	-2.992	3.726	-5.739	-2.693	3.046
3	-6.310	-3.046	3.264	-5.522	-2.747	2.774
4	-6.202	-3.074	3.128	-5.467	-2.774	2.693
5	-6.147	-3.074	3.074	-5.413	-2.774	2.638
6	-6.120	-3.074	3.046	-5.386	-2.774	2.611

Posteriormente, el *HOMO-LUMO* gap para cada oligómero se grafica contra el inverso del número de unidades repetitivas para el oligómero (Fig. 5.14). Esto es con el fin de verificar la validez de la regla empírica basada en el inverso del número de unidades repetitivas.

En la figura 5.13 podemos observar una reducción en los valores del *HOMO-LUMO* gap (Distancias entre HOMO y LUMO), al incrementar N. El cambio es más evidente en los valores de energía de los orbitales HOMO, mientras que los orbitales LUMO, varían poco.

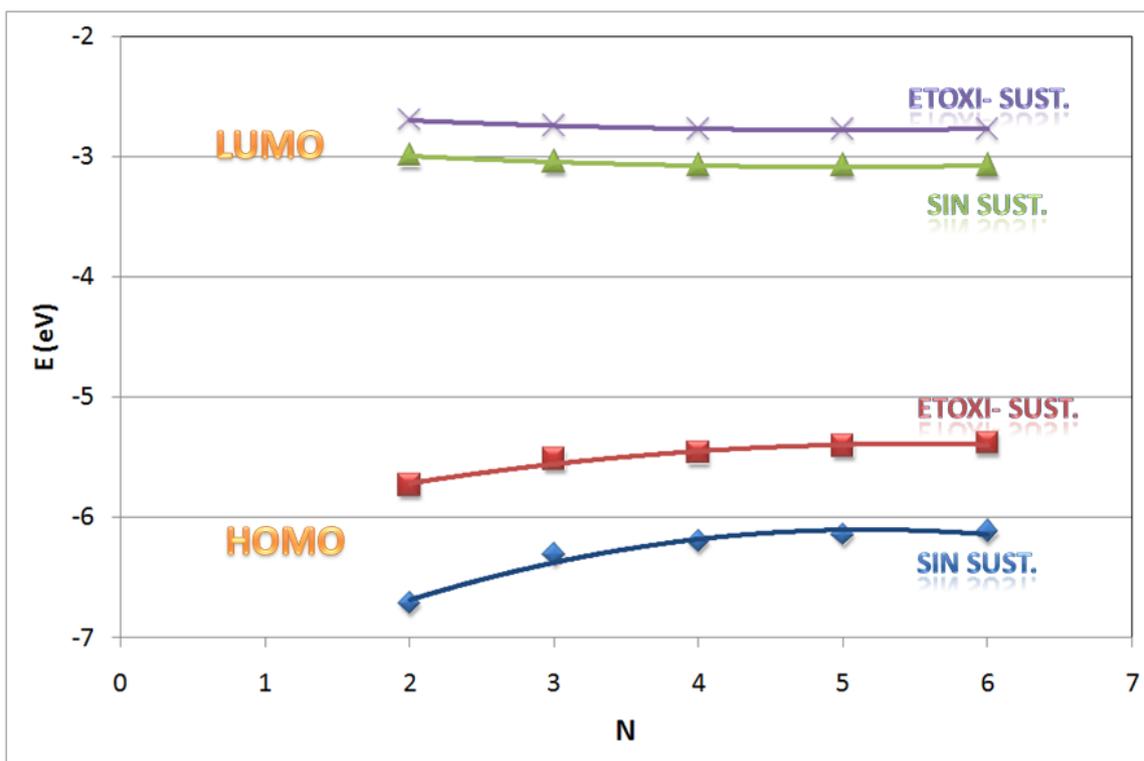


Figura 5.13. Valores HOMO-LUMO para oligómeros PTP (sin-sust) y E-PTP (Etoxi-sust)

El conjunto de orbitales, tanto el HOMO como el LUMO de la familia E-PTP, tienen valores de energía absoluta menores que los correspondientes a los oligómeros no sustituidos. Como se puede observar, la presencia de los sustituyentes tipo etoxi genera un desplazamiento hacia una menor energía absoluta, de los eigenvalores de los orbitales frontera con respecto a los oligómeros no sustituidos, esto significa un corrimiento hacia el rojo.

El hecho de tener un *HOMO-LUMO* gap más reducido en el caso del polímero sustituido representa una menor energía requerida para que ocurra una transferencia electrónica. Aunque los estados excitados pueden ocurrir como una combinación de transferencias electrónicas desde otros estados inferiores al HOMO y esto se da de manera probabilística. Desde el punto de vista óptico, la disminución del *HOMO-LUMO* gap también representa un desplazamiento hacia el rojo en cuanto a la longitud de onda de absorción esperada.

La Fig. 5.14 muestra como hay un comportamiento lineal entre el inverso del tamaño del oligómero y el *HOMO-LUMO* gap, corroborando la regla

semiempírica. Cuando se extrapolan estos valores hacia el infinito, encontramos valores de gap de 2.81 eV para el polímero no sustituido (PTP) y 2.44 eV para el polímero sustituido (E-PTP).

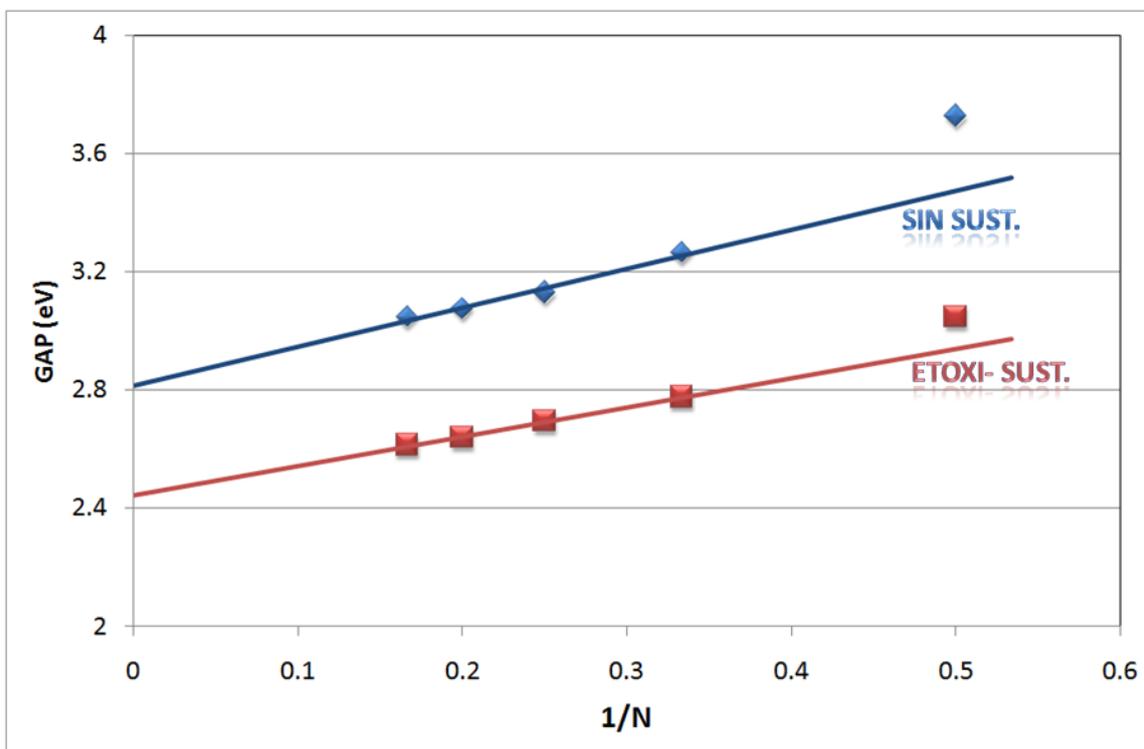


Figura 5.14. Valores *HOMO-LUMO* gap para oligómeros de condensación aldólica

5.2.3 Distancias de enlace

Como ya se mencionó anteriormente, las distancias de enlace nos dan una idea del tipo de interacción por cada par de átomos. A continuación se muestran las distancias promedio, por tipo de enlace, para los oligómeros bajo estudio. Los enlaces a considerar son los sencillos y dobles que están ubicados a lo largo de la cadena principal. No se toman en cuenta los enlaces ubicados dentro del anillo bencénico. Las distancias se miden a partir de las coordenadas obtenidas durante la optimización por medio del programa GaussView [3]

Las figuras 5.15 y 5.16 muestran los cambios de las longitudes de los enlaces dobles y sencillos en las oligómeros PTP y E-PTP. Se observa que conforme el número de unidades repetitivas aumenta, la distancia asociada al doble enlace

se incrementa, al mismo tiempo la longitud del enlace sencillo se reduce más pronunciadamente que el incremento en la longitud del doble enlace..

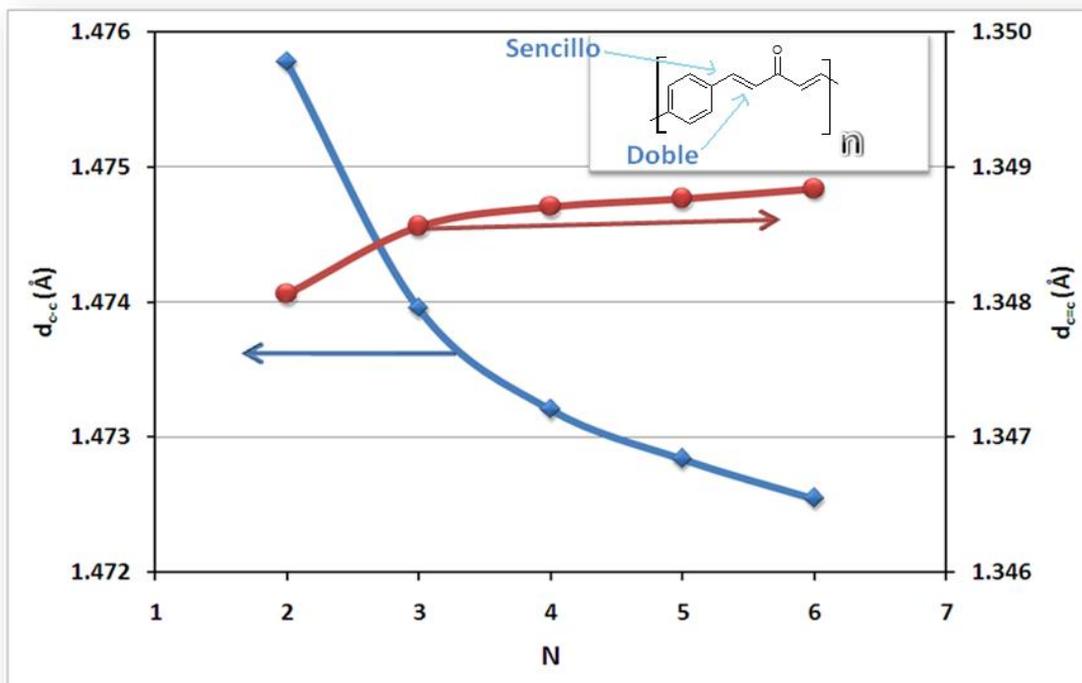


Figura 5.15. Distancias de enlace (Å) para los oligómeros PTP

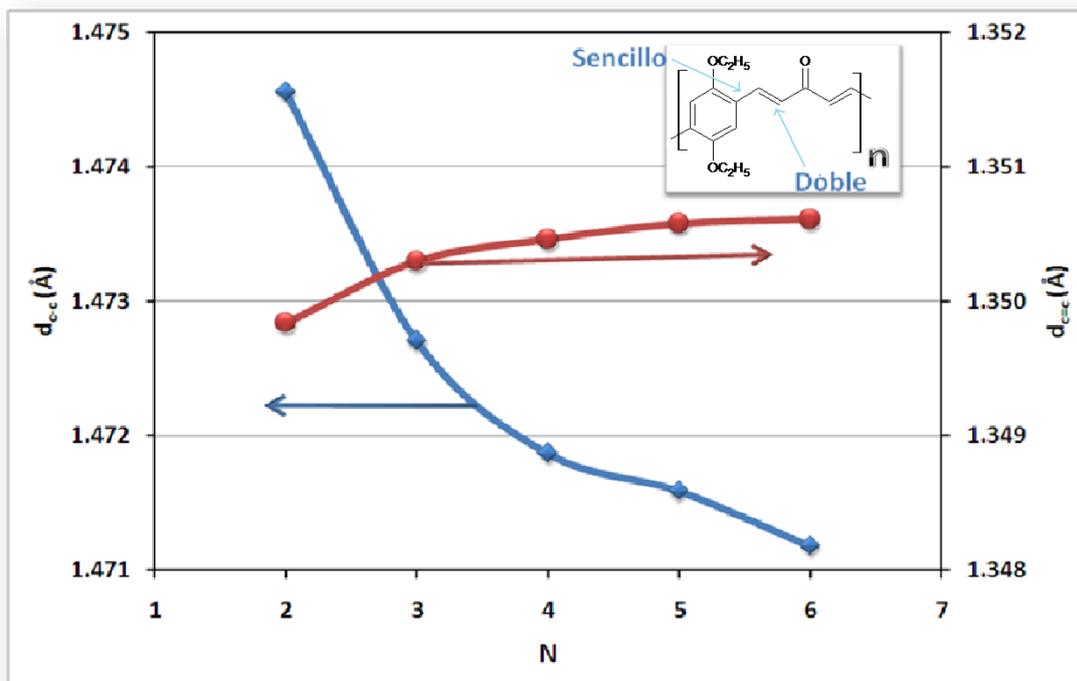


Figura 5.16. Distancias de enlace (Å) para los oligómeros E-PTP

Si comparamos las distancias de los enlaces entre los oligómeros PTP y E-PTP encontramos que las distancias de los enlaces sencillos son menores para los

oligómeros E-PTP que para los no sustituidos y en el caso de los enlaces dobles ocurre al contrario. Sin embargo estos cambios no son considerables al grado que la longitud del enlace sencillo no es cercana a la de un enlace aromático, por lo que no esperaríamos características de aromaticidad en esta clase de compuestos.

5.2.4 Frecuencias vibracionales

Considerando que al incrementar el tamaño de las moléculas, los cálculos de energías vibracionales resultan costosas en cuanto a tiempo de cómputo, y que debido a la similitud de grupos funcionales para cada familia (PTP y E-PTP) las frecuencias vibracionales serían, en su mayoría, las mismas se calcularon los espectros vibracionales solo para los dos primeros oligómeros optimizados (N = 2 y 3) de cada familia de oligómeros. Estos cálculos, además de identificar frecuencias activas en el infrarrojo, permiten catalogar los estados de mínima energía como reales, esto cuando las frecuencias encontradas no presentan magnitudes negativas.

En las tablas 5.11 y 5.12, se reportan las principales frecuencias vibracionales para los oligómeros PTP y E-PTP respectivamente. Las principales vibraciones corresponden a un aromático con grupo carbonilo α - β insaturado, es decir con las frecuencias típicas corridas a menores números de onda por efecto de la resonancia [5].

Tabla 5.11 Algunas Frecuencias vibracionales expresadas en números de onda (cm^{-1}), para oligómeros PTP

Grupo químico	N	
	2	3
Estiramiento C=O (aldehído)	1798.19-1799.01	1797.95-1798.16*
Estiramiento C=O (cetona)	1754.25	1752.21-1752.56
Estiramiento C=C trans	1682.38	1677.96-1684.69
Estiramiento C=C aromático	1613.84-1665.25	1600.72-1667.29
Torsión anillo bencénico	16.63*	13.48

*Frecuencia no activa en IR, solo en Raman

Tabla 5.12 Algunas frecuencias vibracionales expresadas en números de onda (cm^{-1}), para oligómeros E-PTP

Grupo químico	N	
	2	3
Estiramiento C=O (aldehído)	1775.46, 1776.13	1774.95
Estiramiento C=O (cetona)	1749.34	1747.32
Estiramiento C=C trans	1669.78	1665.196
Estiramiento C=C aromático	1607.59	1607.99
Torsión anillo bencénico	-4.1961	3.04

La figura 5.17 muestra un espectro vibracional calculado para el E-PTP con $N = 3$. Aquí se puede observar las señales relativas a estiramientos C-H de alcanos y aromáticos en la región por arriba de los 3000 cm^{-1} , así como de estiramiento de enlaces π carbono-carbono y carbonilo en la región de entre 1600 y 1800 cm^{-1} .

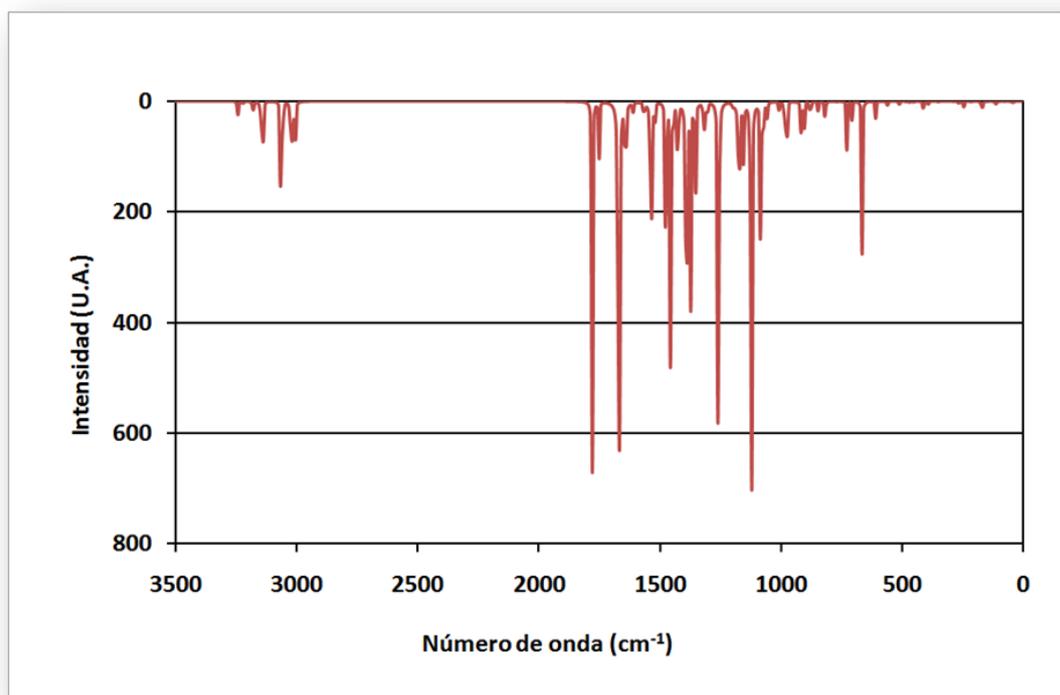


Figura 5.17 Espectro vibracional calculado para el trímero sustituido [16]

Como se puede observar para el trímero E-PTP, no se encontraron frecuencias negativas, (ver tabla 5.2) por lo que este estado configuracional corresponde a un mínimo energético de la molécula, también a 1774.95 cm^{-1} se presenta la

frecuencia correspondiente a el estiramiento de los enlaces C=O para los carbonilos localizados en los extremos de la cadena (aldehídos) y a 1747.32 cm^{-1} se pueden observar los estiramientos correspondientes para los grupos carbonilos localizados a lo largo de la cadena principal (cetonas). Esta última vibración es de resaltar pues experimentalmente resulta en una banda intensa de infrarrojo. La frecuencia de menor energía corresponde a la rotación asimétrica de los bencenos con respecto al plano de la molécula y ocurre a los 3.04 cm^{-1} .

Por su parte, el dímero E-PTP, a diferencia del trímero, presenta frecuencias negativas, lo que significa que el mínimo de energía obtenido para el dímero no corresponde a un mínimo local sino probablemente a un estado de transición. Como en el caso del dímero, dicha frecuencia corresponde a la rotación asimétrica de los anillos bencénicos fuera del plano. Esta diferencia entre dímero y trímero puede deberse al hecho de que ambas moléculas difieren en el tipo de simetría y además significa, que el estado planar de la molécula no es un mínimo de energía. Esta información es importante porque significa que pueden existir varios estados basales con diversos ángulos de torsión, lo que da lugar a un ensanchamiento de las bandas correspondientes de excitación [6].

5.2.5 Orbitales moleculares

Los orbitales moleculares representan la distribución espacial de la función de onda correspondiente a cada eigenvalor. Algunos orbitales además del LUMO y del HOMO, tales como HOMO-1 y HOMO-2, son importantes pues las transiciones electrónicas no ocurren solamente del HOMO al LUMO sino que pueden ocurrir desde orbitales moleculares inferiores al HOMO. En las figuras 5.18 y 5.19 se muestran las isosuperficies de algunos orbitales frontera correspondientes a estas familia de oligómeros.

A partir de estas isosuperficies podemos observar que el HOMO no se encuentra totalmente deslocalizado a lo largo de la cadena principal como ocurre para otros polímeros conjugados [1] y además la densidad electrónica para dicho orbital disminuye conforme nos alejamos del centro de la molécula.

El oxígeno de los carbonilos, no contribuye fuertemente a la densidad electrónica del HOMO, pero sí en orbitales inferiores como el HOMO-1 y el HOMO-2, además del LUMO. En el caso de los oxígenos de los grupos sustituyentes etoxi en los oligómeros sustituidos, estos participan fuertemente en la definición del HOMO, pero no lo hacen en la definición del LUMO y en orbitales como el HOMO-1 y HOMO-2. Esto sugiere que los oxígenos de los carbonilos aportan sus electrones al LUMO, mientras que los oxígenos de los grupos etoxi participan con sus respectivos electrones en el HOMO de los oligómeros sustituidos. Por lo tanto podemos considerar que el grupo etoxi es un grupo donador de electrones y el carbonilo es un grupo aceptor de electrones en este tipo de sistemas. En una transición electrónica tipo HOMO-LUMO, una transferencia de carga ocurre en dirección desde el grupo etoxi hacia el grupo carbonilo. Sin embargo un cálculo de cargas parciales sería de mucha ayuda en la interpretación de este comportamiento.

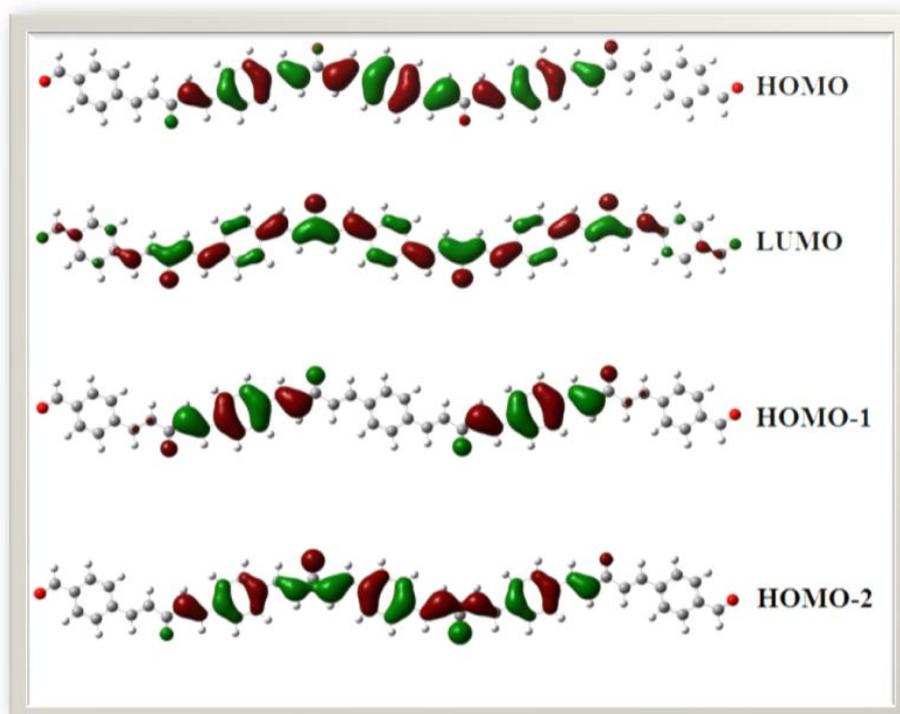


Figura 5.18 Isosuperficies de orbitales moleculares de oligómeros PTP con N = 5). (Isovalor = 0.02).

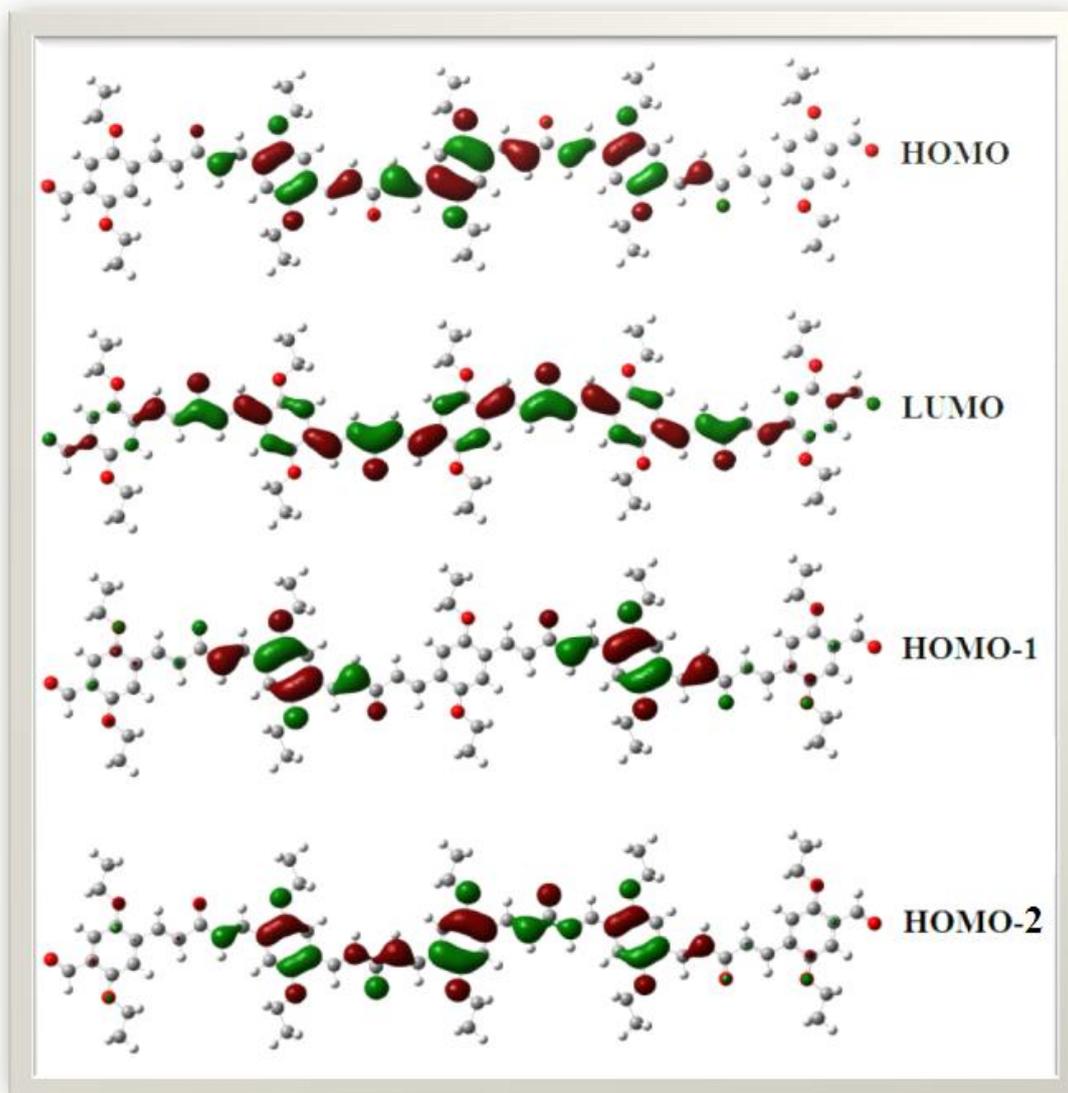


Figura 5.19 Isosuperficies de orbitales moleculares de oligómeros E-PTP con $N = 5$. (Isovalor = 0.02).

5.2.6 Primer estado excitado

Después de las optimizaciones de las familias de oligómeros, se procedió a calcular las energías de excitación para cada oligómero. Se utilizaron dos métodos, el de ZINDO y TDDFT. Se efectuó el cálculo de hasta 10 estados excitados en el caso de ZINDO y hasta 10 estados excitados en el caso de TDDFT, haciendo uso de las restricciones de simetría utilizadas previamente.

En el caso del método ZINDO, el programa usa por defecto funciones base tipo STO-3G. Se consideraron solo las excitaciones de tipo singulete. En el caso de la metodología por TDDFT se utilizaron funciones base tipo 6-31G(d) con el

funcional híbrido tipo B3LYP. En ambos casos se utilizaron las posiciones atómicas en coordenadas cartesianas generadas durante la optimización por DFT, cuyo funcional y funciones base fueron las mismas que para el cálculo de las excitaciones por TDDFT, esto es: B3LYP/6-31G(d). Una vez que se conocieron en su totalidad las energías de excitación para los oligómeros, dichos valores se extrapolaron con respecto al inverso del número de unidades repetitivas en el infinito, el cual es un empirismo conocido.

En las tablas 5.13 y 5.14 se muestran las energías de excitación correspondientes al primer estado excitado y que corresponden a frecuencias de oscilador con valores no negativos. Posteriormente se hacen convoluciones de dichos valores usando funciones gaussianas, para los valores obtenidos por TDDFT mostrándolos así como espectros de absorción (Figuras. 5.20 y 5.21).

Se incluye en las tablas la magnitud del energía de excitación tanto en eV como en longitud de onda (calculada a partir de la relación de Plank: $E=hc/\lambda$, donde c es la velocidad de la luz y h la constante de Plank) y la fuerza del oscilador de las excitaciones..

Tabla 5.13 Primeros estados de excitación en oligómeros PTP

N	ZINDO				TDDFT			
	E (eV)	λ (nm)	ν_c	Excitación	E (eV)	λ (nm)	ν_c	Excitación
2	3.720	333.29	1.942	B2	3.361	368.83	1.213	B2
3	3.413	363.22	2.767	BU	2.933	422.63	2.028	BU
4	3.312	374.29	3.840	B2	2.777	446.45	2.820	B2
5	3.264	379.82	4.935	BU	2.707	458.08	3.708	BU
6	3.235	383.31	6.022	B2	2.666	464.97	4.641	B2

La nomenclatura de las excitaciones de los primeros estados excitados va cambiando (B2 o BU), conforme va cambiando la simetría de C_{2h} a C_{2v} , lo cual coincide con los cambios de un número impar a par de unidades repetitivas. Como se podrá observar independientemente de los cambios en simetría, la tendencia entre oligómeros de diferente tamaño es siempre la misma, por lo que los resultados pueden considerarse confiables.

Tabla 5.14 Primeros estados de excitaciones en oligómeros E-PTP

N	ZINDO				TDDFT			
	E (eV)	λ (nm)	ν_c	Excitación	E (eV)	λ (nm)	ν_c	Excitación
2	3.390	365.75	1.436	B2	2.679	462.78	0.629	B2
3	3.173	390.78	2.384	BU	2.447	506.68	1.382	BU
4	3.090	401.25	3.392	B2	2.338	530.31	2.092	B2
5	3.049	406.63	4.391	BU	2.284	542.91	2.803	BU
6	3.023	410.13	5.381	B2	2.252	550.55	3.543	B2

Los valores de longitud de onda obtenidos por TDDFT son mayores que los obtenidos por ZINDO y además, los valores obtenidos por ZINDO son más cercanos a los obtenidos experimentalmente [2]. Es sabido que TDDFT subestima el gap, de ahí que se obtengan valores de energía más pequeños. Sin embargo el cómputo por TDDFT nos predice una serie de otras transiciones a menores longitudes de onda, que no muestra ZINDO y que además son observables experimentalmente.

En la figura 5.20 se puede ver que las transiciones a menor longitud de onda disminuyen de intensidad conforme aumenta el tamaño de los oligómeros, razón por la cual ya no es necesario considerar un mayor número de estados excitados a calcular, lo cual es de mucha ayuda considerando el número de átomos involucrados en un oligómero de gran tamaño.

Tal como ocurre experimentalmente [2] se observa un desplazamiento en la longitud de onda de absorción de la familia de oligómeros sustituidos (E-PTP), con respecto a la familia de oligómeros PTP. Aunque esta aproximación no considera la existencia de estados de transición en lugar de mínimos locales al momento de la optimización con restricciones de simetría [6], no se observan efectos marcados por la alternancia de simetría entre el número creciente y la paridad de unidades repetitivas para ambas familias de oligómeros,

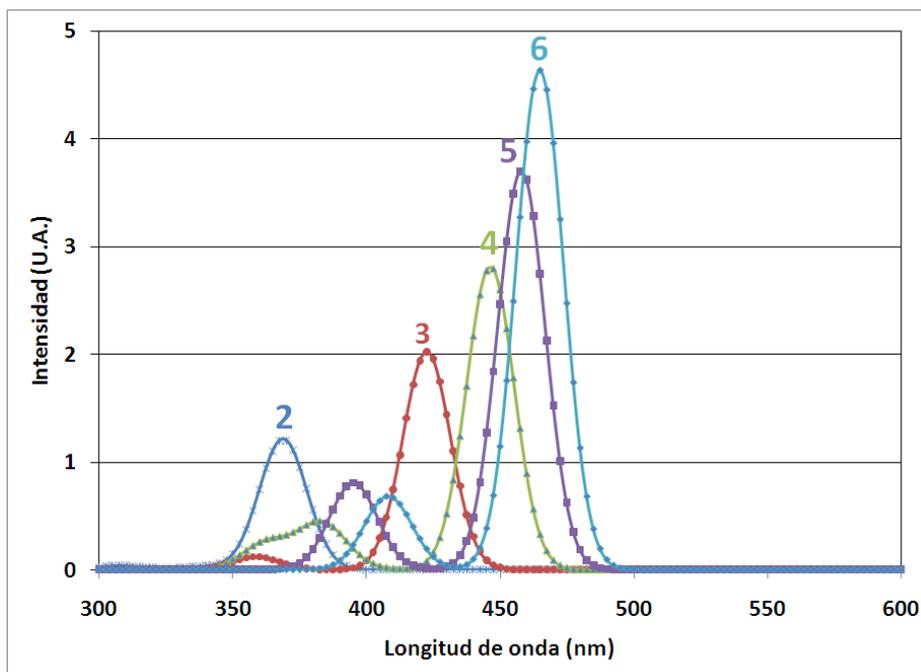


Figura 5.20 Espectros de absorción esperados, considerando los primeros estados excitados, para los oligómeros no sustituidos (POB). En cada curva se indica N.

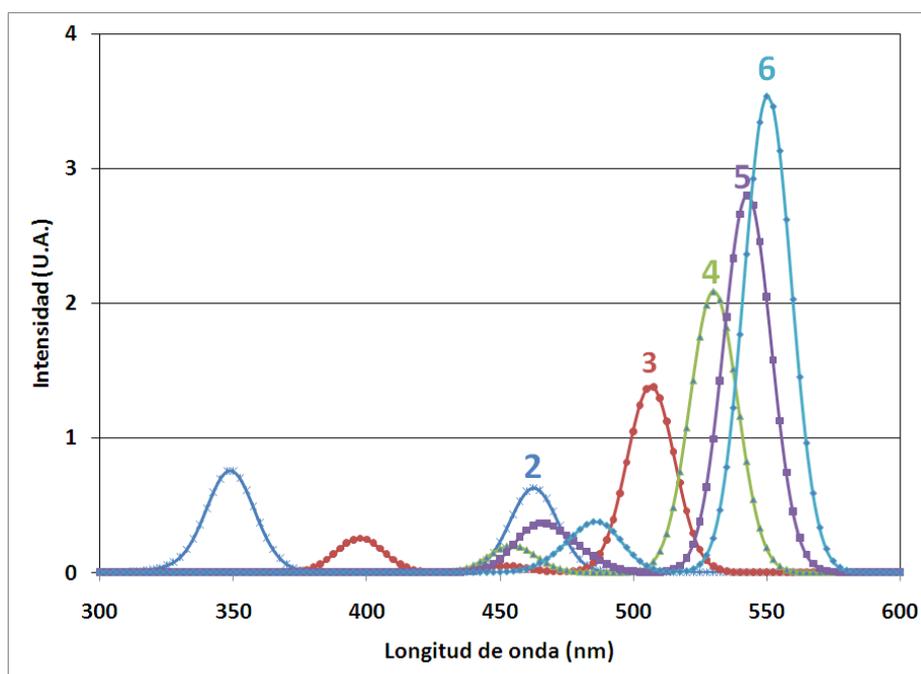


Figura 5.21 Espectros de absorción esperados considerando los primeros estados excitados, para los oligómeros sustituidos con grupos etoxi (PEOB).

El papel que juegan los carbonilos en la cadena principal es el de un grupo electrón-atractor y el grupo etoxi es un grupo electrón donador, como se puede ver en las superficies de los orbitales moleculares. Esto es también sugerido por el cambio en la densidad electrónica del carbonilo cuando se comparan los

orbitales HOMO y LUMO, aunque también es importante el tipo de cargas parciales que se presentan en cada átomo y que pueden estimarse por diferentes métodos [7]. Por otro lado, como ya se comenta en el análisis de la figura 5.13, las diferencias energéticas entre los orbitales de ambos polímeros (PTP y E-PTP) hace suponer que una mezcla de estos materiales en dispositivos optoelectrónicos podría ser una opción para disminuir las barreras a la transferencia de carga, similar a cuando se han hecho con mezclas de polímeros de la familia del PPV, con un mismo fin.

5.2.7 Referencias bibliográficas

[1] Sun M., Kjellberg P., Beenken W. J. D., Pullerits T., "Comparison of the electronic structure of PPV and its derivative DIOXA-PPV". *Chem. Phys.* 327 474, **2006**.

[2] a) Cabriales R.C; González V.A., Moggio I, Arias E. "Nuevo material orgánico luminiscente para dispositivos optoelectrónicos", *Ingenierías V7(24)*, 6, **2004**.

b) González V.A., Cabriales R.C. "Condensación aldólica como vía para la obtención de polímeros y oligómeros con alto grado de conjugación con aplicaciones en la electrónica y fotónica". Patente Mexicana en trámite No. NL/A/2004/000170, **2005**.

[3] a) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A, et.al. "Gaussian 03 rev C.02", Gaussian Inc. Wallingford CT, **2004**.

b) Zhurko G. A., "Chemcraft", www.chemcraftprog.com d) Dewar M.J.S., Zois E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. "Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model", *J. Am. Chem. Soc.* 107 (13) 3898, **1985**.

[4] Lee C., Yang W., Parr R. G., "Development of the colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". *Phys. Rev. B* 37, 785, **1988**.

[5] Arias E. "Synthèse d'Oligomères et de Polymères Amphiphiles Conjugués; élaboration en couches de Langmuir-Blodgett et étude de leurs propriétés photo-électroniques", Tesis Doctorado, Universidad Luis Pasteur (Francia), **2000**.

[6] Yu J.-S. K., Chen W. C., C. H. Yu "Time Dependent Density Functional Study of electroluminiscent polymers". *J. Phys. Chem. A*, 107, 4268, **2003**.

[7] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt and K. M. Langner. "Gausssum 0.9" *J. Comp. Chem.*, 29, 839, **2008**. <http://gausssum.sourceforge.net>

[8] a) Runge E., Gross E. K. U., "Density Functional Theory for Time-Dependent Systems". *Phys. Rev. Lett.* 52, 997, **1984**.

b) Tao J., Vignale G., Tokatly I.V., "Time-dependent density functional theory: Derivation of gradient-corrected dynamical exchange-correlational potentials", *Phys. Rev. B* 75, 035116, **2007**.

6 CONCLUSIONES

Fue posible modelar mediante la Teoría del funcional de la densidad, las características estructurales y energías de excitación de dos familias de oligómeros con hasta 6 unidades repetitivas, esto es: 1) poli-(*p*-fenilenoetnileno) (PPE) sin y con sustituyentes etoxi (E-PPE) y metil ester (M-PPE) y b) poli-[4-(3-oxo-1-butenil)-benzaldehído] (PTP) sin y con sustituyentes etoxi (E-PTP).

Las energías de HOMO, LUMO y excitación en ambas familias son subestimadas mediante los cálculos basados en TDDFT en relación a los resultados el método ZINDO.

El efecto de los sustituyentes en ambas familias de oligómeros coincide con los respectivos efectos inductivos positivo y negativo. El HOMO-LUMO *gap* decrece con la longitud de la cadena. Los sustituyentes, tienen un efecto mayor en el desplazamiento de los orbitales moleculares. En este caso ocurre un efecto mayor el del metil ester que el del grupo etoxi.

Es posible esperar que las bajas magnitudes energéticas del HOMO-LUMO *gap* en los oligómeros etoxi le darán mayor afinidad con electrodos que tengan bajos niveles de Fermi (como el calcio), mientras que los sustituidos con metil ester con metales tales como el aluminio.

El efecto del grado de polimerización coincide con la regla semiempírica de que el *HOMO-LUMO* *gap* disminuye en forma inversamente proporcional al número de unidades repetitivas. Y esto se justifica por el incremento en la longitud de la deslocalización electrónica observada en ambas familias de oligómeros.

En los oligómeros PPE, E-PPE y M-PPE se observa una tendencia a la equiparación del enlace, (disminución en la distancia del enlace sencillo C-C), conforme aumenta el número de unidades repetitivas, lo cual se puede

considerar como un efecto de aromaticidad, fenómeno que es menos acentuado en los oligómeros PTP y E-PTP.

Además de reducir los tiempos de cómputo, las restricciones de simetría impuestas a los modelos moleculares permitieron determinar que en los oligómeros sustituidos las moléculas dejan de ser planares y que la torsión respecto al plano incrementa con el número de unidades repetitivas.

La concordancia de las frecuencias vibracionales con las reportadas experimentalmente para los grupos funcionales que componen las estructuras moleculares estudiadas, además de las conclusiones arriba mencionadas, nos muestra que el modelado de las moléculas es satisfactorio.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 2.1 Algunos grupos puntuales más comunes	17
Tabla 4.1 Datos de entrada para el software Gaussian	49
Tabla 5.1. Eigenvalores para la familia de oligómeros tipo PPE no sustituidos	55
Tabla 5.2. Eigenvalores para la familia de oligómeros tipo E-PPE	55
Tabla 5.3. Eigenvalores para familia de oligómeros tipo M-PPE	56
Tabla 5.4. Frecuencias vibracionales expresadas en número de onda (cm^{-1}), para oligómeros tipo PPE.	62
Tabla 5.5. Algunas Frecuencias vibracionales expresadas en números de onda (cm^{-1}), para oligómeros tipo E-PPE	62
Tabla 5.6. Algunas Frecuencias vibracionales expresadas en números de onda (cm^{-1}), para oligómeros tipo M-PPE.	63
Tabla 5.7 Excitaciones electrónicas en oligómeros tipo PPE no sustituidos	69
Tabla 5.8 Excitaciones electrónicas en oligómeros tipo E-PPE	69
Tabla 5.9 Excitaciones electrónicas en oligómeros tipo M-PPE	70
Tabla 5.10 Eigenvalores de energía en eV para oligómeros tipo tereftaldehído (PTP y E-PTP)	77
Tabla 5.11 Algunas Frecuencias vibracionales expresadas en números de onda (cm^{-1}), para oligómeros PTP	81
Tabla 5.12 Algunas frecuencias vibracionales expresadas en números de onda (cm^{-1}), para oligómeros E-PTP	82
Tabla 5.13 Primeros estados de excitación en oligómeros PTP	86
Tabla 5.14 Primeros estados de excitaciones en oligómeros E-PTP	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 2.1. Estructura química del poli-(<i>p</i> -fenilenoetinileno), "PPE".	35
Figura 2.2 Polímero de condensación aldólica. (poli-[4-(3-oxo-1-butenil)-benzaldehído]), "PTP".	37
Figura 4.1 Estructura de la unidad repetitiva y de los oligómeros PPE utilizados en este trabajo y que se identificarán como: dímero (N = 2), trímero (N = 3), tetrámero (N = 4), pentámero (N = 5) y hexámero (N = 6)	45
Figura 4.2 Estructura de la unidad repetitiva y de los oligómeros PTP utilizados en este trabajo y que se identificarán como: dímero (N = 2), trímero (N = 3), tetrámero (N = 4), pentámero (N = 5) y hexámero (N = 6)	45
Figura 4.3 Estructuras de los oligómeros sustituidos del PPE. a) poli-(2,5-bis(etoxi)fenilenoetinileno), "E-PPE" y b) poli-(2,5-metil(benzoato)etinileno "M-PPE"	46
Figura 4.4 Estructuras de los oligómeros sustituidos del E-PTP	46
Fig. 4.5 Representación gráfica del difenil-acetileno cada una mostrando un ángulo tetrahédrico de a) 0° y b) 90°.	47
Figura 5.1. Comparación entre eigenvalores para familia de oligómeros tipo PPE	57
Figura 5.2. Comparación entre valores <i>HOMO-LUMO gap</i> para familia de oligómeros tipo PPE	58
Figura 5.3. Distancias de enlace (Å) para los enlaces sencillos (d_{C-C}) y triples ($d_{C\equiv C}$), en los oligómeros PPE	60
Figura 5.4. Distancias de enlace (Å) para los enlaces sencillos (d_{C-C}) y triples ($d_{C\equiv C}$), en los oligómeros E-PPE	60
Figura 5.5. Distancias de enlace (Å) para los enlaces sencillos (d_{C-C}) y triples ($d_{C\equiv C}$), en los oligómeros M-PPE	61
Figura 5.6. Orbitales moleculares para oligómeros tipo PPE	65
Figura 5.7. Orbitales moleculares para oligómeros tipo E-PPE	65
Figura 5.8 Orbitales moleculares para oligómeros tipo M-PPE	66
Figura 5.9 Primeros estados de excitación para oligómeros E-PPE calculada por TDDFT y convolucionada con funciones gaussianas	71
Figura 5.10 Primeros estados de excitación para oligómeros PPE calculada por TDDFT y convolucionada con funciones gaussianas	71
Figura 5.11 Primeros estados de excitación para oligómeros M-PPE calculada por TDDFT y convolucionada con funciones gaussianas	72
Figura 5.12 Efecto del grado de conjugación sobre la energía de excitación, calculada mediante TDDFT, de los oligómeros PPE, E-PPE y M-PPE	73
Figura 5.13. Valores HOMO-LUMO para oligómeros PTP (sin-sust) y E-PTP (Etoxi-sust)	78
Figura 5.14. Valores HOMO-LUMO <i>gap</i> para oligómeros de condensación aldólica	79
Figura 5.15. Distancias de enlace (Å) para los oligómeros PTP	80
Figura 5.16. Distancias de enlace (Å) para los oligómeros E-PTP	80

Figura 5.17 Espectro vibracional calculado para el trímero sustituido	82
Figura 5.18 Isosuperficies de orbitales moleculares de oligómeros PTP con N = 5). (Isovalor = 0.02).	84
Figura 5.19 Isosuperficies de orbitales moleculares de oligómeros E-PTP con N = 5. (Isovalor = 0.02).	85
Figura 5.20 Espectros de U.V.-Vis esperados, considerando los primeros estados excitados, para los oligómeros no sustituidos (POB). En cada curva se indica N.	88
Figura 5.21 Espectros de U.V.-Vis esperados considerando los primeros estados excitados, para los oligómeros sustituidos con grupos etoxi (PEOB)	88

APENDICE A

Algunos datos experimentales y nomenclatura asociada

1. Datos experimentales asociados a esta Tesis

En el caso de los oligómeros tipo PPE se cuenta con los siguientes datos experimentales obtenidos de otros trabajos o publicaciones, ya sea por voltametría cíclica o espectrofotometría:

Tabla 1 Comparación entre valores teóricos y experimentales para oligómeros tipo E-PPE [1]

Unid.	HOMO exp (eV)	LUMO exp (eV)	Eg (eV) Voltametría	Eg (eV) óptico	Eg (eV) ZINDO	Eg (eV) TDDFT
2					3.557	3.553
3	-6.02	-2.65	3.37	2.91	3.204	2.980
4					3.039	2.667
5	-5.94	-2.75	3.19	2.65		
6					2.899	2.365
7	-5.94	-2.75	3.11	2.53		
Polimero extrapolación	-5.85	-2.83	3.02	2.47		
					2.546	1.767

En el caso de polímeros u oligómeros tipo M-PPE o los no sustituidos, la información experimental disponible es menor dado que por un lado la solubilidad en el caso de los PPE no sustituidos es baja y por otro lado los M-PPE experimentales tienen otro tipo de átomos al principio y al final de la cadena (halógenos como el Br o I) [2], los cuales dificultan la interpretación de los datos e incluso la simulación debido al gran número de electrones que involucran dichos átomos. En el caso de las moléculas derivadas de condensación aldólica se dispone de poca de información experimental para los oligómeros [3].

2. Nivel de Fermi del aluminio vs LUMO PPE

El aluminio tiene un nivel de Fermi de 4.3 eV y es de los cátodos más utilizados en la elaboración de diodos electroluminiscentes, a comparación del calcio, el cual tiene un valor de 2.9 eV. El cátodo inyecta electrones al LUMO de las moléculas. Mientras menor sea la diferencia energética entre el LUMO y el

nivel de Fermi menor será la barrera energética a la transferencia de carga. Por ejemplo En el caso del PPE está reportado un valor de 2.5 eV para el LUMO, mientras para el PPV está reportado un valor de 2.8 eV. Sin embargo para algunos PPE's sustituidos el valor de LUMO es mayor, lo cual depende también del tipo de sustituyente [6].

3. Frecuencias vibracionales

Como se menciona en la sección 2.4, la matriz hessiana se forma a partir de las constantes de fuerza de un sistema, las cuales no son más que las segundas derivadas de la energía con respecto a la posición. Para el cálculo de las frecuencias vibracionales se busca la diagonalización de dicha matriz hessiana, donde cada eigenvalor obtenido es proporcional al cuadrado de las frecuencias vibracionales y los eigenvectores corresponden al vector de orientación de un conjunto de átomos. Por esta razón, cuando llegamos a encontrar frecuencias negativas después un cálculo, esto representa, eigenvalores imaginarios, además que significa que el estado electrónico no corresponde a un mínimo energético.

Cuando una molécula no está en un mínimo energético, las frecuencias negativas pueden representar estados de transición o simplemente estados de mayor energía, cuyo vector de orientación nos da una idea de la dirección de transición a un estado estable. Se ha considerado generalmente que en las moléculas conjugadas la emisión ocurre generalmente desde el estado planar [4], es por eso la importancia de conocer las frecuencias asociadas a dicho estado. Esto se presenta de manera similar en el caso del fluoreno [5]

4. Grupos de simetría.

Las operaciones de simetría pueden ser: a) rotación en torno a un eje (puede ser un eje cartesiano), b) inversión en torno a un centro de simetría, c) reflexión a través de un plano de simetría, d) rotación en torno a un eje seguida por una reflexión en un plano y e) operación de identidad.

Una molécula que se rota con respecto a un eje, genera una nueva configuración. En caso de que dicha configuración sea igual a la original, dicho eje se designa como c_p , donde $p=360/n$. La operación identidad se representa

como E. El plano de simetría se representa como σ . Generalmente se designa σ_v al plano de la molécula y como σ_h al plano perpendicular a la misma molécula.

Algunos grupos puntuales más comunes

Grupo puntual	Elementos de simetría, además de E
C_1	Ninguno
C_2	C_2
C_{2v}	$C_2, 2\sigma_v$
C_{3v}	$C_3, 3\sigma_v$
C_∞	$C_\infty, \infty\sigma_v$
C_{2h}	C_2, σ_h, i
D_{2h}	$C_2, 2C_2, 3\sigma, i$

5. Eigenvalor

Matemáticamente un eigenvalor o valor propio es aquel escalar que hace a un vector múltiplo de si mismo cuando se le está aplicando un operador. El operador puede definirse por ejemplo mediante una matriz. En el caso de la ecuación de Schrödinger, la función de onda corresponde al vector propio E, que representa la energía.

6. Operador Densidad

Es un operador lineal que codifica las propiedades estadísticas de un sistema de manera general. Un sistema que se define como un estado mezcla, no se describe con un único vector de estado, sino que se define mediante un operador.

Referencias Bibliográficas

[1] Barrientos H. “Nuevos oligómeros y polímeros tipo 2-5 Bisalcoxi(arilen)etilenos para aplicaciones en optoelectrónica un estudio desde la caracterización fisicoquímica hasta la elaboración de diodos electroluminiscentes” Tesis Doctorado CIQA **2005**.

[2] Arias E. “Synthèse d'Oligomères et de Polymères Amphiphiles Conjugués; élaboration en couches de Langmuir-Blodgett et étude de leurs propriétés

photo-électroniques”, Tesis Doctorado, Universidad Luis Pasteur (Francia), **2000**.

[3] Cabriales R.C. “Luminiscencia en polímeros semiconductores” *Ingenierias*, UANL, Vol. VII No. 23, **2004**.

[4] James P. V., Sudeep P.K., Suresh C. H., George Thomas K. “Photophysical and Theoretical Investigations of oligo(p-phenyleneethynylene)s: Effect of Alkoxy Substitution and Alkyne-Aryl Bond Rotations” *J. Phys. Chem. A*, 110, 4329, **2006**.

[5] Skoog D. A., West D. M., Holler F. J. “Fundamentos de Química Analítica” 7th ed. Saunders Golden sunburst series **1996**

[6] García V. “Efecto de los sustituyentes laterales en las propiedades fisicoquímicas de polibenzoatoetilenos” Tesis maestría FIME-UANL **2006**

APENDICE B

A Continuación se muestran las coordenadas de las estructuras optimizadas y posteriormente información adicional respecto a los estados excitados.

Listados de coordenadas de geometrías optimizadas

Dimero PE no sustituido simetría D_{2h}

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	1.208471	4.142720
2	6	0	0.000000	1.213328	2.750693
3	6	0	0.000000	0.000000	2.033193
4	6	0	0.000000	-1.213328	2.750693
5	6	0	0.000000	-1.208471	4.142720
6	6	0	0.000000	0.000000	4.843974
7	1	0	0.000000	2.151341	4.683051
8	1	0	0.000000	2.150705	2.202938
9	1	0	0.000000	-2.150705	2.202938
10	1	0	0.000000	-2.151341	4.683051
11	1	0	0.000000	0.000000	5.930526
12	6	0	0.000000	0.000000	0.608233
13	6	0	0.000000	0.000000	-0.608233
14	6	0	0.000000	0.000000	-2.033193
15	6	0	0.000000	1.213328	-2.750693
16	6	0	0.000000	-1.213328	-2.750693
17	6	0	0.000000	1.208471	-4.142720
18	1	0	0.000000	2.150705	-2.202938
19	6	0	0.000000	-1.208471	-4.142720
20	1	0	0.000000	-2.150705	-2.202938
21	6	0	0.000000	0.000000	-4.843974
22	1	0	0.000000	2.151341	-4.683051
23	1	0	0.000000	-2.151341	-4.683051
24	1	0	0.000000	0.000000	-5.930526

Trimero PE no sustituido simetría D_{2h}

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	1.212342	0.693359
2	6	0	0.000000	1.212342	-0.693359
3	6	0	0.000000	0.000000	-1.415334
4	6	0	0.000000	-1.212342	-0.693359
5	6	0	0.000000	-1.212342	0.693359
6	6	0	0.000000	0.000000	1.415334
7	1	0	0.000000	2.151389	1.237935
8	1	0	0.000000	2.151389	-1.237935
9	1	0	0.000000	-2.151389	-1.237935
10	1	0	0.000000	-2.151389	1.237935
11	6	0	0.000000	0.000000	-2.837229
12	6	0	0.000000	0.000000	2.837229
13	6	0	0.000000	0.000000	-4.054292
14	6	0	0.000000	0.000000	4.054292
15	6	0	0.000000	0.000000	-5.478528
16	6	0	0.000000	-1.213693	-6.195825
17	6	0	0.000000	1.213693	-6.195825

18	6	0	0.000000	-1.208679	-7.587715
19	1	0	0.000000	-2.151013	-5.648019
20	6	0	0.000000	1.208679	-7.587715
21	1	0	0.000000	2.151013	-5.648019
22	6	0	0.000000	0.000000	-8.288759
23	1	0	0.000000	-2.151414	-8.128198
24	1	0	0.000000	2.151414	-8.128198
25	1	0	0.000000	0.000000	-9.375287
26	6	0	0.000000	0.000000	5.478528
27	6	0	0.000000	1.213693	6.195825
28	6	0	0.000000	-1.213693	6.195825
29	6	0	0.000000	1.208679	7.587715
30	1	0	0.000000	2.151013	5.648019
31	6	0	0.000000	-1.208679	7.587715
32	1	0	0.000000	-2.151013	5.648019
33	6	0	0.000000	0.000000	8.288759
34	1	0	0.000000	2.151414	8.128198
35	1	0	0.000000	-2.151414	8.128198
36	1	0	0.000000	0.000000	9.375287

Tetrámero PE no sustituido simetría D2h

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.000000	1.212542	4.138375
2	6	0	-0.000000	1.212683	2.751840
3	6	0	-0.000000	0.000000	2.029922
4	6	0	-0.000000	-1.212683	2.751840
5	6	0	-0.000000	-1.212542	4.138375
6	6	0	-0.000000	0.000000	4.860313
7	1	0	-0.000000	2.151499	4.683056
8	1	0	-0.000000	2.151700	2.207240
9	1	0	-0.000000	-2.151700	2.207240
10	1	0	-0.000000	-2.151499	4.683056
11	6	0	-0.000000	0.000000	0.608855
12	6	0	-0.000000	0.000000	6.281999
13	6	0	0.000000	0.000000	-0.608855
14	6	0	0.000000	0.000000	-2.029922
15	6	0	0.000000	-1.212683	-2.751840
16	6	0	0.000000	1.212683	-2.751840
17	6	0	0.000000	-1.212542	-4.138375
18	1	0	0.000000	-2.151700	-2.207240
19	6	0	0.000000	1.212542	-4.138375
20	1	0	0.000000	2.151700	-2.207240
21	6	0	0.000000	0.000000	-4.860313
22	1	0	0.000000	-2.151499	-4.683056
23	1	0	0.000000	2.151499	-4.683056
24	6	0	0.000000	0.000000	-6.281999
25	6	0	0.000000	0.000000	-7.499091
26	6	0	-0.000000	0.000000	7.499091
27	6	0	0.000000	0.000000	-8.923275
28	6	0	0.000000	-1.213765	-9.640455
29	6	0	0.000000	1.213765	-9.640455
30	6	0	0.000000	-1.208731	-11.032326
31	1	0	0.000000	-2.151070	-9.092633
32	6	0	0.000000	1.208731	-11.032326
33	1	0	0.000000	2.151070	-9.092633
34	6	0	0.000000	0.000000	-11.733296
35	1	0	0.000000	-2.151428	-11.572849

APÉNDICE

36	1	0	0.000000	2.151428	-11.572849
37	1	0	0.000000	0.000000	-12.819817
38	6	0	-0.000000	0.000000	8.923275
39	6	0	-0.000000	1.213765	9.640455
40	6	0	-0.000000	-1.213765	9.640455
41	6	0	-0.000000	1.208731	11.032326
42	1	0	-0.000000	2.151070	9.092633
43	6	0	-0.000000	-1.208731	11.032326
44	1	0	-0.000000	-2.151070	9.092633
45	6	0	-0.000000	0.000000	11.733296
46	1	0	-0.000000	2.151428	11.572849
47	1	0	-0.000000	-2.151428	11.572849
48	1	0	-0.000000	0.000000	12.819817

Pentámero PE no substituído simetria D2h

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	1.212875	0.693177
2	6	0	0.000000	1.212875	-0.693177
3	6	0	0.000000	0.000000	-1.415077
4	6	0	0.000000	-1.212875	-0.693177
5	6	0	0.000000	-1.212875	0.693177
6	6	0	0.000000	0.000000	1.415077
7	1	0	0.000000	2.151806	1.237876
8	1	0	0.000000	2.151806	-1.237876
9	1	0	0.000000	-2.151806	-1.237876
10	1	0	0.000000	-2.151806	1.237876
11	6	0	0.000000	0.000000	-2.835936
12	6	0	0.000000	0.000000	2.835936
13	6	0	0.000000	0.000000	-4.053677
14	6	0	0.000000	0.000000	4.053677
15	6	0	0.000000	0.000000	-5.474691
16	6	0	0.000000	-1.212741	-6.196519
17	6	0	0.000000	1.212741	-6.196519
18	6	0	0.000000	-1.212588	-7.583035
19	1	0	0.000000	-2.151751	-5.651913
20	6	0	0.000000	1.212588	-7.583035
21	1	0	0.000000	2.151751	-5.651913
22	6	0	0.000000	0.000000	-8.304937
23	1	0	0.000000	-2.151520	-8.127738
24	1	0	0.000000	2.151520	-8.127738
25	6	0	0.000000	0.000000	5.474691
26	6	0	0.000000	1.212741	6.196519
27	6	0	0.000000	-1.212741	6.196519
28	6	0	0.000000	1.212588	7.583035
29	1	0	0.000000	2.151751	5.651913
30	6	0	0.000000	-1.212588	7.583035
31	1	0	0.000000	-2.151751	5.651913
32	6	0	0.000000	0.000000	8.304937
33	1	0	0.000000	2.151520	8.127738
34	1	0	0.000000	-2.151520	8.127738
35	6	0	0.000000	0.000000	-9.726587
36	6	0	0.000000	0.000000	9.726587
37	6	0	0.000000	0.000000	-10.943678
38	6	0	0.000000	0.000000	10.943678
39	6	0	0.000000	0.000000	-12.367857
40	6	0	0.000000	1.213788	-13.084988
41	6	0	0.000000	-1.213788	-13.084988

42	6	0	0.000000	1.208750	-14.476855
43	1	0	0.000000	2.151088	-12.537162
44	6	0	0.000000	-1.208750	-14.476855
45	1	0	0.000000	-2.151088	-12.537162
46	6	0	0.000000	0.000000	-15.177795
47	1	0	0.000000	2.151432	-15.017392
48	1	0	0.000000	-2.151432	-15.017392
49	1	0	0.000000	0.000000	-16.264314
50	6	0	0.000000	0.000000	12.367857
51	6	0	0.000000	-1.213788	13.084988
52	6	0	0.000000	1.213788	13.084988
53	6	0	0.000000	-1.208750	14.476855
54	1	0	0.000000	-2.151088	12.537162
55	6	0	0.000000	1.208750	14.476855
56	1	0	0.000000	2.151088	12.537162
57	6	0	0.000000	0.000000	15.177795
58	1	0	0.000000	-2.151432	15.017392
59	1	0	0.000000	2.151432	15.017392
60	1	0	0.000000	0.000000	16.264314

Hexámero PE no sustituido simetría D2h

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	1.212915	4.137848
2	6	0	0.000000	1.212928	2.751511
3	6	0	0.000000	0.000000	2.029695
4	6	0	0.000000	-1.212928	2.751511
5	6	0	0.000000	-1.212915	4.137848
6	6	0	0.000000	0.000000	4.859719
7	1	0	0.000000	2.151836	4.682550
8	1	0	0.000000	2.151866	2.206824
9	1	0	0.000000	-2.151866	2.206824
10	1	0	0.000000	-2.151836	4.682550
11	6	0	0.000000	0.000000	0.608890
12	6	0	0.000000	0.000000	-0.608890
13	6	0	0.000000	0.000000	-2.029695
14	6	0	0.000000	1.212928	-2.751511
15	6	0	0.000000	-1.212928	-2.751511
16	6	0	0.000000	1.212915	-4.137848
17	1	0	0.000000	2.151866	-2.206824
18	6	0	0.000000	-1.212915	-4.137848
19	1	0	0.000000	-2.151866	-2.206824
20	6	0	0.000000	0.000000	-4.859719
21	1	0	0.000000	2.151836	-4.682550
22	1	0	0.000000	-2.151836	-4.682550
23	6	0	0.000000	0.000000	-6.280540
24	6	0	0.000000	0.000000	-7.498288
25	6	0	0.000000	0.000000	6.280540
26	6	0	0.000000	0.000000	7.498288
27	6	0	0.000000	0.000000	-8.919295
28	6	0	0.000000	1.212758	-9.641084
29	6	0	0.000000	-1.212758	-9.641084
30	6	0	0.000000	1.212601	-11.027597
31	1	0	0.000000	2.151779	-9.096495
32	6	0	0.000000	-1.212601	-11.027597
33	1	0	0.000000	-2.151779	-9.096495
34	6	0	0.000000	0.000000	-11.749488
35	1	0	0.000000	2.151537	-11.572291

36	1	0	0.000000	-2.151537	-11.572291
37	6	0	0.000000	0.000000	8.919295
38	6	0	0.000000	-1.212758	9.641084
39	6	0	0.000000	1.212758	9.641084
40	6	0	0.000000	-1.212601	11.027597
41	1	0	0.000000	-2.151779	9.096495
42	6	0	0.000000	1.212601	11.027597
43	1	0	0.000000	2.151779	9.096495
44	6	0	0.000000	0.000000	11.749488
45	1	0	0.000000	-2.151537	11.572291
46	1	0	0.000000	2.151537	11.572291
47	6	0	0.000000	0.000000	13.171120
48	6	0	0.000000	0.000000	-13.171120
49	6	0	0.000000	0.000000	-14.388217
50	6	0	0.000000	0.000000	14.388217
51	6	0	0.000000	0.000000	-15.812393
52	6	0	0.000000	1.213798	-16.529502
53	6	0	0.000000	-1.213798	-16.529502
54	6	0	0.000000	1.208756	-17.921368
55	1	0	0.000000	2.151104	-15.981686
56	6	0	0.000000	-1.208756	-17.921368
57	1	0	0.000000	-2.151104	-15.981686
58	6	0	0.000000	0.000000	-18.622298
59	1	0	0.000000	2.151439	-18.461904
60	1	0	0.000000	-2.151439	-18.461904
61	1	0	0.000000	0.000000	-19.708816
62	6	0	0.000000	0.000000	15.812393
63	6	0	0.000000	1.213798	16.529502
64	6	0	0.000000	-1.213798	16.529502
65	6	0	0.000000	1.208756	17.921368
66	1	0	0.000000	2.151104	15.981686
67	6	0	0.000000	-1.208756	17.921368
68	1	0	0.000000	-2.151104	15.981686
69	6	0	0.000000	0.000000	18.622298
70	1	0	0.000000	2.151439	18.461904
71	1	0	0.000000	-2.151439	18.461904
72	1	0	0.000000	0.000000	19.708816

Dimero PE etoxy-sustituido simetría C_{2h}

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.066129	2.980063	0.000000
2	6	0	-0.632852	4.254788	0.000000
3	6	0	-2.026602	4.383675	0.000000
4	6	0	-2.843767	3.255983	0.000000
5	6	0	-2.287028	1.972238	0.000000
6	6	0	-0.879303	1.828371	0.000000
7	1	0	1.007133	2.836663	0.000000
8	1	0	-3.919260	3.389629	0.000000
9	6	0	-0.277723	0.541037	0.000000
10	6	0	0.277723	-0.541037	0.000000
11	6	0	0.879303	-1.828371	0.000000
12	6	0	0.066129	-2.980063	0.000000
13	6	0	2.287028	-1.972238	0.000000
14	6	0	0.632852	-4.254788	0.000000
15	1	0	-1.007133	-2.836663	0.000000
16	6	0	2.843767	-3.255983	0.000000
17	6	0	2.026602	-4.383675	0.000000

18	1	0	3.919260	-3.389629	0.000000
19	6	0	-4.432736	0.895679	0.000000
20	6	0	-4.970091	-0.525232	0.000000
21	1	0	-4.777682	1.444258	0.888720
22	1	0	-4.777682	1.444258	-0.888720
23	1	0	-6.065465	-0.514559	0.000000
24	1	0	-4.626548	-1.065547	-0.887672
25	1	0	-4.626548	-1.065547	0.887672
26	6	0	1.500305	5.358190	0.000000
27	6	0	2.026602	6.783268	0.000000
28	1	0	1.849967	4.811661	0.888183
29	1	0	1.849967	4.811661	-0.888183
30	1	0	3.122024	6.781176	0.000000
31	1	0	1.679651	7.322060	-0.887353
32	1	0	1.679651	7.322060	0.887353
33	6	0	-1.500305	-5.358190	0.000000
34	6	0	-2.026602	-6.783268	0.000000
35	1	0	-1.849967	-4.811661	0.888183
36	1	0	-1.849967	-4.811661	-0.888183
37	1	0	-3.122024	-6.781176	0.000000
38	1	0	-1.679651	-7.322060	-0.887353
39	1	0	-1.679651	-7.322060	0.887353
40	6	0	4.432736	-0.895679	0.000000
41	6	0	4.970091	0.525232	0.000000
42	1	0	4.777682	-1.444258	0.888720
43	1	0	4.777682	-1.444258	-0.888720
44	1	0	6.065465	0.514559	0.000000
45	1	0	4.626548	1.065547	-0.887672
46	1	0	4.626548	1.065547	0.887672
47	8	0	3.010552	-0.814861	0.000000
48	8	0	0.077147	5.425786	0.000000
49	8	0	-0.077147	-5.425786	0.000000
50	8	0	-3.010552	0.814861	0.000000
51	1	0	-2.457921	5.379758	0.000000
52	1	0	2.457921	-5.379758	0.000000

Trimero PE etoxy-sustituido simetría C_{2h}

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.367303	0.267323	0.000000
2	6	0	-0.936864	-1.056313	0.000000
3	6	0	0.451961	-1.339189	0.000000
4	6	0	1.367303	-0.267323	0.000000
5	6	0	0.936864	1.056313	0.000000
6	6	0	-0.451961	1.339189	0.000000
7	1	0	-2.421929	0.511488	0.000000
8	1	0	2.421929	-0.511488	0.000000
9	6	0	0.926528	-2.675378	0.000000
10	6	0	1.374498	-3.806911	0.000000
11	6	0	1.847863	-5.145751	0.000000
12	6	0	3.235344	-5.425414	0.000000
13	6	0	0.926528	-6.213405	0.000000
14	6	0	3.665056	-6.756996	0.000000
15	6	0	1.367303	-7.536759	0.000000
16	1	0	-0.127737	-5.966722	0.000000
17	6	0	2.742296	-7.799950	0.000000
18	1	0	4.722488	-6.994119	0.000000
19	1	0	3.074963	-8.833167	0.000000

APÉNDICE

20	6	0	-0.926528	2.675378	0.000000
21	6	0	-1.374498	3.806911	0.000000
22	6	0	-1.847863	5.145751	0.000000
23	6	0	-0.926528	6.213405	0.000000
24	6	0	-3.235344	5.425414	0.000000
25	6	0	-1.367303	7.536759	0.000000
26	1	0	0.127737	5.966722	0.000000
27	6	0	-3.665056	6.756996	0.000000
28	6	0	-2.742296	7.799950	0.000000
29	1	0	-4.722488	6.994119	0.000000
30	1	0	-3.074963	8.833167	0.000000
31	6	0	-3.176469	-1.919110	0.000000
32	6	0	-3.848748	-3.281281	0.000000
33	1	0	-3.465302	-1.339274	0.888592
34	1	0	-3.465302	-1.339274	-0.888592
35	1	0	-4.937917	-3.164292	0.000000
36	1	0	-3.559564	-3.852441	-0.887767
37	1	0	-3.559564	-3.852441	0.887767
38	6	0	3.176469	1.919110	0.000000
39	6	0	3.848748	3.281281	0.000000
40	1	0	3.465302	1.339274	0.888592
41	1	0	3.465302	1.339274	-0.888592
42	1	0	4.937917	3.164292	0.000000
43	1	0	3.559564	3.852441	-0.887767
44	1	0	3.559564	3.852441	0.887767
45	6	0	-5.475328	4.562186	0.000000
46	6	0	-6.147604	3.199975	0.000000
47	1	0	-5.765303	5.141545	0.888782
48	1	0	-5.765303	5.141545	-0.888782
49	1	0	-7.236789	3.316656	0.000000
50	1	0	-5.858074	2.629014	-0.887749
51	1	0	-5.858074	2.629014	0.887749
52	6	0	-0.862408	-8.428304	0.000000
53	6	0	-1.524373	-9.795579	0.000000
54	1	0	-1.157253	-7.850429	0.888229
55	1	0	-1.157253	-7.850429	-0.888229
56	1	0	-2.614405	-9.687154	0.000000
57	1	0	-1.231401	-10.365454	-0.887398
58	1	0	-1.231401	-10.365454	0.887398
59	6	0	5.475328	-4.562186	0.000000
60	6	0	6.147604	-3.199975	0.000000
61	1	0	5.765303	-5.141545	0.888782
62	1	0	5.765303	-5.141545	-0.888782
63	1	0	7.236789	-3.316656	0.000000
64	1	0	5.858074	-2.629014	-0.887749
65	1	0	5.858074	-2.629014	0.887749
66	6	0	0.862408	8.428304	0.000000
67	6	0	1.524373	9.795579	0.000000
68	1	0	1.157253	7.850429	0.888229
69	1	0	1.157253	7.850429	-0.888229
70	1	0	2.614405	9.687154	0.000000
71	1	0	1.231401	10.365454	-0.887398
72	1	0	1.231401	10.365454	0.887398
73	8	0	-0.547725	8.633560	0.000000
74	8	0	1.768031	2.138056	0.000000
75	8	0	4.067375	-4.343834	0.000000
76	8	0	-4.067375	4.343834	0.000000
77	8	0	-1.768031	-2.138056	0.000000
78	8	0	0.547725	-8.633560	0.000000

Tetramero PE etoxy-sustituido simetría C_{2h}

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.055444	2.788295	0.000000
2	6	0	1.020008	4.179389	0.000000
3	6	0	-0.230863	4.846536	0.000000
4	6	0	-1.413833	4.080031	0.000000
5	6	0	-1.378666	2.688751	0.000000
6	6	0	-0.127806	2.021493	0.000000
7	1	0	1.996741	2.253701	0.000000
8	1	0	-2.355137	4.614623	0.000000
9	6	0	-0.304364	6.262411	0.000000
10	6	0	-0.054068	0.606475	0.000000
11	6	0	-0.410705	7.474811	0.000000
12	6	0	0.054068	-0.606475	0.000000
13	6	0	-0.481318	8.893070	0.000000
14	6	0	0.706891	9.652722	0.000000
15	6	0	-1.730918	9.557852	0.000000
16	6	0	0.663056	11.046775	0.000000
17	1	0	1.646661	9.115004	0.000000
18	6	0	-1.761806	10.956692	0.000000
19	6	0	-0.579305	11.692179	0.000000
20	1	0	-2.707198	11.486477	0.000000
21	1	0	-0.602688	12.777378	0.000000
22	6	0	0.127806	-2.021493	0.000000
23	6	0	-1.055444	-2.788295	0.000000
24	6	0	1.378666	-2.688751	0.000000
25	6	0	-1.020008	-4.179389	0.000000
26	1	0	-1.996741	-2.253701	0.000000
27	6	0	1.413833	-4.080031	0.000000
28	6	0	0.230863	-4.846536	0.000000
29	1	0	2.355137	-4.614623	0.000000
30	6	0	0.304364	-6.262411	0.000000
31	6	0	0.410705	-7.474811	0.000000
32	6	0	0.481318	-8.893070	0.000000
33	6	0	1.730918	-9.557852	0.000000
34	6	0	-0.706891	-9.652722	0.000000
35	6	0	1.761806	-10.956692	0.000000
36	6	0	-0.663056	-11.046775	0.000000
37	1	0	-1.646661	-9.115004	0.000000
38	6	0	0.579305	-11.692179	0.000000
39	1	0	2.707198	-11.486477	0.000000
40	1	0	0.602688	-12.777378	0.000000
41	6	0	-3.771209	2.498989	0.000000
42	6	0	-4.803271	1.384389	0.000000
43	1	0	-3.883120	3.136959	0.888595
44	1	0	-3.883120	3.136959	-0.888595
45	1	0	-5.814055	1.806607	0.000000
46	1	0	-4.688684	0.754642	-0.887843
47	1	0	-4.688684	0.754642	0.887843
48	6	0	3.412463	4.369502	0.000000
49	6	0	4.444479	5.484146	0.000000
50	1	0	3.524446	3.731509	0.888586
51	1	0	3.524446	3.731509	-0.888586
52	1	0	5.455282	5.061973	0.000000
53	1	0	4.329853	6.113916	-0.887819
54	1	0	4.329853	6.113916	0.887819
55	6	0	-3.412463	-4.369502	0.000000

56	6	0	-4.444479	-5.484146	0.000000
57	1	0	-3.524446	-3.731509	0.888586
58	1	0	-3.524446	-3.731509	-0.888586
59	1	0	-5.455282	-5.061973	0.000000
60	1	0	-4.329853	-6.113916	-0.887819
61	1	0	-4.329853	-6.113916	0.887819
62	6	0	3.771209	-2.498989	0.000000
63	6	0	4.803271	-1.384389	0.000000
64	1	0	3.883120	-3.136959	0.888595
65	1	0	3.883120	-3.136959	-0.888595
66	1	0	5.814055	-1.806607	0.000000
67	1	0	4.688684	-0.754642	-0.887843
68	1	0	4.688684	-0.754642	0.887843
69	6	0	-4.124139	9.370311	0.000000
70	6	0	-5.157528	8.256866	0.000000
71	1	0	-4.236637	10.008312	0.888772
72	1	0	-4.236637	10.008312	-0.888772
73	1	0	-6.167950	8.679922	0.000000
74	1	0	-5.043245	7.627042	-0.887792
75	1	0	-5.043245	7.627042	0.887792
76	6	0	3.054666	11.264371	0.000000
77	6	0	4.079327	12.385931	0.000000
78	1	0	3.172471	10.626466	0.888234
79	1	0	3.172471	10.626466	-0.888234
80	1	0	5.093062	11.970880	0.000000
81	1	0	3.961204	13.015650	-0.887437
82	1	0	3.961204	13.015650	0.887437
83	6	0	-3.054666	-11.264371	0.000000
84	6	0	-4.079327	-12.385931	0.000000
85	1	0	-3.172471	-10.626466	0.888234
86	1	0	-3.172471	-10.626466	-0.888234
87	1	0	-5.093062	-11.970880	0.000000
88	1	0	-3.961204	-13.015650	-0.887437
89	1	0	-3.961204	-13.015650	0.887437
90	6	0	4.124139	-9.370311	0.000000
91	6	0	5.157528	-8.256866	0.000000
92	1	0	4.236637	-10.008312	0.888772
93	1	0	4.236637	-10.008312	-0.888772
94	1	0	6.167950	-8.679922	0.000000
95	1	0	5.043245	-7.627042	-0.887792
96	1	0	5.043245	-7.627042	0.887792
97	8	0	2.837151	-8.759036	0.000000
98	8	0	2.483134	-1.888464	0.000000
99	8	0	2.124374	4.979944	0.000000
100	8	0	1.761806	11.863607	0.000000
101	8	0	-1.761806	-11.863607	0.000000
102	8	0	-2.124374	-4.979944	0.000000
103	8	0	-2.483134	1.888464	0.000000
104	8	0	-2.837151	8.759036	0.000000

Hexámero PE etoxy-sustituido simetría C_{2h}

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.225589	17.877987	0.000000
2	6	0	1.201163	16.483346	0.000000
3	6	0	-0.022927	15.782960	0.000000
4	6	0	-1.238324	16.508367	0.000000
5	6	0	-1.200696	17.907110	0.000000

APÉNDICE

6	6	0	0.016452	18.583655	0.000000
7	1	0	2.113567	15.900317	0.000000
8	1	0	-2.119106	18.482432	0.000000
9	1	0	0.046475	19.668691	0.000000
10	6	0	-0.022679	14.362989	0.000000
11	6	0	0.022055	13.146766	0.000000
12	6	0	0.022039	11.729034	0.000000
13	6	0	1.236451	10.997605	0.000000
14	6	0	-1.199233	11.025168	0.000000
15	6	0	1.199651	9.606498	0.000000
16	6	0	-1.236355	9.633861	0.000000
17	1	0	-2.111581	11.607863	0.000000
18	6	0	-0.021974	8.902331	0.000000
19	1	0	2.112025	9.023847	0.000000
20	6	0	-0.022226	7.485523	0.000000
21	6	0	0.022221	6.268528	0.000000
22	6	0	0.021848	4.851869	0.000000
23	6	0	1.236460	4.120071	0.000000
24	6	0	-1.199892	4.147900	0.000000
25	6	0	1.199381	2.729089	0.000000
26	6	0	-1.236993	2.756874	0.000000
27	1	0	-2.112138	4.730739	0.000000
28	6	0	-0.022416	2.025096	0.000000
29	1	0	2.111624	2.146242	0.000000
30	6	0	-0.022841	0.608503	0.000000
31	6	0	0.022841	-0.608503	0.000000
32	6	0	0.022416	-2.025096	0.000000
33	6	0	1.236993	-2.756874	0.000000
34	6	0	-1.199381	-2.729089	0.000000
35	6	0	1.199892	-4.147900	0.000000
36	6	0	-1.236460	-4.120071	0.000000
37	1	0	-2.111624	-2.146242	0.000000
38	6	0	-0.021848	-4.851869	0.000000
39	1	0	2.112138	-4.730739	0.000000
40	6	0	-0.022221	-6.268528	0.000000
41	6	0	0.022226	-7.485523	0.000000
42	6	0	0.021974	-8.902331	0.000000
43	6	0	1.236355	-9.633861	0.000000
44	6	0	-1.199651	-9.606498	0.000000
45	6	0	1.199233	-11.025168	0.000000
46	6	0	-1.236451	-10.997605	0.000000
47	1	0	-2.112025	-9.023847	0.000000
48	6	0	-0.022039	-11.729034	0.000000
49	1	0	2.111581	-11.607863	0.000000
50	6	0	-0.022055	-13.146766	0.000000
51	6	0	0.022679	-14.362989	0.000000
52	6	0	0.022927	-15.782960	0.000000
53	6	0	1.238324	-16.508367	0.000000
54	6	0	-1.201163	-16.483346	0.000000
55	6	0	1.200696	-17.907110	0.000000
56	6	0	-1.225589	-17.877987	0.000000
57	1	0	-2.113567	-15.900317	0.000000
58	6	0	-0.016452	-18.583655	0.000000
59	1	0	2.119106	-18.482432	0.000000
60	1	0	-0.046475	-19.668691	0.000000
61	6	0	-3.637214	16.440890	0.000000
62	6	0	-4.726206	15.381934	0.000000
63	1	0	-3.716715	17.083990	0.888685
64	1	0	-3.716715	17.083990	-0.888685
65	1	0	-5.713588	15.856282	0.000000

66	1	0	-4.644567	14.746994	-0.887781
67	1	0	-4.644567	14.746994	0.887781
68	6	0	3.637214	-16.440890	0.000000
69	6	0	4.726206	-15.381934	0.000000
70	1	0	3.716715	-17.083990	0.888685
71	1	0	3.716715	-17.083990	-0.888685
72	1	0	5.713588	-15.856282	0.000000
73	1	0	4.644567	-14.746994	-0.887781
74	1	0	4.644567	-14.746994	0.887781
75	6	0	3.624371	17.976267	0.000000
76	6	0	4.704722	19.044114	0.000000
77	1	0	3.709389	17.333016	0.888151
78	1	0	3.709389	17.333016	-0.888151
79	1	0	5.695957	18.577879	0.000000
80	1	0	4.619049	19.679127	-0.887420
81	1	0	4.619049	19.679127	0.887420
82	6	0	-3.624371	-17.976267	0.000000
83	6	0	-4.704722	-19.044114	0.000000
84	1	0	-3.709389	-17.333016	0.888151
85	1	0	-3.709389	-17.333016	-0.888151
86	1	0	-5.695957	-18.577879	0.000000
87	1	0	-4.619049	-19.679127	-0.887420
88	1	0	-4.619049	-19.679127	0.887420
89	6	0	3.634793	11.060498	0.000000
90	6	0	4.725709	12.117374	0.000000
91	1	0	3.711714	10.417192	0.888503
92	1	0	3.711714	10.417192	-0.888503
93	1	0	5.712037	11.640818	0.000000
94	1	0	4.645702	12.752535	-0.887798
95	1	0	4.645702	12.752535	0.887798
96	6	0	-3.634793	-11.060498	0.000000
97	6	0	-4.725709	-12.117374	0.000000
98	1	0	-3.711714	-10.417192	0.888503
99	1	0	-3.711714	-10.417192	-0.888503
100	1	0	-5.712037	-11.640818	0.000000
101	1	0	-4.645702	-12.752535	-0.887798
102	1	0	-4.645702	-12.752535	0.887798
103	6	0	-3.634793	9.571536	0.000000
104	6	0	-4.725831	8.514788	0.000000
105	1	0	-3.711598	10.214810	0.888510
106	1	0	-3.711598	10.214810	-0.888510
107	1	0	-5.712104	8.991458	0.000000
108	1	0	-4.645925	7.879653	-0.887835
109	1	0	-4.645925	7.879653	0.887835
110	6	0	3.634793	-9.571536	0.000000
111	6	0	4.725831	-8.514788	0.000000
112	1	0	3.711598	-10.214810	0.888510
113	1	0	3.711598	-10.214810	-0.888510
114	1	0	5.712104	-8.991458	0.000000
115	1	0	4.645925	-7.879653	-0.887835
116	1	0	4.645925	-7.879653	0.887835
117	6	0	-3.634793	-4.182751	0.000000
118	6	0	-4.725672	-5.239633	0.000000
119	1	0	-3.711583	-3.539508	0.888523
120	1	0	-3.711583	-3.539508	-0.888523
121	1	0	-5.711967	-4.763018	0.000000
122	1	0	-4.645723	-5.874747	-0.887842
123	1	0	-4.645723	-5.874747	0.887842
124	6	0	3.634793	4.182751	0.000000
125	6	0	4.725672	5.239633	0.000000

126	1	0	3.711583	3.539508	0.888523
127	1	0	3.711583	3.539508	-0.888523
128	1	0	5.711967	4.763018	0.000000
129	1	0	4.645723	5.874747	-0.887842
130	1	0	4.645723	5.874747	0.887842
131	6	0	-3.635373	2.694217	0.000000
132	6	0	-4.726243	1.637324	0.000000
133	1	0	-3.712173	3.337452	0.888522
134	1	0	-3.712173	3.337452	-0.888522
135	1	0	-5.712544	2.113925	0.000000
136	1	0	-4.646293	1.002216	-0.887847
137	1	0	-4.646293	1.002216	0.887847
138	6	0	3.635373	-2.694217	0.000000
139	6	0	4.726243	-1.637324	0.000000
140	1	0	3.712173	-3.337452	0.888522
141	1	0	3.712173	-3.337452	-0.888522
142	1	0	5.712544	-2.113925	0.000000
143	1	0	4.646293	-1.002216	-0.887847
144	1	0	4.646293	-1.002216	0.887847
145	8	0	-2.363268	-18.639678	0.000000
146	8	0	2.382770	-15.765299	0.000000
147	8	0	-2.381134	-4.861455	0.000000
148	8	0	2.381699	-2.015521	0.000000
149	8	0	-2.381312	8.892686	0.000000
150	8	0	2.381249	11.739155	0.000000
151	8	0	2.381312	-8.892686	0.000000
152	8	0	-2.381249	-11.739155	0.000000
153	8	0	2.381134	4.861455	0.000000
154	8	0	-2.381699	2.015521	0.000000
155	8	0	2.363268	18.639678	0.000000
156	8	0	-2.382770	15.765299	0.000000

Dímero PE alcoxy-sustituido simetría C_s

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.624669	1.215351	0.000000
2	6	0	3.336725	2.433574	0.000000
3	6	0	4.725843	2.457825	0.000000
4	6	0	5.445713	1.260436	0.000000
5	6	0	4.763460	0.047796	0.000000
6	6	0	3.361793	-0.000055	0.000000
7	6	0	2.659943	-1.317301	0.000000
8	8	0	3.536014	-2.355031	0.000000
9	6	0	2.935191	-3.657313	0.000000
10	6	0	1.204198	1.281654	0.000000
11	1	0	2.770867	3.359604	0.000000
12	1	0	5.247312	3.411119	0.000000
13	1	0	5.314393	-0.884833	0.000000
14	8	0	1.457336	-1.483407	0.000000
15	1	0	2.314203	-3.795318	0.889300
16	1	0	2.314203	-3.795318	-0.889300
17	6	0	0.000000	1.448280	0.000000
18	6	0	-4.229297	1.572519	0.000000
19	6	0	-3.502973	2.761221	0.000000
20	6	0	-2.110002	2.732207	0.000000
21	6	0	-1.422640	1.502496	0.000000
22	6	0	-2.161769	0.303887	0.000000
23	6	0	-3.558174	0.340890	0.000000

24	6	0	-4.387285	-0.899684	0.000000
25	8	0	-3.636748	-2.023570	0.000000
26	6	0	-4.375288	-3.253991	0.000000
27	1	0	-5.314133	1.573572	0.000000
28	1	0	-4.023152	3.714890	0.000000
29	1	0	-1.539854	3.656286	0.000000
30	1	0	-1.633442	-0.642132	0.000000
31	8	0	-5.603022	-0.912468	0.000000
32	1	0	-5.007276	-3.322786	0.889535
33	1	0	-5.007276	-3.322786	-0.889535
34	1	0	6.531754	1.271426	0.000000
35	1	0	-3.624200	-4.044398	0.000000
36	1	0	3.767324	-4.362252	0.000000

Trímero PE alcoxy-sustituido simetría C_s

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.213893	-7.907566	0.000000
2	6	0	1.746837	-6.585379	0.000000
3	6	0	2.684578	-5.517135	0.000000
4	6	0	4.060792	-5.829852	0.000000
5	6	0	4.501505	-7.147374	0.000000
6	6	0	3.575629	-8.193775	0.000000
7	1	0	1.489588	-8.712928	0.000000
8	1	0	4.773807	-5.011717	0.000000
9	1	0	5.567438	-7.358084	0.000000
10	1	0	3.912334	-9.226346	0.000000
11	6	0	2.320913	-4.142969	0.000000
12	6	0	2.122062	-2.943084	0.000000
13	6	0	1.758579	-1.569764	0.000000
14	6	0	2.729229	-0.547626	0.000000
15	6	0	0.399869	-1.206440	0.000000
16	6	0	2.345142	0.782441	0.000000
17	1	0	3.782284	-0.811543	0.000000
18	6	0	-0.000000	0.131573	0.000000
19	1	0	-0.348192	-1.989208	0.000000
20	6	0	0.983977	1.159800	0.000000
21	1	0	3.095737	1.566071	0.000000
22	6	0	0.682973	2.546801	0.000000
23	6	0	0.539408	3.754670	0.000000
24	6	0	0.233762	5.144357	0.000000
25	6	0	1.252497	6.117792	0.000000
26	6	0	-1.112109	5.559570	0.000000
27	6	0	0.932198	7.473554	0.000000
28	1	0	2.289741	5.796716	0.000000
29	6	0	-1.425330	6.920867	0.000000
30	1	0	-1.895640	4.811121	0.000000
31	6	0	-0.400667	7.878806	0.000000
32	1	0	1.725260	8.215885	0.000000
33	1	0	-0.671438	8.929317	0.000000
34	6	0	-3.644952	-0.393437	0.000000
35	1	0	-3.937640	0.171150	0.889482
36	1	0	-3.937640	0.171150	-0.889482
37	6	0	-1.455000	0.472225	0.000000
38	8	0	-1.919701	1.593942	0.000000
39	8	0	-2.232074	-0.638252	0.000000
40	6	0	-1.870325	-7.273815	0.000000
41	1	0	-2.187583	-6.722626	0.889393

42	1	0	-2.187583	-6.722626	-0.889393
43	6	0	-5.110537	6.813700	0.000000
44	1	0	-5.335309	7.408241	0.889617
45	1	0	-5.335309	7.408241	-0.889617
46	6	0	0.279846	-6.310812	0.000000
47	6	0	-2.833781	7.413827	0.000000
48	8	0	-3.149647	8.587884	0.000000
49	8	0	-3.734445	6.406480	0.000000
50	8	0	-0.237968	-5.212676	0.000000
51	8	0	-0.447832	-7.457269	0.000000
52	1	0	-4.110884	-1.379298	0.000000
53	1	0	-2.293761	-8.278822	0.000000
54	1	0	-5.687802	5.888693	0.000000

Tetrámero PE alcoxy-sustituído simetría C_s

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	11.589436	1.856168	0.000000
2	6	0	10.200506	1.827437	0.000000
3	6	0	9.492440	0.606669	0.000000
4	6	0	10.233157	-0.606970	0.000000
5	6	0	11.634470	-0.554122	0.000000
6	6	0	12.312743	0.660902	0.000000
7	1	0	12.107925	2.811048	0.000000
8	1	0	9.631669	2.751616	0.000000
9	1	0	12.188306	-1.484813	0.000000
10	1	0	13.398730	0.675185	0.000000
11	6	0	8.072419	0.670458	0.000000
12	6	0	6.867807	0.838672	0.000000
13	6	0	5.448346	0.892906	0.000000
14	6	0	4.752738	2.118797	0.000000
15	6	0	4.705419	-0.301612	0.000000
16	6	0	3.368580	2.137706	0.000000
17	1	0	5.311258	3.049724	0.000000
18	6	0	3.309095	-0.296056	0.000000
19	1	0	5.237525	-1.244419	0.000000
20	6	0	2.611441	0.945068	0.000000
21	1	0	2.837039	3.083708	0.000000
22	6	0	1.197759	1.062475	0.000000
23	6	0	0.000000	1.278111	0.000000
24	6	0	-1.415655	1.386516	0.000000
25	6	0	-2.064047	2.638272	0.000000
26	6	0	-2.203861	0.221200	0.000000
27	6	0	-3.446394	2.709794	0.000000
28	1	0	-1.470310	3.547154	0.000000
29	6	0	-3.598957	0.280395	0.000000
30	1	0	-1.708457	-0.741372	0.000000
31	6	0	-4.248659	1.547075	0.000000
32	1	0	-3.941560	3.675326	0.000000
33	6	0	-5.657309	1.719683	0.000000
34	6	0	-6.844582	1.984499	0.000000
35	6	0	-8.256689	2.159489	0.000000
36	6	0	-8.834897	3.444532	0.000000
37	6	0	-9.097121	1.029286	0.000000
38	6	0	-10.219839	3.594314	0.000000
39	1	0	-8.186414	4.315420	0.000000
40	6	0	-10.484977	1.187418	0.000000
41	1	0	-8.653733	0.040843	0.000000

42	6	0	-11.046408	2.472896	0.000000
43	1	0	-10.655387	4.589465	0.000000
44	1	0	-12.126961	2.568427	0.000000
45	6	0	9.533049	-1.925871	0.000000
46	6	0	2.558520	-1.589026	0.000000
47	6	0	-4.398331	-0.982996	0.000000
48	6	0	-11.420174	0.023831	0.000000
49	6	0	-11.543118	-2.359468	0.000000
50	6	0	-4.223243	-3.364734	0.000000
51	6	0	2.824152	-3.962350	0.000000
52	6	0	9.888800	-4.288602	0.000000
53	8	0	-12.631061	0.127404	0.000000
54	8	0	-5.610398	-1.042992	0.000000
55	8	0	1.349542	-1.695220	0.000000
56	8	0	8.329640	-2.082113	0.000000
57	8	0	-10.758544	-1.156728	0.000000
58	8	0	-3.593037	-2.075729	0.000000
59	8	0	3.404750	-2.650211	0.000000
60	8	0	10.421107	-2.955923	0.000000
61	1	0	-11.278469	-2.931332	0.893378
62	1	0	-5.308276	-3.256824	0.000000
63	1	0	1.735817	-3.895818	0.000000
64	1	0	8.798822	-4.261386	0.000000
65	1	0	-12.606633	-2.118755	0.000000
66	1	0	-3.890584	-3.900119	0.893376
67	1	0	3.176983	-4.484625	0.893386
68	1	0	10.259531	-4.798422	0.893459
69	1	0	-11.278469	-2.931332	-0.893378
70	1	0	-3.890584	-3.900119	-0.893376
71	1	0	3.176983	-4.484625	-0.893386
72	1	0	10.259531	-4.798422	-0.893459

Pentámero PE alcoxy-sustituido simetría C₁

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-14.849181	-2.757348	0.000819
2	6	0	-13.467333	-2.613897	0.000693
3	6	0	-12.862959	-1.338662	0.000664
4	6	0	-13.701517	-0.190761	0.000768
5	6	0	-15.093639	-0.358946	0.000894
6	6	0	-15.668989	-1.626008	0.000921
7	1	0	-15.286889	-3.751829	0.000839
8	1	0	-12.823907	-3.487815	0.000614
9	1	0	-15.722750	0.522839	0.000973
10	1	0	-16.750051	-1.730204	0.001020
11	6	0	-11.442596	-1.282749	0.000533
12	6	0	-10.228052	-1.347139	0.000415
13	6	0	-8.808961	-1.285302	0.000279
14	6	0	-8.016815	-2.451238	0.000191
15	6	0	-8.164865	-0.034629	0.000234
16	6	0	-6.635593	-2.359041	0.000063
17	1	0	-8.498823	-3.423958	0.000228
18	6	0	-6.772578	0.071619	0.000104
19	1	0	-8.771525	0.862227	0.000307
20	6	0	-5.977378	-1.109160	0.000014
21	1	0	-6.029669	-3.259236	-0.000004
22	6	0	-4.558932	-1.109594	-0.000122
23	6	0	-3.347094	-1.221355	-0.000245

24	6	0	-1.927632	-1.204679	-0.000371
25	6	0	-1.170927	-2.394183	-0.000590
26	6	0	-1.245935	0.026296	-0.000278
27	6	0	0.212317	-2.343479	-0.000709
28	1	0	-1.682031	-3.351945	-0.000663
29	6	0	0.148715	0.090455	-0.000397
30	1	0	-1.825714	0.940795	-0.000110
31	6	0	0.908067	-1.113912	-0.000616
32	1	0	0.790919	-3.261468	-0.000879
33	6	0	2.325687	-1.156764	-0.000753
34	6	0	3.533774	-1.303908	-0.000834
35	6	0	4.953267	-1.326677	-0.000765
36	6	0	5.677127	-2.536336	-0.000860
37	6	0	5.668435	-0.115027	-0.000594
38	6	0	7.061361	-2.523309	-0.000780
39	1	0	5.140114	-3.479840	-0.000996
40	6	0	7.064501	-0.089133	-0.000512
41	1	0	5.114057	0.815096	-0.000521
42	6	0	7.790598	-1.313550	-0.000609
43	1	0	7.614675	-3.456756	-0.000853
44	6	0	9.207236	-1.395599	-0.000549
45	6	0	10.410140	-1.576329	-0.000542
46	6	0	11.831587	-1.640019	-0.000469
47	6	0	12.511514	-2.874107	-0.000814
48	6	0	12.577971	-0.445511	-0.000056
49	6	0	13.904173	-2.911375	-0.000741
50	1	0	11.935704	-3.794654	-0.001137
51	6	0	13.973965	-0.491105	0.000014
52	1	0	12.055086	0.503535	0.000203
53	6	0	14.637549	-1.726914	-0.000329
54	1	0	14.418719	-3.868083	-0.001009
55	1	0	15.722363	-1.734471	-0.000266
56	6	0	-13.114567	1.181553	0.000750
57	6	0	-13.587877	3.489646	0.000807
58	1	0	-14.477118	4.120937	0.000860
59	1	0	-12.980919	3.679736	0.890152
60	1	0	-12.981007	3.679759	-0.888593
61	6	0	-6.130225	1.421088	0.000078
62	6	0	-6.512431	3.745178	0.000066
63	1	0	-7.377836	4.408503	0.000057
64	1	0	-5.898925	3.912178	0.889619
65	1	0	-5.898915	3.912168	-0.889482
66	6	0	0.831299	1.420073	-0.000282
67	6	0	0.518657	3.754529	-0.000045
68	1	0	-0.326611	4.443329	0.000023
69	1	0	1.136861	3.903137	0.889528
70	1	0	1.136859	3.903309	-0.889591
71	6	0	7.782855	1.221489	-0.000322
72	6	0	7.533778	3.563507	-0.000091
73	1	0	6.707694	4.275233	-0.000070
74	1	0	8.155823	3.695240	0.889475
75	1	0	8.155948	3.695437	-0.889541
76	6	0	14.810736	0.744404	0.000452
77	6	0	14.812686	3.098792	0.001202
78	1	0	14.066131	3.893462	0.001412
79	1	0	15.444977	3.163609	0.890822
80	1	0	15.445083	3.164179	-0.888302
81	8	0	-11.930204	1.448717	0.000685
82	8	0	-4.935318	1.637043	0.000068
83	8	0	-7.050219	2.415771	0.000070

84	8	0	-14.075439	2.140676	0.000813
85	8	0	-0.058506	2.441789	-0.000171
86	8	0	2.032143	1.600058	-0.000289
87	8	0	6.920920	2.267133	-0.000278
88	8	0	8.988035	1.369153	-0.000214
89	8	0	14.067063	1.872649	0.000764
90	8	0	16.026544	0.749543	0.000524

Dímero parabutanona no sustituido simetría C₁ TD

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	7.776994	-1.251941
2	6	0	0.000000	6.405003	-0.695780
3	6	0	0.000000	6.201047	0.691599
4	6	0	0.000000	5.297033	-1.556804
5	6	0	0.000000	4.910837	1.201726
6	1	0	0.000000	7.067600	1.345528
7	6	0	0.000000	4.006723	-1.045424
8	6	0	0.000000	3.787757	0.347178
9	1	0	0.000000	3.161892	-1.727124
10	1	0	0.000000	7.827422	-2.363570
11	6	0	0.000000	2.456383	0.949802
12	6	0	0.000000	1.261609	0.325520
13	6	0	0.000000	0.000000	1.109712
14	6	0	0.000000	-1.261609	0.325520
15	6	0	0.000000	-2.456383	0.949802
16	6	0	0.000000	-3.787757	0.347178
17	6	0	0.000000	-4.006723	-1.045424
18	6	0	0.000000	-4.910837	1.201726
19	6	0	0.000000	-5.297033	-1.556804
20	1	0	0.000000	-3.161892	-1.727124
21	6	0	0.000000	-6.201047	0.691599
22	6	0	0.000000	-6.405003	-0.695780
23	1	0	0.000000	-7.067600	1.345528
24	8	0	0.000000	0.000000	2.340209
25	1	0	0.000000	2.423172	2.038645
26	1	0	0.000000	1.179430	-0.758896
27	1	0	0.000000	-1.179430	-0.758896
28	1	0	0.000000	-2.423172	2.038645
29	6	0	0.000000	-7.776994	-1.251941
30	1	0	0.000000	-7.827422	-2.363570
31	1	0	0.000000	5.455709	-2.633200
32	1	0	0.000000	4.752959	2.277131
33	1	0	0.000000	-5.455709	-2.633200
34	1	0	0.000000	-4.752959	2.277131
35	8	0	0.000000	-8.792477	-0.582967
36	8	0	0.000000	8.792477	-0.582967

Trímero parabutanona no sustituido simetría C_{2v} TD

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.515834	10.380200	0.000000
2	6	0	-0.985524	9.097534	0.000000
3	6	0	0.410132	8.898932	0.000000
4	6	0	1.247824	10.034679	0.000000
5	6	0	0.718854	11.317223	0.000000

6	6	0	-0.671461	11.500886	0.000000
7	1	0	-1.654828	8.242857	0.000000
8	1	0	1.359986	12.193309	0.000000
9	6	0	1.032140	7.576325	0.000000
10	6	0	0.424611	6.373167	0.000000
11	6	0	1.225481	5.121258	0.000000
12	6	0	0.457618	3.852113	0.000000
13	6	0	1.095771	2.663324	0.000000
14	6	0	0.510011	1.327589	0.000000
15	6	0	-0.877755	1.084735	0.000000
16	6	0	1.371569	0.210588	0.000000
17	6	0	-1.371569	-0.210588	0.000000
18	1	0	-1.574363	1.917499	0.000000
19	6	0	0.877755	-1.084735	0.000000
20	6	0	-0.510011	-1.327589	0.000000
21	1	0	1.574363	-1.917499	0.000000
22	1	0	2.121351	7.558564	0.000000
23	1	0	-0.658657	6.276516	0.000000
24	1	0	-0.627735	3.920618	0.000000
25	1	0	2.184300	2.710063	0.000000
26	8	0	2.456440	5.139272	0.000000
27	6	0	-1.095771	-2.663324	0.000000
28	6	0	-0.457618	-3.852113	0.000000
29	6	0	-1.225481	-5.121258	0.000000
30	6	0	-0.424611	-6.373167	0.000000
31	6	0	-1.032140	-7.576325	0.000000
32	6	0	-0.410132	-8.898932	0.000000
33	6	0	0.985524	-9.097534	0.000000
34	6	0	-1.247824	-10.034679	0.000000
35	6	0	1.515834	-10.380200	0.000000
36	1	0	1.654828	-8.242857	0.000000
37	6	0	-0.718854	-11.317223	0.000000
38	6	0	0.671461	-11.500886	0.000000
39	1	0	-1.359986	-12.193309	0.000000
40	8	0	-2.456440	-5.139272	0.000000
41	1	0	-2.184300	-2.710063	0.000000
42	1	0	0.627735	-3.920618	0.000000
43	1	0	0.658657	-6.276516	0.000000
44	1	0	-2.121351	-7.558564	0.000000
45	6	0	1.247824	-12.864144	0.000000
46	1	0	2.360088	-12.897938	0.000000
47	6	0	-1.247824	12.864144	0.000000
48	1	0	-2.360088	12.897938	0.000000
49	1	0	-2.594500	10.522898	0.000000
50	1	0	2.325461	9.892611	0.000000
51	1	0	-2.445963	-0.375872	0.000000
52	1	0	2.445963	0.375872	0.000000
53	1	0	-2.325461	-9.892611	0.000000
54	1	0	2.594500	-10.522898	0.000000
55	8	0	-0.594305	13.889789	0.000000
56	8	0	0.594305	-13.889789	0.000000

Tetrámero parabutanona no sustituido simetría C_{2v} TD

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.000000	15.516840	1.427337
2	6	0	0.000000	14.222947	0.924858
3	6	0	-0.000000	13.994115	-0.466094

APÉNDICE

4	6	0	0.000000	15.111434	-1.328289
5	6	0	-0.000000	16.405085	-0.827235
6	6	0	0.000000	16.618876	0.558781
7	1	0	0.000000	13.382798	1.612316
8	1	0	0.000000	17.267127	-1.487110
9	6	0	0.000000	12.658406	-1.059527
10	6	0	-0.000000	11.468232	-0.427069
11	6	0	-0.000000	10.200149	-1.202483
12	6	0	-0.000000	8.946618	-0.409780
13	6	0	-0.000000	7.745778	-1.025127
14	6	0	-0.000000	6.420956	-0.415538
15	6	0	0.000000	6.202247	0.976227
16	6	0	0.000000	5.288981	-1.257297
17	6	0	-0.000000	4.915654	1.492638
18	1	0	-0.000000	7.047110	1.658189
19	6	0	0.000000	4.002547	-0.740858
20	6	0	0.000000	3.783654	0.650868
21	1	0	-0.000000	3.157861	-1.422932
22	1	0	0.000000	12.617408	-2.148117
23	1	0	0.000000	11.393622	0.657945
24	1	0	-0.000000	9.036328	0.674051
25	1	0	-0.000000	7.772396	-2.114340
26	8	0	0.000000	10.194046	-2.433626
27	6	0	0.000000	2.457589	1.258930
28	6	0	0.000000	1.259445	0.639140
29	6	0	0.000000	-0.000000	1.424209
30	6	0	-0.000000	-1.259445	0.639140
31	6	0	-0.000000	-2.457589	1.258930
32	6	0	-0.000000	-3.783654	0.650868
33	6	0	-0.000000	-4.002547	-0.740858
34	6	0	-0.000000	-4.915654	1.492638
35	6	0	-0.000000	-5.288981	-1.257297
36	1	0	-0.000000	-3.157861	-1.422932
37	6	0	-0.000000	-6.202247	0.976227
38	6	0	-0.000000	-6.420956	-0.415538
39	1	0	-0.000000	-7.047110	1.658189
40	8	0	0.000000	-0.000000	2.655849
41	1	0	-0.000000	2.428237	2.348061
42	1	0	0.000000	1.175124	-0.445134
43	1	0	-0.000000	-1.175124	-0.445134
44	1	0	-0.000000	-2.428237	2.348061
45	6	0	-0.000000	-7.745778	-1.025127
46	6	0	-0.000000	-8.946618	-0.409780
47	6	0	-0.000000	-10.200149	-1.202483
48	6	0	-0.000000	-11.468232	-0.427069
49	6	0	-0.000000	-12.658406	-1.059527
50	6	0	-0.000000	-13.994115	-0.466094
51	6	0	-0.000000	-14.222947	0.924858
52	6	0	-0.000000	-15.111434	-1.328289
53	6	0	-0.000000	-15.516840	1.427337
54	1	0	-0.000000	-13.382798	1.612316
55	6	0	-0.000000	-16.405085	-0.827235
56	6	0	-0.000000	-16.618876	0.558781
57	1	0	-0.000000	-17.267127	-1.487110
58	1	0	-0.000000	-7.772396	-2.114340
59	1	0	-0.000000	-9.036328	0.674051
60	1	0	-0.000000	-11.393622	0.657945
61	1	0	-0.000000	-12.617408	-2.148117
62	8	0	-0.000000	-10.194046	-2.433626
63	6	0	0.000000	17.994290	1.105379

64	1	0	0.000000	18.052309	2.216615
65	6	0	-0.000000	-17.994290	1.105379
66	1	0	-0.000000	-18.052309	2.216615
67	1	0	0.000000	14.945935	-2.402559
68	1	0	-0.000000	15.682787	2.502643
69	1	0	-0.000000	5.435382	-2.334442
70	1	0	-0.000000	4.769157	2.569772
71	1	0	-0.000000	-5.435382	-2.334442
72	1	0	-0.000000	-4.769157	2.569772
73	1	0	-0.000000	-14.945935	-2.402559
74	1	0	-0.000000	-15.682787	2.502643
75	8	0	0.000000	-19.005641	0.429860
76	8	0	0.000000	19.005641	0.429860

Pentámero parabutano no sustituido simetría C_{2v} TD

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.297518	10.409880	0.000000
2	6	0	-0.793957	9.118237	0.000000
3	6	0	0.595438	8.885489	0.000000
4	6	0	1.448398	10.009005	0.000000
5	6	0	0.944908	11.300716	0.000000
6	6	0	-0.444556	11.533327	0.000000
7	1	0	-1.484348	8.280405	0.000000
8	1	0	1.635326	12.138591	0.000000
9	6	0	1.191179	7.553561	0.000000
10	6	0	0.561019	6.360910	0.000000
11	6	0	1.335901	5.095050	0.000000
12	6	0	0.542206	3.841443	0.000000
13	6	0	1.154314	2.639256	0.000000
14	6	0	0.539163	1.316361	0.000000
15	6	0	-0.853475	1.103678	0.000000
16	6	0	1.375661	0.180593	0.000000
17	6	0	-1.375661	-0.180593	0.000000
18	1	0	-1.531715	1.951412	0.000000
19	6	0	0.853475	-1.103678	0.000000
20	6	0	-0.539163	-1.316361	0.000000
21	1	0	1.531715	-1.951412	0.000000
22	1	0	2.279905	7.514597	0.000000
23	1	0	-0.523972	6.286269	0.000000
24	1	0	-0.541532	3.932410	0.000000
25	1	0	2.243514	2.661951	0.000000
26	8	0	2.567604	5.086328	0.000000
27	6	0	-1.154314	-2.639256	0.000000
28	6	0	-0.542206	-3.841443	0.000000
29	6	0	-1.335901	-5.095050	0.000000
30	6	0	-0.561019	-6.360910	0.000000
31	6	0	-1.191179	-7.553561	0.000000
32	6	0	-0.595438	-8.885489	0.000000
33	6	0	0.793957	-9.118237	0.000000
34	6	0	-1.448398	-10.009005	0.000000
35	6	0	1.297518	-10.409880	0.000000
36	1	0	1.484348	-8.280405	0.000000
37	6	0	-0.944908	-11.300716	0.000000
38	6	0	0.444556	-11.533327	0.000000
39	1	0	-1.635326	-12.138591	0.000000
40	8	0	-2.567604	-5.086328	0.000000
41	1	0	-2.243514	-2.661951	0.000000

APÉNDICE

42	1	0	0.541532	-3.932410	0.000000
43	1	0	0.523972	-6.286269	0.000000
44	1	0	-2.279905	-7.514597	0.000000
45	6	0	1.040970	-12.864431	0.000000
46	6	0	0.413140	-14.058791	0.000000
47	6	0	1.191719	-15.320876	0.000000
48	6	0	0.402577	-16.580277	0.000000
49	6	0	1.021236	-17.777669	0.000000
50	6	0	0.411828	-19.106436	0.000000
51	6	0	-0.981626	-19.319120	0.000000
52	6	0	1.260815	-20.233802	0.000000
53	6	0	-1.499197	-20.607070	0.000000
54	1	0	-1.659465	-18.471274	0.000000
55	6	0	0.744761	-21.521490	0.000000
56	6	0	-0.643759	-21.719273	0.000000
57	1	0	1.394398	-22.391188	0.000000
58	1	0	2.129768	-12.901785	0.000000
59	1	0	-0.671620	-14.136232	0.000000
60	1	0	-0.681578	-16.494173	0.000000
61	1	0	2.110130	-17.749806	0.000000
62	8	0	2.422908	-15.328496	0.000000
63	6	0	-1.040970	12.864431	0.000000
64	6	0	-0.413140	14.058791	0.000000
65	6	0	-1.191719	15.320876	0.000000
66	6	0	-0.402577	16.580277	0.000000
67	6	0	-1.021236	17.777669	0.000000
68	6	0	-0.411828	19.106436	0.000000
69	6	0	0.981626	19.319120	0.000000
70	6	0	-1.260815	20.233802	0.000000
71	6	0	1.499197	20.607070	0.000000
72	1	0	1.659465	18.471274	0.000000
73	6	0	-0.744761	21.521490	0.000000
74	6	0	0.643759	21.719273	0.000000
75	1	0	-1.394398	22.391188	0.000000
76	8	0	-2.422908	15.328496	0.000000
77	1	0	-2.129768	12.901785	0.000000
78	1	0	0.671620	14.136232	0.000000
79	1	0	0.681578	16.494173	0.000000
80	1	0	-2.110130	17.749806	0.000000
81	6	0	1.206027	23.088048	0.000000
82	6	0	-1.206027	-23.088048	0.000000
83	8	0	-0.542206	-24.107155	0.000000
84	8	0	0.542206	24.107155	0.000000
85	1	0	-2.317785	-23.133555	0.000000
86	1	0	2.317785	23.133555	0.000000
87	1	0	-2.337113	20.080952	0.000000
88	1	0	2.576565	20.760185	0.000000
89	1	0	-2.373315	10.566925	0.000000
90	1	0	2.524164	9.851818	0.000000
91	1	0	-2.453623	-0.322076	0.000000
92	1	0	2.453623	0.322076	0.000000
93	1	0	-2.524164	-9.851818	0.000000
94	1	0	2.373315	-10.566925	0.000000
95	1	0	-2.576565	-20.760185	0.000000
96	1	0	2.337113	-20.080952	0.000000

Hexámero parabutanona no sustituido simetría C_{2v}

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z

1	6	0	-0.000000	15.480135	1.295758
2	6	0	0.000000	14.200349	0.763081
3	6	0	-0.000000	13.998999	-0.631280
4	6	0	-0.000000	15.141594	-1.458614
5	6	0	-0.000000	16.421593	-0.925968
6	6	0	-0.000000	16.622701	0.468441
7	1	0	-0.000000	13.347167	1.434487
8	1	0	0.000000	17.274990	-1.597243
9	6	0	-0.000000	12.680470	-1.255755
10	6	0	0.000000	11.475158	-0.650219
11	6	0	0.000000	10.224408	-1.449528
12	6	0	-0.000000	8.956995	-0.678163
13	6	0	-0.000000	7.764852	-1.309705
14	6	0	0.000000	6.433222	-0.714161
15	6	0	0.000000	6.201741	0.675544
16	6	0	-0.000000	5.308738	-1.565914
17	6	0	0.000000	4.910773	1.180417
18	1	0	-0.000000	7.040274	1.365193
19	6	0	-0.000000	4.017512	-1.060949
20	6	0	-0.000000	3.786234	0.328760
21	1	0	-0.000000	3.178664	-1.750300
22	1	0	0.000000	12.664322	-2.345159
23	1	0	0.000000	11.378319	0.433021
24	1	0	0.000000	9.030155	0.406905
25	1	0	-0.000000	7.804624	-2.398520
26	8	0	-0.000000	10.238687	-2.681124
27	6	0	0.000000	2.456025	0.927123
28	6	0	0.000000	1.260416	0.302307
29	6	0	0.000000	-0.000000	1.085916
30	6	0	-0.000000	-1.260416	0.302307
31	6	0	-0.000000	-2.456025	0.927123
32	6	0	-0.000000	-3.786234	0.328760
33	6	0	-0.000000	-4.017512	-1.060949
34	6	0	-0.000000	-4.910773	1.180417
35	6	0	-0.000000	-5.308738	-1.565914
36	1	0	-0.000000	-3.178664	-1.750300
37	6	0	-0.000000	-6.201741	0.675544
38	6	0	-0.000000	-6.433222	-0.714161
39	1	0	-0.000000	-7.040274	1.365193
40	8	0	0.000000	-0.000000	2.317696
41	1	0	0.000000	2.420209	2.016072
42	1	0	0.000000	1.179070	-0.782236
43	1	0	-0.000000	-1.179070	-0.782236
44	1	0	-0.000000	-2.420209	2.016072
45	6	0	-0.000000	-7.764852	-1.309705
46	6	0	-0.000000	-8.956995	-0.678163
47	6	0	-0.000000	-10.224408	-1.449528
48	6	0	-0.000000	-11.475158	-0.650219
49	6	0	-0.000000	-12.680470	-1.255755
50	6	0	-0.000000	-13.998999	-0.631280
51	6	0	-0.000000	-14.200349	0.763081
52	6	0	-0.000000	-15.141594	-1.458614
53	6	0	-0.000000	-15.480135	1.295758
54	1	0	-0.000000	-13.347167	1.434487
55	6	0	-0.000000	-16.421593	-0.925968
56	6	0	-0.000000	-16.622701	0.468441
57	1	0	-0.000000	-17.274990	-1.597243
58	1	0	-0.000000	-7.804624	-2.398520
59	1	0	-0.000000	-9.030155	0.406905

60	1	0	-0.000000	-11.378319	0.433021
61	1	0	-0.000000	-12.664322	-2.345159
62	8	0	-0.000000	-10.238687	-2.681124
63	6	0	0.000000	17.939553	1.094910
64	6	0	-0.000000	19.148371	0.495307
65	6	0	-0.000000	20.391202	1.304500
66	6	0	-0.000000	21.669585	0.546037
67	6	0	0.000000	22.851143	1.194432
68	6	0	-0.000000	24.194747	0.619069
69	6	0	0.000000	24.442407	-0.768646
70	6	0	0.000000	25.300313	1.496330
71	6	0	-0.000000	25.742994	-1.253534
72	1	0	-0.000000	23.611633	-1.467393
73	6	0	0.000000	26.600604	1.012871
74	6	0	0.000000	26.833183	-0.370144
75	1	0	0.000000	27.453646	1.684343
76	8	0	0.000000	20.368924	2.535480
77	1	0	-0.000000	17.952069	2.184380
78	1	0	0.000000	19.252305	-0.587256
79	1	0	-0.000000	21.609508	-0.539872
80	1	0	0.000000	22.795432	2.282369
81	6	0	-0.000000	-17.939553	1.094910
82	6	0	-0.000000	-19.148371	0.495307
83	6	0	-0.000000	-20.391202	1.304500
84	6	0	-0.000000	-21.669585	0.546037
85	6	0	-0.000000	-22.851143	1.194432
86	6	0	-0.000000	-24.194747	0.619069
87	6	0	-0.000000	-25.300313	1.496330
88	6	0	-0.000000	-24.442407	-0.768646
89	6	0	-0.000000	-26.600604	1.012871
90	6	0	-0.000000	-25.742994	-1.253534
91	1	0	-0.000000	-23.611633	-1.467393
92	6	0	-0.000000	-26.833183	-0.370144
93	1	0	-0.000000	-27.453646	1.684343
94	1	0	-0.000000	-17.952069	2.184380
95	1	0	-0.000000	-19.252305	-0.587256
96	1	0	-0.000000	-21.609508	-0.539872
97	1	0	-0.000000	-22.795432	2.282369
98	8	0	-0.000000	-20.368924	2.535480
99	6	0	0.000000	-28.215800	-0.898103
100	8	0	-0.000000	-29.217989	-0.209040
101	1	0	0.000000	-28.288795	-2.008469
102	6	0	0.000000	28.215800	-0.898103
103	8	0	0.000000	29.217989	-0.209040
104	1	0	0.000000	28.288795	-2.008469
105	1	0	-0.000000	25.923457	-2.326494
106	1	0	0.000000	25.120276	2.568250
107	1	0	-0.000000	15.008736	-2.537515
108	1	0	-0.000000	15.612872	2.374676
109	1	0	-0.000000	5.464739	-2.641734
110	1	0	-0.000000	4.754742	2.256211
111	1	0	-0.000000	-5.464739	-2.641734
112	1	0	-0.000000	-4.754742	2.256211
113	1	0	-0.000000	-15.008736	-2.537515
114	1	0	-0.000000	-15.612872	2.374676
115	1	0	-0.000000	-25.923457	-2.326494
116	1	0	-0.000000	-25.120276	2.568250

Dímero parabutanona sustituido simetría C_{2v} TD

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	6.364625	-0.681184
2	6	0	0.000000	6.200281	0.708952
3	6	0	-0.000000	5.226670	-1.518825
4	6	0	-0.000000	4.933963	1.287408
5	1	0	-0.000000	7.105221	1.304459
6	6	0	0.000000	3.958443	-0.940718
7	6	0	0.000000	3.780569	0.454808
8	1	0	0.000000	3.078565	-1.570861
9	6	0	0.000000	4.346971	-3.761792
10	6	0	0.000000	4.903519	-5.174572
11	1	0	0.889441	3.726397	-3.582856
12	1	0	-0.889441	3.726397	-3.582856
13	1	0	0.000000	4.083439	-5.900524
14	1	0	-0.887838	5.519729	-5.346633
15	1	0	0.887838	5.519729	-5.346633
16	6	0	-0.000000	5.832833	3.519517
17	6	0	-0.000000	5.288511	4.936682
18	1	0	0.888654	6.451254	3.332553
19	1	0	-0.888654	6.451254	3.332553
20	1	0	-0.000000	6.116015	5.654154
21	1	0	-0.887488	4.673465	5.114497
22	1	0	0.887488	4.673465	5.114497
23	8	0	-0.000000	5.457447	-2.863011
24	8	0	-0.000000	4.712162	2.630044
25	6	0	-0.000000	2.459377	1.074283
26	6	0	-0.000000	1.259124	0.456753
27	6	0	0.000000	-0.000000	1.243440
28	6	0	-0.000000	-1.259124	0.456753
29	6	0	-0.000000	-2.459377	1.074283
30	6	0	-0.000000	-3.780569	0.454808
31	6	0	-0.000000	-3.958443	-0.940718
32	6	0	-0.000000	-4.933963	1.287408
33	6	0	-0.000000	-5.226670	-1.518825
34	1	0	-0.000000	-3.078565	-1.570861
35	6	0	-0.000000	-6.200281	0.708952
36	6	0	-0.000000	-6.364625	-0.681184
37	1	0	-0.000000	-7.105221	1.304459
38	8	0	0.000000	-0.000000	2.474657
39	1	0	0.000000	2.440203	2.160017
40	1	0	-0.000000	1.167207	-0.627344
41	1	0	-0.000000	-1.167207	-0.627344
42	1	0	-0.000000	-2.440203	2.160017
43	6	0	-0.000000	-4.346971	-3.761792
44	6	0	-0.000000	-4.903519	-5.174572
45	1	0	-0.889441	-3.726397	-3.582856
46	1	0	0.889441	-3.726397	-3.582856
47	1	0	-0.000000	-4.083439	-5.900524
48	1	0	0.887838	-5.519729	-5.346633
49	1	0	-0.887838	-5.519729	-5.346633
50	6	0	-0.000000	-5.832833	3.519517
51	6	0	-0.000000	-5.288511	4.936682
52	1	0	-0.888654	-6.451254	3.332553
53	1	0	0.888654	-6.451254	3.332553
54	1	0	-0.000000	-6.116015	5.654154
55	1	0	0.887488	-4.673465	5.114497
56	1	0	-0.887488	-4.673465	5.114497

57	8	0	-0.000000	-5.457447	-2.863011
58	8	0	-0.000000	-4.712162	2.630044
59	6	0	-0.000000	7.738700	-1.230450
60	6	0	-0.000000	-7.738700	-1.230450
61	8	0	0.000000	-8.741121	-0.534124
62	8	0	0.000000	8.741121	-0.534124
63	1	0	0.000000	-7.815392	-2.332417
64	1	0	0.000000	7.815392	-2.332417

Trímero parabutanona sustituido simetría C_{2v} TD

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-4.968142	9.153106	0.000000
2	6	0	-4.680618	7.789154	0.000000
3	6	0	-5.698039	6.817625	0.000000
4	6	0	-7.052544	7.252041	0.000000
5	6	0	-7.338783	8.614278	0.000000
6	6	0	-6.317557	9.571936	0.000000
7	1	0	-3.651143	7.454863	0.000000
8	1	0	-8.355342	8.988868	0.000000
9	6	0	-5.412856	5.386333	0.000000
10	6	0	-4.204278	4.785783	0.000000
11	6	0	-4.092691	3.304598	0.000000
12	6	0	-2.715358	2.755456	0.000000
13	6	0	-2.505569	1.420850	0.000000
14	6	0	-1.229909	0.718301	0.000000
15	6	0	0.006327	1.388440	0.000000
16	6	0	-1.217533	-0.702770	0.000000
17	6	0	1.217533	0.702770	0.000000
18	1	0	0.003706	2.470652	0.000000
19	6	0	-0.006327	-1.388440	0.000000
20	6	0	1.229909	-0.718301	0.000000
21	1	0	-0.003706	-2.470652	0.000000
22	1	0	-6.275101	4.726217	0.000000
23	1	0	-3.276261	5.353662	0.000000
24	1	0	-1.894401	3.469399	0.000000
25	1	0	-3.395553	0.798482	0.000000
26	8	0	-5.087109	2.577473	0.000000
27	6	0	-9.382197	6.650605	0.000000
28	6	0	-10.200075	5.371561	0.000000
29	1	0	-9.599084	7.259238	0.888652
30	1	0	-9.599084	7.259238	-0.888652
31	1	0	-11.268605	5.611972	0.000000
32	1	0	-9.978148	4.771002	-0.887475
33	1	0	-9.978148	4.771002	0.887475
34	6	0	-2.640786	9.776274	0.000000
35	6	0	-1.833879	11.062598	0.000000
36	1	0	-2.416338	9.170731	0.889449
37	1	0	-2.416338	9.170731	-0.889449
38	1	0	-0.762962	10.833142	0.000000
39	1	0	-2.060993	11.660702	-0.887848
40	1	0	-2.060993	11.660702	0.887848
41	6	0	-2.505569	-2.740636	0.000000
42	6	0	-3.975067	-3.123920	0.000000
43	1	0	-1.995229	-3.137208	-0.889401
44	1	0	-1.995229	-3.137208	0.889401
45	1	0	-4.077869	-4.214425	0.000000
46	1	0	-4.477204	-2.726531	0.887262

47	1	0	-4.477204	-2.726531	-0.887262
48	6	0	2.505569	2.740636	0.000000
49	6	0	3.975067	3.123920	0.000000
50	1	0	1.995229	3.137208	-0.889401
51	1	0	1.995229	3.137208	0.889401
52	1	0	4.077869	4.214425	0.000000
53	1	0	4.477204	2.726531	0.887262
54	1	0	4.477204	2.726531	-0.887262
55	8	0	-8.001743	6.276494	0.000000
56	8	0	-4.023109	10.136492	0.000000
57	8	0	-2.435152	-1.315039	0.000000
58	8	0	2.435152	1.315039	0.000000
59	6	0	2.505569	-1.420850	0.000000
60	6	0	2.715358	-2.755456	0.000000
61	6	0	4.092691	-3.304598	0.000000
62	6	0	4.204278	-4.785783	0.000000
63	6	0	5.412856	-5.386333	0.000000
64	6	0	5.698039	-6.817625	0.000000
65	6	0	4.680618	-7.789154	0.000000
66	6	0	7.052544	-7.252041	0.000000
67	6	0	4.968142	-9.153106	0.000000
68	1	0	3.651143	-7.454863	0.000000
69	6	0	7.338783	-8.614278	0.000000
70	6	0	6.317557	-9.571936	0.000000
71	1	0	8.355342	-8.988868	0.000000
72	8	0	5.087109	-2.577473	0.000000
73	1	0	3.395553	-0.798482	0.000000
74	1	0	1.894401	-3.469399	0.000000
75	1	0	3.276261	-5.353662	0.000000
76	1	0	6.275101	-4.726217	0.000000
77	6	0	2.640786	-9.776274	0.000000
78	6	0	1.833879	-11.062598	0.000000
79	1	0	2.416338	-9.170731	0.889449
80	1	0	2.416338	-9.170731	-0.889449
81	1	0	0.762962	-10.833142	0.000000
82	1	0	2.060993	-11.660702	-0.887848
83	1	0	2.060993	-11.660702	0.887848
84	6	0	9.382197	-6.650605	0.000000
85	6	0	10.200075	-5.371561	0.000000
86	1	0	9.599084	-7.259238	0.888652
87	1	0	9.599084	-7.259238	-0.888652
88	1	0	11.268605	-5.611972	0.000000
89	1	0	9.978148	-4.771002	-0.887475
90	1	0	9.978148	-4.771002	0.887475
91	8	0	4.023109	-10.136492	0.000000
92	8	0	8.001743	-6.276494	0.000000
93	6	0	6.690733	-11.003652	0.000000
94	6	0	-6.690733	11.003652	0.000000
95	8	0	7.845981	-11.397877	0.000000
96	8	0	-7.845981	11.397877	0.000000
97	1	0	-5.849253	11.719326	0.000000
98	1	0	5.849253	-11.719326	0.000000

Tetrámero parabutano sustituido simetría C_{2v} TD

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	15.384809	1.471663
2	6	0	0.000000	14.118727	0.888585

APÉNDICE

3	6	0	0.000000	13.945902	-0.507440
4	6	0	0.000000	15.102636	-1.335335
5	6	0	0.000000	16.366634	-0.752285
6	6	0	0.000000	16.526030	0.638642
7	1	0	0.000000	13.236433	1.515305
8	1	0	0.000000	17.273776	-1.344448
9	6	0	0.000000	12.626607	-1.131685
10	6	0	0.000000	11.424875	-0.517674
11	6	0	0.000000	10.166508	-1.307178
12	6	0	0.000000	8.908444	-0.523095
13	6	0	0.000000	7.707483	-1.142120
14	6	0	0.000000	6.388046	-0.525985
15	6	0	0.000000	6.201540	0.867908
16	6	0	0.000000	5.232148	-1.352462
17	6	0	0.000000	4.934612	1.443802
18	1	0	0.000000	7.078232	1.502343
19	6	0	0.000000	3.964998	-0.776281
20	6	0	0.000000	3.778571	0.617365
21	1	0	0.000000	3.088252	-1.410639
22	1	0	0.000000	12.610660	-2.217455
23	1	0	0.000000	11.330197	0.566239
24	1	0	0.000000	8.998524	0.561120
25	1	0	0.000000	7.729703	-2.227871
26	8	0	0.000000	10.171360	-2.539051
27	6	0	0.000000	16.010010	-3.563689
28	6	0	0.000000	15.471673	-4.983199
29	1	0	-0.888586	16.627886	-3.374392
30	1	0	0.888586	16.627886	-3.374392
31	1	0	0.000000	16.302078	-5.697331
32	1	0	0.887439	14.857260	-5.163461
33	1	0	-0.887439	14.857260	-5.163461
34	6	0	0.000000	14.495921	3.711139
35	6	0	0.000000	15.046659	5.126209
36	1	0	-0.889376	13.876018	3.529790
37	1	0	0.889376	13.876018	3.529790
38	1	0	0.000000	14.223615	5.848787
39	1	0	0.887821	15.662194	5.300798
40	1	0	-0.887821	15.662194	5.300798
41	6	0	0.000000	4.341063	-3.592308
42	6	0	0.000000	4.894588	-5.006422
43	1	0	0.889386	3.720426	-3.412068
44	1	0	-0.889386	3.720426	-3.412068
45	1	0	0.000000	4.072794	-5.730576
46	1	0	-0.887287	5.511217	-5.179077
47	1	0	0.887287	5.511217	-5.179077
48	6	0	0.000000	5.825423	3.683489
49	6	0	0.000000	5.272181	5.097769
50	1	0	0.889373	6.446216	3.503323
51	1	0	-0.889373	6.446216	3.503323
52	1	0	0.000000	6.094015	5.821910
53	1	0	-0.887259	4.655504	5.270400
54	1	0	0.887259	4.655504	5.270400
55	8	0	0.000000	14.885900	-2.679183
56	8	0	0.000000	15.610052	2.816907
57	8	0	0.000000	5.453161	-2.697446
58	8	0	0.000000	4.713416	2.789084
59	6	0	0.000000	2.459012	1.234231
60	6	0	0.000000	1.257947	0.616191
61	6	0	0.000000	0.000000	1.402427
62	6	0	0.000000	-1.257947	0.616191

63	6	0	0.000000	-2.459012	1.234231
64	6	0	0.000000	-3.778571	0.617365
65	6	0	0.000000	-3.964998	-0.776281
66	6	0	0.000000	-4.934612	1.443802
67	6	0	0.000000	-5.232148	-1.352462
68	1	0	0.000000	-3.088252	-1.410639
69	6	0	0.000000	-6.201540	0.867908
70	6	0	0.000000	-6.388046	-0.525985
71	1	0	0.000000	-7.078232	1.502343
72	8	0	0.000000	0.000000	2.634873
73	1	0	0.000000	2.437163	2.319948
74	1	0	0.000000	1.166615	-0.467960
75	1	0	0.000000	-1.166615	-0.467960
76	1	0	0.000000	-2.437163	2.319948
77	6	0	0.000000	-4.341063	-3.592308
78	6	0	0.000000	-4.894588	-5.006422
79	1	0	-0.889386	-3.720426	-3.412068
80	1	0	0.889386	-3.720426	-3.412068
81	1	0	0.000000	-4.072794	-5.730576
82	1	0	0.887287	-5.511217	-5.179077
83	1	0	-0.887287	-5.511217	-5.179077
84	6	0	0.000000	-5.825423	3.683489
85	6	0	0.000000	-5.272181	5.097769
86	1	0	-0.889373	-6.446216	3.503323
87	1	0	0.889373	-6.446216	3.503323
88	1	0	0.000000	-6.094015	5.821910
89	1	0	0.887259	-4.655504	5.270400
90	1	0	-0.887259	-4.655504	5.270400
91	8	0	0.000000	-5.453161	-2.697446
92	8	0	0.000000	-4.713416	2.789084
93	6	0	0.000000	-7.707483	-1.142120
94	6	0	0.000000	-8.908444	-0.523095
95	6	0	0.000000	-10.166508	-1.307178
96	6	0	0.000000	-11.424875	-0.517674
97	6	0	0.000000	-12.626607	-1.131685
98	6	0	0.000000	-13.945902	-0.507440
99	6	0	0.000000	-14.118727	0.888585
100	6	0	0.000000	-15.102636	-1.335335
101	6	0	0.000000	-15.384809	1.471663
102	1	0	0.000000	-13.236433	1.515305
103	6	0	0.000000	-16.366634	-0.752285
104	6	0	0.000000	-16.526030	0.638642
105	1	0	0.000000	-17.273776	-1.344448
106	1	0	0.000000	-7.729703	-2.227871
107	1	0	0.000000	-8.998524	0.561120
108	1	0	0.000000	-11.330197	0.566239
109	1	0	0.000000	-12.610660	-2.217455
110	6	0	0.000000	-14.495921	3.711139
111	6	0	0.000000	-15.046659	5.126209
112	1	0	0.889376	-13.876018	3.529790
113	1	0	-0.889376	-13.876018	3.529790
114	1	0	0.000000	-14.223615	5.848787
115	1	0	-0.887821	-15.662194	5.300798
116	1	0	0.887821	-15.662194	5.300798
117	6	0	0.000000	-16.010010	-3.563689
118	6	0	0.000000	-15.471673	-4.983199
119	1	0	0.888586	-16.627886	-3.374392
120	1	0	-0.888586	-16.627886	-3.374392
121	1	0	0.000000	-16.302078	-5.697331
122	1	0	-0.887439	-14.857260	-5.163461

123	1	0	0.887439	-14.857260	-5.163461
124	8	0	0.000000	-15.610052	2.816907
125	8	0	0.000000	-14.885900	-2.679183
126	8	0	0.000000	-10.171360	-2.539051
127	6	0	0.000000	-17.897593	1.193066
128	6	0	0.000000	17.897593	1.193066
129	8	0	0.000000	-18.903149	0.500994
130	8	0	0.000000	18.903149	0.500994
131	1	0	0.000000	-17.969856	2.295378
132	1	0	0.000000	17.969856	2.295378

Pentámero parabutanona sustituido simetría C_{2v} TD

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.403919	10.313836	0.000000
2	6	0	0.826660	9.047258	0.000000
3	6	0	-0.567281	8.862200	0.000000
4	6	0	-1.392266	10.019162	0.000000
5	6	0	-0.815332	11.285516	0.000000
6	6	0	0.578917	11.470641	0.000000
7	1	0	1.460232	8.170070	0.000000
8	1	0	-1.449002	12.162647	0.000000
9	6	0	-1.186156	7.543042	0.000000
10	6	0	-0.569626	6.341250	0.000000
11	6	0	-1.356886	5.083704	0.000000
12	6	0	-0.571807	3.825435	0.000000
13	6	0	-1.189836	2.624198	0.000000
14	6	0	-0.572383	1.304642	0.000000
15	6	0	0.821578	1.118685	0.000000
16	6	0	-1.397871	0.148154	0.000000
17	6	0	1.397871	-0.148154	0.000000
18	1	0	1.455713	1.995528	0.000000
19	6	0	-0.821578	-1.118685	0.000000
20	6	0	0.572383	-1.304642	0.000000
21	1	0	-1.455713	-1.995528	0.000000
22	1	0	-2.271848	7.522972	0.000000
23	1	0	0.514383	6.249092	0.000000
24	1	0	0.512338	3.916058	0.000000
25	1	0	-2.275536	2.645396	0.000000
26	8	0	-2.589342	5.085225	0.000000
27	6	0	-3.632199	10.911689	0.000000
28	6	0	-5.046816	10.358989	0.000000
29	1	0	-3.451511	11.532052	0.889440
30	1	0	-3.451511	11.532052	-0.889440
31	1	0	-5.770942	11.180853	0.000000
32	1	0	-5.219556	9.742369	-0.887249
33	1	0	-5.219556	9.742369	0.887249
34	6	0	3.643907	9.420768	0.000000
35	6	0	5.058444	9.973555	0.000000
36	1	0	3.463086	8.800580	0.889445
37	1	0	3.463086	8.800580	-0.889445
38	1	0	5.782460	9.151623	0.000000
39	1	0	5.231298	10.590100	-0.887283
40	1	0	5.231298	10.590100	0.887283
41	6	0	-3.637761	-0.744233	0.000000
42	6	0	-5.052338	-0.191456	0.000000
43	1	0	-3.457052	-1.364536	-0.889414
44	1	0	-3.457052	-1.364536	0.889414

APÉNDICE

45	1	0	-5.776476	-1.013292	0.000000
46	1	0	-5.225042	0.425173	0.887261
47	1	0	-5.225042	0.425173	-0.887261
48	6	0	3.637761	0.744233	0.000000
49	6	0	5.052338	0.191456	0.000000
50	1	0	3.457052	1.364536	-0.889414
51	1	0	3.457052	1.364536	0.889414
52	1	0	5.776476	1.013292	0.000000
53	1	0	5.225042	-0.425173	0.887261
54	1	0	5.225042	-0.425173	-0.887261
55	8	0	-2.738111	9.798858	0.000000
56	8	0	2.749518	10.533817	0.000000
57	8	0	-2.743617	0.368688	0.000000
58	8	0	2.743617	-0.368688	0.000000
59	6	0	1.189836	-2.624198	0.000000
60	6	0	0.571807	-3.825435	0.000000
61	6	0	1.356886	-5.083704	0.000000
62	6	0	0.569626	-6.341250	0.000000
63	6	0	1.186156	-7.543042	0.000000
64	6	0	0.567281	-8.862200	0.000000
65	6	0	-0.826660	-9.047258	0.000000
66	6	0	1.392266	-10.019162	0.000000
67	6	0	-1.403919	-10.313836	0.000000
68	1	0	-1.460232	-8.170070	0.000000
69	6	0	0.815332	-11.285516	0.000000
70	6	0	-0.578917	-11.470641	0.000000
71	1	0	1.449002	-12.162647	0.000000
72	8	0	2.589342	-5.085225	0.000000
73	1	0	2.275536	-2.645396	0.000000
74	1	0	-0.512338	-3.916058	0.000000
75	1	0	-0.514383	-6.249092	0.000000
76	1	0	2.271848	-7.522972	0.000000
77	6	0	-3.643907	-9.420768	0.000000
78	6	0	-5.058444	-9.973555	0.000000
79	1	0	-3.463086	-8.800580	0.889445
80	1	0	-3.463086	-8.800580	-0.889445
81	1	0	-5.782460	-9.151623	0.000000
82	1	0	-5.231298	-10.590100	-0.887283
83	1	0	-5.231298	-10.590100	0.887283
84	6	0	3.632199	-10.911689	0.000000
85	6	0	5.046816	-10.358989	0.000000
86	1	0	3.451511	-11.532052	0.889440
87	1	0	3.451511	-11.532052	-0.889440
88	1	0	5.770942	-11.180853	0.000000
89	1	0	5.219556	-9.742369	-0.887249
90	1	0	5.219556	-9.742369	0.887249
91	8	0	-2.749518	-10.533817	0.000000
92	8	0	2.738111	-9.798858	0.000000
93	6	0	-1.197124	-12.789480	0.000000
94	6	0	-0.580105	-13.991544	0.000000
95	6	0	-1.366046	-15.248354	0.000000
96	6	0	-0.578917	-16.508196	0.000000
97	6	0	-1.194854	-17.708982	0.000000
98	6	0	-0.572383	-19.029497	0.000000
99	6	0	0.823512	-19.204799	0.000000
100	6	0	-1.402015	-20.184880	0.000000
101	6	0	1.404119	-20.471896	0.000000
102	1	0	1.451950	-18.323824	0.000000
103	6	0	-0.821478	-21.449930	0.000000
104	6	0	0.569228	-21.611801	0.000000

105	1	0	-1.415446	-22.355888	0.000000
106	1	0	-2.282863	-12.809623	0.000000
107	1	0	0.503903	-14.083085	0.000000
108	1	0	0.505123	-16.415724	0.000000
109	1	0	-2.280555	-17.691706	0.000000
110	6	0	3.646244	-19.587334	0.000000
111	6	0	5.060111	-20.141467	0.000000
112	1	0	3.466052	-18.967401	-0.889438
113	1	0	3.466052	-18.967401	0.889438
114	1	0	5.784951	-19.320408	0.000000
115	1	0	5.233071	-20.757429	0.887815
116	1	0	5.233071	-20.757429	-0.887815
117	6	0	-3.633018	-21.088037	0.000000
118	6	0	-5.051403	-20.546356	0.000000
119	1	0	-3.444919	-21.705995	-0.888652
120	1	0	-3.444919	-21.705995	0.888652
121	1	0	-5.767781	-21.374831	0.000000
122	1	0	-5.230059	-19.931498	0.887430
123	1	0	-5.230059	-19.931498	-0.887430
124	8	0	2.749239	-20.699844	0.000000
125	8	0	-2.745842	-19.965518	0.000000
126	8	0	-2.597935	-15.251287	0.000000
127	6	0	1.197124	12.789480	0.000000
128	6	0	0.580105	13.991544	0.000000
129	6	0	1.366046	15.248354	0.000000
130	6	0	0.578917	16.508196	0.000000
131	6	0	1.194854	17.708982	0.000000
132	6	0	0.572383	19.029497	0.000000
133	6	0	-0.823512	19.204799	0.000000
134	6	0	1.402015	20.184880	0.000000
135	6	0	-1.404119	20.471896	0.000000
136	1	0	-1.451950	18.323824	0.000000
137	6	0	0.821478	21.449930	0.000000
138	6	0	-0.569228	21.611801	0.000000
139	1	0	1.415446	22.355888	0.000000
140	8	0	2.597935	15.251287	0.000000
141	6	0	-3.646244	19.587334	0.000000
142	6	0	-5.060111	20.141467	0.000000
143	1	0	-3.466052	18.967401	-0.889438
144	1	0	-3.466052	18.967401	0.889438
145	1	0	-5.784951	19.320408	0.000000
146	1	0	-5.233071	20.757429	0.887815
147	1	0	-5.233071	20.757429	-0.887815
148	6	0	3.633018	21.088037	0.000000
149	6	0	5.051403	20.546356	0.000000
150	1	0	3.444919	21.705995	-0.888652
151	1	0	3.444919	21.705995	0.888652
152	1	0	5.767781	21.374831	0.000000
153	1	0	5.230059	19.931498	0.887430
154	1	0	5.230059	19.931498	-0.887430
155	8	0	-2.749239	20.699844	0.000000
156	8	0	2.745842	19.965518	0.000000
157	1	0	2.282863	12.809623	0.000000
158	1	0	-0.503903	14.083085	0.000000
159	1	0	-0.505123	16.415724	0.000000
160	1	0	2.280555	17.691706	0.000000
161	6	0	-1.120824	22.984486	0.000000
162	6	0	1.120824	-22.984486	0.000000
163	8	0	0.426529	-23.988504	0.000000
164	8	0	-0.426529	23.988504	0.000000

165	1	0	2.222916	-23.059243	0.000000
166	1	0	-2.222916	23.059243	0.000000

Hexámero parabutano sustituido simetría C_{2v} TD

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	15.426678	1.383401
2	6	0	0.000000	14.147812	0.833493
3	6	0	0.000000	13.932699	-0.555975
4	6	0	0.000000	15.071468	-1.406123
5	6	0	0.000000	16.349883	-0.856565
6	6	0	0.000000	16.565216	0.533224
7	1	0	0.000000	13.284230	1.485658
8	1	0	0.000000	17.213188	-1.509025
9	6	0	0.000000	12.601124	-1.146467
10	6	0	0.000000	11.411667	-0.506507
11	6	0	0.000000	10.140626	-1.272083
12	6	0	0.000000	8.894844	-0.467250
13	6	0	0.000000	7.685626	-1.069546
14	6	0	0.000000	6.373319	-0.438135
15	6	0	0.000000	6.201167	0.957538
16	6	0	0.000000	5.208790	-1.252316
17	6	0	0.000000	4.939910	1.546523
18	1	0	0.000000	7.084573	1.582691
19	6	0	0.000000	3.947903	-0.663304
20	6	0	0.000000	3.775465	0.732248
21	1	0	0.000000	3.064915	-1.288841
22	1	0	0.000000	12.558281	-2.231535
23	1	0	0.000000	11.339201	0.579086
24	1	0	0.000000	9.001283	0.615553
25	1	0	0.000000	7.694470	-2.155459
26	8	0	0.000000	10.122003	-2.504479
27	6	0	0.000000	15.915361	-3.664075
28	6	0	0.000000	15.332697	-5.066507
29	1	0	-0.889372	16.539869	-3.497029
30	1	0	0.889372	16.539869	-3.497029
31	1	0	0.000000	16.139240	-5.807653
32	1	0	0.887242	14.712532	-5.226235
33	1	0	-0.887242	14.712532	-5.226235
34	6	0	0.000000	14.582578	3.641522
35	6	0	0.000000	15.165492	5.043789
36	1	0	-0.889375	13.958251	3.474377
37	1	0	0.889375	13.958251	3.474377
38	1	0	0.000000	14.358958	5.784906
39	1	0	0.887288	15.785582	5.203586
40	1	0	-0.887288	15.785582	5.203586
41	6	0	0.000000	4.294067	-3.482519
42	6	0	0.000000	4.832315	-4.902597
43	1	0	0.889345	3.675204	-3.295885
44	1	0	-0.889345	3.675204	-3.295885
45	1	0	0.000000	4.002865	-5.617996
46	1	0	-0.887250	5.447163	-5.081724
47	1	0	0.887250	5.447163	-5.081724
48	6	0	0.000000	5.853601	3.777049
49	6	0	0.000000	5.314893	5.196941
50	1	0	0.889342	6.472524	3.590583
51	1	0	-0.889342	6.472524	3.590583
52	1	0	0.000000	6.144102	5.912611

APÉNDICE

53	1	0	-0.887258	4.700004	5.375891
54	1	0	0.887258	4.700004	5.375891
55	8	0	0.000000	14.822407	-2.746621
56	8	0	0.000000	15.675669	2.723578
57	8	0	0.000000	5.415521	-2.599980
58	8	0	0.000000	4.732461	2.894053
59	6	0	0.000000	2.461066	1.360518
60	6	0	0.000000	1.256581	0.749148
61	6	0	0.000000	0.000000	1.537174
62	6	0	0.000000	-1.256581	0.749148
63	6	0	0.000000	-2.461066	1.360518
64	6	0	0.000000	-3.775465	0.732248
65	6	0	0.000000	-3.947903	-0.663304
66	6	0	0.000000	-4.939910	1.546523
67	6	0	0.000000	-5.208790	-1.252316
68	1	0	0.000000	-3.064915	-1.288841
69	6	0	0.000000	-6.201167	0.957538
70	6	0	0.000000	-6.373319	-0.438135
71	1	0	0.000000	-7.084573	1.582691
72	8	0	0.000000	0.000000	2.769611
73	1	0	0.000000	2.447213	2.446394
74	1	0	0.000000	1.161373	-0.334636
75	1	0	0.000000	-1.161373	-0.334636
76	1	0	0.000000	-2.447213	2.446394
77	6	0	0.000000	-4.294067	-3.482519
78	6	0	0.000000	-4.832315	-4.902597
79	1	0	-0.889345	-3.675204	-3.295885
80	1	0	0.889345	-3.675204	-3.295885
81	1	0	0.000000	-4.002865	-5.617996
82	1	0	0.887250	-5.447163	-5.081724
83	1	0	-0.887250	-5.447163	-5.081724
84	6	0	0.000000	-5.853601	3.777049
85	6	0	0.000000	-5.314893	5.196941
86	1	0	-0.889342	-6.472524	3.590583
87	1	0	0.889342	-6.472524	3.590583
88	1	0	0.000000	-6.144102	5.912611
89	1	0	0.887258	-4.700004	5.375891
90	1	0	-0.887258	-4.700004	5.375891
91	8	0	0.000000	-5.415521	-2.599980
92	8	0	0.000000	-4.732461	2.894053
93	6	0	0.000000	-7.685626	-1.069546
94	6	0	0.000000	-8.894844	-0.467250
95	6	0	0.000000	-10.140626	-1.272083
96	6	0	0.000000	-11.411667	-0.506507
97	6	0	0.000000	-12.601124	-1.146467
98	6	0	0.000000	-13.932699	-0.555975
99	6	0	0.000000	-14.147812	0.833493
100	6	0	0.000000	-15.071468	-1.406123
101	6	0	0.000000	-15.426678	1.383401
102	1	0	0.000000	-13.284230	1.485658
103	6	0	0.000000	-16.349883	-0.856565
104	6	0	0.000000	-16.565216	0.533224
105	1	0	0.000000	-17.213188	-1.509025
106	1	0	0.000000	-7.694470	-2.155459
107	1	0	0.000000	-9.001283	0.615553
108	1	0	0.000000	-11.339201	0.579086
109	1	0	0.000000	-12.558281	-2.231535
110	6	0	0.000000	-14.582578	3.641522
111	6	0	0.000000	-15.165492	5.043789
112	1	0	0.889375	-13.958251	3.474377

113	1	0	-0.889375	-13.958251	3.474377
114	1	0	0.000000	-14.358958	5.784906
115	1	0	-0.887288	-15.785582	5.203586
116	1	0	0.887288	-15.785582	5.203586
117	6	0	0.000000	-15.915361	-3.664075
118	6	0	0.000000	-15.332697	-5.066507
119	1	0	0.889372	-16.539869	-3.497029
120	1	0	-0.889372	-16.539869	-3.497029
121	1	0	0.000000	-16.139240	-5.807653
122	1	0	-0.887242	-14.712532	-5.226235
123	1	0	0.887242	-14.712532	-5.226235
124	8	0	0.000000	-15.675669	2.723578
125	8	0	0.000000	-14.822407	-2.746621
126	8	0	0.000000	-10.122003	-2.504479
127	6	0	0.000000	17.897330	1.121464
128	6	0	0.000000	19.084741	0.476714
129	6	0	0.000000	20.359799	1.232541
130	6	0	0.000000	21.599996	0.414651
131	6	0	0.000000	22.815584	1.000667
132	6	0	0.000000	24.119870	0.345439
133	6	0	0.000000	24.259543	-1.054276
134	6	0	0.000000	25.295957	1.145575
135	6	0	0.000000	25.511518	-1.667052
136	1	0	0.000000	23.362706	-1.660043
137	6	0	0.000000	26.545838	0.532922
138	6	0	0.000000	26.672220	-0.861412
139	1	0	0.000000	27.466622	1.103695
140	8	0	0.000000	20.392594	2.464000
141	6	0	0.000000	24.569428	-3.884555
142	6	0	0.000000	25.086214	-5.312401
143	1	0	0.889381	23.954061	-3.688476
144	1	0	-0.889381	23.954061	-3.688476
145	1	0	0.000000	24.246177	-6.015148
146	1	0	-0.887815	25.697425	-5.501614
147	1	0	0.887815	25.697425	-5.501614
148	6	0	0.000000	26.255772	3.351847
149	6	0	0.000000	25.751021	4.783673
150	1	0	0.888596	26.869006	3.148081
151	1	0	-0.888596	26.869006	3.148081
152	1	0	0.000000	26.597949	5.478129
153	1	0	-0.887421	25.140975	4.978292
154	1	0	0.887421	25.140975	4.978292
155	8	0	0.000000	25.704614	-3.017286
156	8	0	0.000000	25.111116	2.494221
157	1	0	0.000000	17.942603	2.206496
158	1	0	0.000000	19.151108	-0.609175
159	1	0	0.000000	21.480507	-0.666816
160	1	0	0.000000	22.824995	2.086514
161	6	0	0.000000	-17.897330	1.121464
162	6	0	0.000000	-19.084741	0.476714
163	6	0	0.000000	-20.359799	1.232541
164	6	0	0.000000	-21.599996	0.414651
165	6	0	0.000000	-22.815584	1.000667
166	6	0	0.000000	-24.119870	0.345439
167	6	0	0.000000	-25.295957	1.145575
168	6	0	0.000000	-24.259543	-1.054276
169	6	0	0.000000	-26.545838	0.532922
170	6	0	0.000000	-25.511518	-1.667052
171	1	0	0.000000	-23.362706	-1.660043
172	6	0	0.000000	-26.672220	-0.861412

APÉNDICE

173	1	0	0.000000	-27.466622	1.103695
174	6	0	0.000000	-26.255772	3.351847
175	6	0	0.000000	-25.751021	4.783673
176	1	0	-0.888596	-26.869006	3.148081
177	1	0	0.888596	-26.869006	3.148081
178	1	0	0.000000	-26.597949	5.478129
179	1	0	0.887421	-25.140975	4.978292
180	1	0	-0.887421	-25.140975	4.978292
181	6	0	0.000000	-24.569428	-3.884555
182	6	0	0.000000	-25.086214	-5.312401
183	1	0	-0.889381	-23.954061	-3.688476
184	1	0	0.889381	-23.954061	-3.688476
185	1	0	0.000000	-24.246177	-6.015148
186	1	0	0.887815	-25.697425	-5.501614
187	1	0	-0.887815	-25.697425	-5.501614
188	8	0	0.000000	-25.111116	2.494221
189	8	0	0.000000	-25.704614	-3.017286
190	1	0	0.000000	-17.942603	2.206496
191	1	0	0.000000	-19.151108	-0.609175
192	1	0	0.000000	-21.480507	-0.666816
193	1	0	0.000000	-22.824995	2.086514
194	8	0	0.000000	-20.392594	2.464000
195	6	0	0.000000	-28.030235	-1.448202
196	8	0	0.000000	-29.051927	-0.780144
197	1	0	0.000000	-28.076430	-2.551912
198	6	0	0.000000	28.030235	-1.448202
199	8	0	0.000000	29.051927	-0.780144
200	1	0	0.000000	28.076430	-2.551912

APENDICE C

Energías de excitación e intensidad del oscilador. Cálculo por TDDFT

Dimero PE no sustituido simetría D_{2h}

Excited State 1: Singlet-B1U 4.1705 eV
297.29 nm f=0.9302

44 -> 52 -0.15128
47 -> 48 0.63807

This state for optimization and/or second-order correction.

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-B2U 4.7508 eV
260.98 nm f=0.0000

45 -> 51 0.10423
46 -> 48 0.46365
47 -> 49 0.52412

Excited State 3: Singlet-B3G 4.7546 eV
260.76 nm f=0.0000

45 -> 48 0.46329
46 -> 51 0.10460
47 -> 50 0.52389

Excited State 4: Singlet-AU 4.7556 eV
260.71 nm f=0.0000

44 -> 48 0.69966

Excited State 5: Singlet-AG 5.3480 eV
231.83 nm f=0.0000

43 -> 48 0.46684
47 -> 51 0.53420

Excited State 6: Singlet-B3G 5.4482 eV
227.57 nm f=0.0000

43 -> 49 -0.16429
45 -> 48 0.47942
46 -> 51 -0.12046
47 -> 50 -0.42830

Excited State 7: Singlet-B2U 5.4613 eV
227.02 nm f=0.1218

43 -> 50 -0.17095
45 -> 51 -0.12608
46 -> 48 0.47768
47 -> 49 -0.42673

Excited State 8: Singlet-AU 5.8738 eV
211.08 nm f=0.0000

42 -> 52 0.10093
47 -> 52 0.69466

Excited State 9: Singlet-AG 5.9413 eV
208.68 nm f=0.0000

43 -> 48 0.42839
45 -> 49 0.24473
46 -> 50 0.24372
47 -> 51 -0.35623

Excited State 10: Singlet-B3U 6.2882 eV
197.17 nm f=0.0000

44 -> 49 0.70434

Trimero PE no sustituido simetría D_{2h}

Excited State 1: Singlet-B1U 3.4433 eV
360.08 nm f=1.8893

73 -> 74 0.64631

This state for optimization and/or second-order correction.

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-AG 4.2134 eV
294.26 nm f=0.0000

72 -> 74 0.59141
73 -> 75 0.38091

Excited State 3: Singlet-B2U 4.4324 eV
279.72 nm f=0.0000

69 -> 74 0.46461
73 -> 76 0.53314

Excited State 4: Singlet-B1G 4.5189 eV
274.37 nm f=0.0000

67 -> 75 -0.15355
68 -> 74 0.68333

Excited State 5: Singlet-AU 4.5719 eV
271.19 nm f=0.0000

67 -> 74 0.68003
68 -> 75 -0.16731

Excited State 6: Singlet-B2U 4.5958 eV
269.78 nm f=0.0005

70 -> 75 -0.14524
71 -> 74 0.50307
72 -> 77 -0.16800
73 -> 78 -0.44434

Excited State 7: Singlet-B3G 4.5958 eV
269.78 nm f=0.0000

70 -> 74 0.50329
71 -> 75 -0.14532
72 -> 78 -0.16772
73 -> 77 -0.44462

Excited State 8: Singlet-AG 4.5972 eV
269.70 nm f=0.0000

67 -> 80 0.12804
68 -> 81 0.12662
72 -> 74 -0.30612
73 -> 75 0.54864

Excited State 9: Singlet-B3G 5.0095 eV
 247.50 nm f=0.0000
 70 -> 74 0.45358
 73 -> 77 0.50212

Excited State 10: Singlet-B2U 5.0100 eV
 247.47 nm f=0.0443
 71 -> 74 0.45323
 73 -> 78 0.50173

Tetrámero PE no sustituido simetría D_{2h}

Excited State 1: Singlet-B1U 3.0739 eV
 403.35 nm f=2.7271
 99 ->100 0.65523

This state for optimization and/or second-order correction.

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-AG 3.6672 eV
 338.09 nm f=0.0000
 98 ->100 0.58773
 99 ->101 -0.38654

Excited State 3: Singlet-AG 3.9970 eV
 310.19 nm f=0.0000
 98 ->100 0.31846
 99 ->101 0.54590

Excited State 4: Singlet-B2U 4.3662 eV
 283.96 nm f=0.0000
 93 ->101 -0.11169
 94 ->100 0.46455
 98 ->104 -0.12853
 99 ->103 0.50402

Excited State 5: Singlet-B3G 4.3691 eV
 283.77 nm f=0.0000
 93 ->100 0.46466
 94 ->101 -0.11207
 98 ->103 -0.12951
 99 ->104 0.50334

Excited State 6: Singlet-B1U 4.3746 eV
 283.42 nm f=0.0545
 97 ->100 0.61786
 98 ->101 0.23824
 99 ->102 0.22852

Excited State 7: Singlet-AU 4.4064 eV
 281.38 nm f=0.0000
 90 ->100 0.38310
 90 ->102 -0.10360
 91 ->101 -0.10532
 92 ->100 0.56662

Excited State 8: Singlet-B1U 4.4825 eV
 276.60 nm f=0.3126
 97 ->100 -0.12727
 98 ->101 0.61133

99 ->102 -0.27818

Excited State 9: Singlet-B1G 4.4904 eV
 276.11 nm f=0.0000
 90 ->101 0.14768
 91 ->100 0.63785
 92 ->101 -0.24529

Excited State 10: Singlet-AU 4.5067 eV
 275.11 nm f=0.0000
 90 ->100 0.55180
 91 ->101 0.26607
 92 ->100 -0.33288

Pentámero PE no sustituido simetría D_{2h}

Excited State 1: Singlet-B1U 2.8642 eV
 432.87 nm f=3.4853
 125 ->126 0.66111

This state for optimization and/or second-order correction.

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-AG 3.3648 eV
 368.48 nm f=0.0000
 124 ->126 0.60050
 125 ->127 -0.36121

Excited State 3: Singlet-AG 3.6045 eV
 343.97 nm f=0.0000
 124 ->126 0.30095
 125 ->127 0.56558

Excited State 4: Singlet-B1U 3.8986 eV
 318.02 nm f=0.2011
 123 ->126 0.57713
 124 ->127 0.34488
 125 ->128 -0.19241

Excited State 5: Singlet-B1U 3.9783 eV
 311.65 nm f=0.4088
 123 ->126 -0.22362
 124 ->127 0.54989
 125 ->128 0.34268

Excited State 6: Singlet-B1U 4.3066 eV
 287.89 nm f=0.0980
 123 ->126 0.26909
 124 ->127 -0.16200
 125 ->128 0.55083

Excited State 7: Singlet-B2U 4.3161 eV
 287.26 nm f=0.0001
 117 ->126 0.47107
 117 ->128 0.10503
 123 ->129 0.12840
 125 ->129 0.49929

Excited State 8: Singlet-B3G 4.3515 eV
 284.92 nm f=0.0000

118 ->126	-0.45102	148 ->152	0.25555
119 ->127	0.19365	149 ->153	0.50829
124 ->131	-0.21909	150 ->154	0.35858
125 ->130	0.45678	151 ->155	0.17945
Excited State 9: Singlet-B2U 4.3516 eV 284.92 nm f=0.0001		Excited State 8: Singlet-AG 4.0934 eV 302.89 nm f=0.0000	
118 ->127	0.19370	148 ->152	0.55369
119 ->126	-0.44750	149 ->153	-0.39032
124 ->130	-0.22132	150 ->154	0.11620
125 ->131	0.45518	151 ->155	0.10759
Excited State 10: Singlet-B1G 4.3592 eV 284.42 nm f=0.0000		Excited State 9: Singlet-AG 4.2257 eV 293.41 nm f=0.0000	
113 ->127	-0.12763	148 ->152	-0.18583
114 ->126	0.44116	149 ->153	-0.17291
114 ->128	0.10113	150 ->154	0.55027
115 ->127	-0.12326	151 ->155	-0.30177
116 ->126	0.49886	Excited State 10: Singlet-B2U 4.3025 eV 288.17 nm f=0.0002	
Hexámero PE no sustituido simetría D_{2h}		141 ->153	-0.10674
Excited State 1: Singlet-B1U 2.7361 eV 453.14 nm f=4.2077		142 ->152	0.46738
150 ->153	0.10769	149 ->156	-0.12043
151 ->152	0.66339	150 ->157	-0.12038
This state for optimization and/or second-order correction.		151 ->156	0.47555
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.		Dimero PE etoxy-sustituido simetría C_{2h}	
Excited State 2: Singlet-AG 3.1788 eV 390.03 nm f=0.0000		Excited State 1: Singlet-BU 3.5534 eV 348.92 nm f=0.6188	
150 ->152	0.62469	95 -> 96	0.64481
151 ->153	-0.30796	This state for optimization and/or second-order correction.	
Excited State 3: Singlet-AG 3.3399 eV 371.22 nm f=0.0000		Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.	
150 ->152	0.25390	Excited State 2: Singlet-AG 3.9451 eV 314.27 nm f=0.0000	
151 ->153	0.59835	94 -> 96	0.66500
Excited State 4: Singlet-B1U 3.5926 eV 345.11 nm f=0.3943		95 -> 99	0.13423
149 ->152	0.53591	Excited State 3: Singlet-BU 4.4588 eV 278.07 nm f=0.2552	
150 ->153	-0.41508	92 ->100	0.11535
151 ->154	0.14939	93 -> 96	0.62901
Excited State 5: Singlet-B1U 3.6559 eV 339.13 nm f=0.4299		95 -> 98	-0.21594
149 ->152	0.30718	Excited State 4: Singlet-AU 4.6568 eV 266.24 nm f=0.0000	
150 ->153	0.49827	92 -> 96	0.69930
151 ->154	0.35459	Excited State 5: Singlet-AG 4.6741 eV 265.26 nm f=0.0000	
Excited State 6: Singlet-B1U 3.9445 eV 314.32 nm f=0.1263		91 -> 96	-0.21017
149 ->152	-0.27549	93 -> 99	-0.11740
150 ->153	-0.15308	95 -> 97	0.64828
151 ->154	0.55748	Excited State 6: Singlet-BU 5.1092 eV 242.67 nm f=0.1202	
Excited State 7: Singlet-AG 4.0574 eV 305.58 nm f=0.0000		93 -> 96	-0.19124

93 -> 98	-0.10001	
94 -> 97	0.45336	
94 -> 99	0.13652	
95 -> 98	-0.43927	
Excited State 7: Singlet-BU 5.3459 eV		
231.93 nm f=0.1289		
94 -> 97	0.49631	
95 -> 98	0.44653	
Excited State 8: Singlet-AG 5.4373 eV		
228.03 nm f=0.0000		
91 -> 96	-0.11070	
93 -> 97	0.22281	
95 -> 99	0.62280	
Excited State 9: Singlet-AU 5.5229 eV		
224.49 nm f=0.0000		
93 ->100	0.14455	
95 ->100	0.68092	
Excited State 10: Singlet-AG 5.6041 eV		
221.24 nm f=0.0000		
91 -> 96	0.50036	
93 -> 97	-0.10436	
94 -> 98	0.40885	
95 -> 97	0.12165	
95 -> 99	0.10569	

Trímero PE etoxy-sustituido simetría C_{2h}

Excited State 1: Singlet-BU 2.9809 eV		
415.93 nm f=1.4787		
145 ->146	0.64740	
This state for optimization and/or second-order correction.		
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.		
Excited State 2: Singlet-AG 3.4780 eV		
356.48 nm f=0.0000		
144 ->146	0.67218	
145 ->147	-0.12892	
Excited State 3: Singlet-BU 3.6358 eV		
341.01 nm f=0.0007		
143 ->146	0.66901	
145 ->151	0.10956	
Excited State 4: Singlet-AG 3.9561 eV		
313.40 nm f=0.0000		
141 ->146	0.19790	
145 ->147	0.64144	
Excited State 5: Singlet-BU 4.0402 eV		
306.87 nm f=0.3524		
142 ->146	0.64917	
145 ->149	0.17344	

Excited State 6: Singlet-AG 4.4089 eV		
281.22 nm f=0.0000		

141 ->146	0.62880	
145 ->147	-0.14717	
Excited State 7: Singlet-BG 4.4558 eV		
278.25 nm f=0.0000		
139 ->146	0.68261	
140 ->147	-0.15423	
Excited State 8: Singlet-AU 4.4573 eV		
278.16 nm f=0.0000		
139 ->147	-0.15476	
140 ->146	0.68253	
Excited State 9: Singlet-BU 4.4801 eV		
276.75 nm f=0.0480		
138 ->146	0.13692	
141 ->150	-0.10115	
144 ->147	0.59332	
145 ->148	0.23166	
145 ->151	-0.10975	
Excited State 10: Singlet-BU 4.6003 eV		
269.51 nm f=0.0247		
138 ->146	0.14771	
144 ->147	-0.26940	
145 ->148	0.61028	

Tetrámero PE etoxy-sustituido simetría C_{2h}

Excited State 1: Singlet-BU 2.6674 eV		
464.82 nm f=2.2887		
195 ->196	0.65384	
This state for optimization and/or second-order correction.		
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.		
Excited State 2: Singlet-AG 3.1452 eV		
394.20 nm f=0.0000		
194 ->196	0.65179	
195 ->197	0.22553	
Excited State 3: Singlet-BU 3.4367 eV		
360.76 nm f=0.0002		
193 ->196	0.67770	
Excited State 4: Singlet-AG 3.4619 eV		
358.13 nm f=0.0000		
190 ->196	0.10561	
192 ->196	-0.19738	
194 ->196	-0.16052	
195 ->197	0.60278	
Excited State 5: Singlet-AG 3.5088 eV		
353.35 nm f=0.0000		
192 ->196	0.64326	
195 ->197	0.16637	

Excited State 6: Singlet-BU 3.8629 eV		
320.96 nm f=0.2179		

191 ->196 0.60472
 194 ->197 -0.24193
 195 ->200 0.15091

Excited State 7: Singlet-BU 3.8877 eV
 318.92 nm f=0.3976

191 ->196 0.25732
 194 ->197 0.62537

Excited State 8: Singlet-AG 4.0686 eV
 304.73 nm f=0.0000

190 ->196 0.65075

Excited State 9: Singlet-BU 4.1572 eV
 298.24 nm f=0.0072

189 ->196 -0.25964
 195 ->198 0.62682

Excited State 10: Singlet-AG 4.1834 eV
 296.37 nm f=0.0000

193 ->197 0.66704

Hexámero PE etoxy-sustituido simetría C_{2h}

Excited State 1: Singlet-BU 2.3652 eV
 524.21 nm f=3.7210

294 -> 297 -0.10721
 295 -> 296 0.66085

This state for optimization and/or second-order correction.

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-AG 2.7620 eV
 448.90 nm f=0.0000

294 -> 296 0.65044
 295 -> 297 0.22900

Excited State 3: Singlet-AG 2.9175 eV
 424.97 nm f=0.0000

294 -> 296 -0.17099
 295 -> 297 0.63150

Excited State 4: Singlet-BU 3.0720 eV
 403.59 nm f=0.0144

293 -> 296 0.65971
 294 -> 297 -0.11164
 295 -> 298 0.15172

Excited State 5: Singlet-BU 3.2024 eV
 387.16 nm f=0.5935

294 -> 297 0.65134
 295 -> 296 0.11917
 295 -> 298 0.14935

Excited State 6: Singlet-AG 3.2851 eV
 377.41 nm f=0.0000

290 -> 296 -0.18826
 292 -> 296 0.64511

Excited State 7: Singlet-BU 3.3898 eV
 365.76 nm f=0.0027

290 -> 297 -0.12081
 291 -> 296 0.64761
 295 -> 298 0.15226

Excited State 8: Singlet-AG 3.4087 eV
 363.73 nm f=0.0000

290 -> 296 0.64169
 291 -> 297 -0.14239
 292 -> 296 0.18574

Excited State 9: Singlet-BU 3.4493 eV
 359.45 nm f=0.0448

287 -> 296 -0.13410
 291 -> 296 -0.14483
 295 -> 298 0.61703

Excited State 10: Singlet-AG 3.5125 eV
 352.98 nm f=0.0000

293 -> 297 0.67146

Dímero PE alcoxy-sustituido simetría C_s

Excited State 1: Singlet-A' 3.7261 eV
 332.75 nm f=0.5633

77 -> 78 0.63928
 77 -> 80 -0.10979

This state for optimization and/or second-order correction.

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A' 3.9368 eV
 314.94 nm f=0.0000

76 -> 78 0.68894

Excited State 3: Singlet-A' 4.1436 eV
 299.22 nm f=0.0102

75 -> 78 0.21780
 77 -> 79 0.64029

Excited State 4: Singlet-A' 4.4005 eV
 281.75 nm f=0.2042

74 -> 78 -0.27824
 75 -> 78 0.13291
 77 -> 80 0.59829

Excited State 5: Singlet-A' 4.6834 eV
 264.73 nm f=0.0000

71 -> 78 0.31394
 73 -> 78 0.25431
 73 -> 79 -0.16745
 76 -> 79 0.44054
 76 -> 80 -0.27051

Excited State 6: Singlet-A' 4.8129 eV
 257.61 nm f=0.0004

71 -> 78 0.28684
 73 -> 78 -0.21206
 73 -> 79 0.46640

73 -> 80	0.10161	115 ->119	0.65702
76 -> 80	-0.32889	115 ->120	0.14825
		116 ->120	-0.16022
Excited State 7: Singlet-A' 4.8506 eV		Excited State 5: Singlet-A' 3.9401 eV	
255.61 nm f=0.0108		314.67 nm f=0.0191	
72 -> 78	-0.16594	113 ->119	-0.11660
74 -> 78	0.19842	114 ->119	-0.12183
75 -> 78	0.56617	117 ->119	-0.24689
77 -> 79	-0.19551	118 ->120	-0.11338
77 -> 81	-0.17465	118 ->121	0.59483
		118 ->122	-0.12883
Excited State 8: Singlet-A" 5.0149 eV		Excited State 6: Singlet-A' 4.0347 eV	
247.23 nm f=0.0000		307.30 nm f=0.0007	
71 -> 78	-0.20506	117 ->119	0.59880
71 -> 79	-0.11193	118 ->121	0.19546
73 -> 78	-0.37429	118 ->123	0.18586
73 -> 79	0.12997		
76 -> 79	0.51716	Excited State 7: Singlet-A' 4.0834 eV	
76 -> 80	0.12045	303.63 nm f=0.1741	
		112 ->119	-0.12321
Excited State 9: Singlet-A' 5.0198 eV		113 ->119	0.19890
246.99 nm f=0.1668		114 ->119	-0.10249
72 -> 78	-0.27977	118 ->121	0.16011
72 -> 79	-0.14524	118 ->122	0.60600
72 -> 80	0.10014		
74 -> 78	0.43744	Excited State 8: Singlet-A' 4.4670 eV	
75 -> 78	-0.24545	277.56 nm f=0.0076	
77 -> 80	0.25156	112 ->119	0.25420
77 -> 81	-0.16129	113 ->119	0.23838
		114 ->119	-0.21223
Excited State 10: Singlet-A" 5.1965 eV		117 ->119	-0.10740
238.59 nm f=0.0000		117 ->120	0.14803
71 -> 78	0.36802	117 ->121	0.13498
73 -> 78	0.13846	118 ->120	0.11826
73 -> 79	0.19122	118 ->123	0.44650
76 -> 80	0.53691		
Trímero PE alcoxy-sustituído simetría C_s		Excited State 9: Singlet-A' 4.5176 eV	
Excited State 1: Singlet-A' 3.1707 eV		274.45 nm f=0.0000	
391.03 nm f=1.5240		108 ->120	0.11481
118 ->119	0.64884	109 ->119	0.27245
This state for optimization and/or second-order correction.			
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.			
Excited State 2: Singlet-A' 3.7094 eV		111 ->119 0.10337	
334.24 nm f=0.0024		115 ->119 -0.16798	
113 ->119	-0.12457	115 ->120 0.39447	
118 ->120	0.65046	115 ->122 0.16281	
118 ->121	0.11422	116 ->120 -0.33812	
		116 ->121 -0.16549	
Excited State 3: Singlet-A" 3.7611 eV		Excited State 10: Singlet-A' 4.5490 eV	
329.65 nm f=0.0000		272.55 nm f=0.0220	
115 ->120	-0.12962	112 ->119	0.14920
116 ->119	0.66289	113 ->119	0.12961
116 ->120	-0.14478	114 ->119	0.52049
		117 ->120	0.31400
		118 ->121	0.17369
Excited State 4: Singlet-A" 3.8373 eV		Tetrámero PE alcoxy-sustituído simetría C_s	
323.10 nm f=0.0000		Excited State 1: Singlet-A' 2.8558 eV	
		434.15 nm f=2.3587	

159 ->160 0.65653
 This state for optimization and/or second-order correction.

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A' 3.4131 eV
 363.26 nm f=0.0171

158 ->160 -0.38235
 159 ->161 0.58299

Excited State 3: Singlet-A' 3.5677 eV
 347.52 nm f=0.0035

158 ->160 0.53601
 159 ->161 0.31705
 159 ->162 0.11642
 159 ->165 0.13306

Excited State 4: Singlet-A' 3.6728 eV
 337.58 nm f=0.0041

151 ->160 -0.12637
 159 ->162 0.63713
 159 ->163 0.12073

Excited State 5: Singlet-A" 3.6960 eV
 335.45 nm f=0.0000

154 ->160 -0.15661
 155 ->160 -0.40721
 155 ->162 0.11103
 157 ->160 0.50607
 157 ->161 -0.11559

Excited State 6: Singlet-A" 3.7647 eV
 329.34 nm f=0.0000

155 ->160 0.49301
 157 ->160 0.36772
 157 ->161 -0.26459
 157 ->162 0.11016

Excited State 7: Singlet-A" 3.8201 eV
 324.56 nm f=0.0000

154 ->160 0.60816
 154 ->161 0.22704
 155 ->160 -0.12728
 155 ->161 -0.18746

Excited State 8: Singlet-A' 3.8891 eV
 318.80 nm f=0.0135

152 ->160 -0.12916
 158 ->163 -0.13735
 159 ->163 0.59841
 159 ->164 0.19782

Excited State 9: Singlet-A' 3.9644 eV
 312.75 nm f=0.0953

151 ->160 0.17215
 152 ->160 -0.11123
 158 ->161 0.15387
 159 ->163 -0.22187
 159 ->164 0.54159

159 ->165 -0.15446

Excited State 10: Singlet-A' 4.0661 eV
 304.92 nm f=0.3138

158 ->161 0.64451
 159 ->164 -0.15367

Pentámero PE alcoxy-sustituido simetría C₁

Excited State 1: Singlet-A 2.6720 eV
 464.01 nm f=3.0851

200 ->201 0.66101

This state for optimization and/or second-order correction.

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A 3.1647 eV
 391.77 nm f=0.0449

199 ->201 -0.48886
 200 ->202 0.50189

Excited State 3: Singlet-A 3.2832 eV
 377.63 nm f=0.0036

199 ->201 0.45672
 200 ->202 0.44243

Excited State 4: Singlet-A 3.5505 eV
 349.21 nm f=0.0069

198 ->201 0.17618
 200 ->203 0.63595
 200 ->204 -0.10039

Excited State 5: Singlet-A 3.6349 eV
 341.09 nm f=0.0000

195 ->202 -0.13101
 196 ->201 0.50846
 196 ->203 0.10993
 197 ->201 -0.39813
 197 ->202 0.13389

Excited State 6: Singlet-A 3.6433 eV
 340.31 nm f=0.0056

199 ->203 0.11945
 200 ->203 0.10118
 200 ->204 0.63679

Excited State 7: Singlet-A 3.6605 eV
 338.71 nm f=0.3816

198 ->201 -0.18274
 199 ->202 0.64480
 200 ->201 -0.10352

Excited State 8: Singlet-A 3.6858 eV
 336.39 nm f=0.0000

194 ->201 0.23619
 195 ->201 0.43675
 196 ->201 -0.26617
 197 ->201 -0.28455
 197 ->202 0.21110

Excited State 9: Singlet-A 3.7386 eV
 331.64 nm f=0.0000
 194 ->201 0.10935
 195 ->201 0.38556
 196 ->201 0.26197
 196 ->202 -0.22145
 197 ->201 0.30487
 197 ->202 -0.25212
 197 ->203 -0.15498

Excited State 10: Singlet-A 3.7777 eV
 328.20 nm f=0.0350
 198 ->201 0.59829
 199 ->202 0.12916
 200 ->205 0.15195
 200 ->208 0.16513

Dímero parabutanona no sustituido simetría C_{2v}

Excited State 1: Singlet-A2 2.8502 eV
 435.01 nm f=0.0000
 74 -> 77 0.67012
 74 -> 79 -0.13690

This state for optimization and/or second-order correction.

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-B1 3.3203 eV
 373.41 nm f=0.0000
 72 -> 78 -0.33550
 73 -> 77 0.56969
 73 -> 79 0.16916

Excited State 3: Singlet-A2 3.3209 eV
 373.35 nm f=0.0000
 72 -> 77 0.56773
 72 -> 79 0.16714
 73 -> 78 -0.33882

Excited State 4: Singlet-B2 3.3616 eV
 368.83 nm f=1.2134
 76 -> 77 0.65951

Excited State 5: Singlet-A1 3.6501 eV
 339.68 nm f=0.0305
 75 -> 77 0.61473
 76 -> 78 0.26636

Excited State 6: Singlet-B2 4.0262 eV
 307.95 nm f=0.0224
 71 -> 77 0.66663
 75 -> 80 0.11562
 76 -> 81 -0.13482

Excited State 7: Singlet-A1 4.0286 eV
 307.76 nm f=0.0172
 70 -> 77 0.66421
 75 -> 81 0.11806
 76 -> 80 -0.13192

Excited State 8: Singlet-B1 4.1300 eV
 300.20 nm f=0.0000
 74 -> 78 0.69574

Excited State 9: Singlet-A2 4.2351 eV
 292.76 nm f=0.0000
 72 -> 77 0.40676
 72 -> 79 -0.20250
 73 -> 78 0.52415

Excited State 10: Singlet-B1 4.2368 eV
 292.64 nm f=0.0001
 72 -> 78 0.52697
 73 -> 77 0.40465
 73 -> 79 -0.20324

Trímero parabutanona no sustituido simetría C_{2v}

Excited State 1: Singlet-BG 2.8363 eV
 437.13 nm f=0.0000
 113 ->119 -0.31421
 113 ->121 0.12464
 114 ->118 0.59330

This state for optimization and/or second-order correction.

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-AU 2.8420 eV
 436.25 nm f=0.0000
 113 ->118 0.58987
 114 ->119 -0.31988
 114 ->121 0.12586

Excited State 3: Singlet-BU 2.9336 eV
 422.63 nm f=2.0273
 115 ->118 -0.14496
 116 ->119 0.10146
 117 ->118 0.63909

Excited State 4: Singlet-AG 3.3254 eV
 372.84 nm f=0.0000
 117 ->119 0.68480

Excited State 5: Singlet-BG 3.3323 eV
 372.07 nm f=0.0000
 111 ->119 -0.40548
 111 ->121 -0.15915
 112 ->118 0.45201
 112 ->120 0.25517

Excited State 6: Singlet-AU 3.3323 eV
 372.06 nm f=0.0000
 111 ->118 0.45196
 111 ->120 0.25509
 112 ->119 -0.40559
 112 ->121 -0.15920

Excited State 7: Singlet-AG 3.4249 eV
362.01 nm f=0.0000
116 ->118 0.67162

Excited State 8: Singlet-BU 3.4577 eV
358.57 nm f=0.1193
115 ->118 0.64488
117 ->118 0.10709
117 ->120 0.17288

Excited State 9: Singlet-AU 3.7933 eV
326.85 nm f=0.0000
113 ->118 0.33144
113 ->120 -0.15966
114 ->119 0.59815

Excited State 10: Singlet-BG 3.7981 eV
326.44 nm f=0.0000
113 ->119 0.60008
114 ->118 0.32530
114 ->120 -0.16335

Tetrámero parabutanona no sustituido simetría C_{2v}

Excited State 1: Singlet-B2 2.7771 eV
446.45 nm f=2.8193
157 ->160 -0.10792
158 ->159 0.65418

This state for optimization and/or second-order correction.

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A2 2.8241 eV
439.03 nm f=0.0000
154 ->159 0.59806
154 ->161 0.28896
154 ->163 -0.11796

Excited State 3: Singlet-B1 2.8428 eV
436.14 nm f=0.0000
152 ->160 0.43507
153 ->159 0.48523
153 ->161 -0.13974
153 ->163 0.11081

Excited State 4: Singlet-A2 2.8436 eV
436.01 nm f=0.0000
152 ->159 0.48706
152 ->161 -0.12602
152 ->163 0.10328
153 ->160 0.43124

Excited State 5: Singlet-A1 3.0875 eV
401.56 nm f=0.0074
157 ->159 0.58294
158 ->160 0.36251

Excited State 6: Singlet-A1 3.1391 eV
394.96 nm f=0.0138

155 ->159 0.11017
157 ->159 -0.28968
157 ->161 0.15292
158 ->160 0.56145

Excited State 7: Singlet-B2 3.2351 eV
383.25 nm f=0.4287
157 ->160 0.66900
158 ->159 0.13461

Excited State 8: Singlet-A2 3.3376 eV
371.48 nm f=0.0000
150 ->159 -0.36013
150 ->161 0.30229
150 ->163 0.14859
151 ->160 0.40770
151 ->162 0.21143
151 ->164 -0.10495

Excited State 9: Singlet-B2 3.4183 eV
362.71 nm f=0.2335
156 ->159 0.57087
158 ->161 0.35637

Excited State 10: Singlet-A1 3.4338 eV
361.07 nm f=0.0210
155 ->159 0.65282
157 ->161 -0.14349

Pentámero parabutanona no sustituido simetría C_{2v}

Excited State 1: Singlet-BU 2.7066 eV
458.08 nm f=3.7075
198 ->201 0.18988
199 ->200 0.63846

This state for optimization and/or second-order correction.

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-BG 2.8250 eV
438.88 nm f=0.0000
193 ->201 -0.23732
193 ->203 0.21180
193 ->205 0.11359
194 ->200 0.53726
194 ->202 -0.23968

Excited State 3: Singlet-AU 2.8304 eV
438.04 nm f=0.0000
193 ->200 0.53013
193 ->202 -0.23277
194 ->201 -0.24146
194 ->203 0.21240
194 ->205 0.11317

Excited State 4: Singlet-BG 2.8437 eV
436.00 nm f=0.0000
191 ->201 0.45757
192 ->200 0.40659

192 ->202	0.25117		Excited State 3: Singlet-B1	2.8272 eV
			438.54 nm f=0.0000	
Excited State 5: Singlet-AU	2.8438 eV		232 -> 242	0.31998
435.97 nm f=0.0000			232 -> 244	0.23257
191 ->200	0.40532		233 -> 241	0.47212
191 ->202	0.24595		233 -> 245	-0.14355
192 ->201	0.45333		233 -> 247	-0.10467
			234 -> 242	0.15657
Excited State 6: Singlet-AG	2.9697 eV		234 -> 244	0.11388
417.49 nm f=0.0000				
198 ->200	0.52122		Excited State 4: Singlet-A2	2.8349 eV
199 ->201	0.38959		437.35 nm f=0.0000	
			232 -> 241	0.38275
Excited State 7: Singlet-AG	3.0207 eV		232 -> 243	0.18142
410.45 nm f=0.0000			233 -> 242	0.16189
198 ->200	-0.40857		233 -> 244	0.11463
199 ->201	0.55415		234 -> 241	-0.31781
			234 -> 243	-0.29994
Excited State 8: Singlet-BU	3.1141 eV		234 -> 245	-0.19431
398.13 nm f=0.0382			234 -> 247	-0.11194
197 ->200	0.63193			
198 ->201	-0.16055		Excited State 5: Singlet-B1	2.8447 eV
199 ->202	-0.21642		435.84 nm f=0.0000	
			230 -> 242	0.44347
Excited State 9: Singlet-BU	3.1383 eV		230 -> 244	-0.14760
395.06 nm f=0.7706			231 -> 241	0.35294
197 ->202	0.17783		231 -> 243	-0.31074
198 ->201	0.60409			
199 ->200	-0.22838		Excited State 6: Singlet-A2	2.8447 eV
			435.84 nm f=0.0000	
Excited State 10: Singlet-AG	3.2096 eV		230 -> 241	0.35215
386.29 nm f=0.0000			230 -> 243	-0.30915
197 ->201	0.65061		231 -> 242	0.44193
198 ->200	-0.10778		231 -> 244	-0.14673
198 ->202	0.18465			
			Excited State 7: Singlet-A1	2.8695 eV
Hexámero parabutano no sustituido			432.08 nm f=0.0035	
simetría C_{2v}			238 -> 242	-0.12947
Excited State 1: Singlet-B2	2.6665 eV		239 -> 241	0.50169
464.97 nm f=4.6421			240 -> 242	0.40562
239 -> 242	0.24062			
240 -> 241	0.61186		Excited State 8: Singlet-A1	2.9798 eV
240 -> 243	0.11919		416.08 nm f=0.0001	
This state for optimization and/or second-order correction.			238 -> 242	0.11734
Total Energy, E(RPA) = -2954.77113284			239 -> 241	-0.41167
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.			239 -> 243	-0.12025
			240 -> 242	0.54058
Excited State 2: Singlet-A2	2.8252 eV		Excited State 9: Singlet-B2	3.0373 eV
438.85 nm f=0.0000			408.21 nm f=0.6833	
232 -> 241	0.28173		238 -> 241	-0.35937
232 -> 245	-0.15461		239 -> 242	0.49860
232 -> 247	-0.10608		240 -> 241	-0.24737
233 -> 242	0.31686			
233 -> 244	0.23133		Excited State 10: Singlet-B2	3.0672 eV
234 -> 241	0.39135		404.23 nm f=0.0000	
234 -> 243	0.19428		237 -> 242	-0.15491
			238 -> 241	0.51286
			239 -> 242	0.34747
			240 -> 243	-0.26617

Dímero parabutanona sustituido simetría C_{2v}

Excited State 1: Singlet-B2 2.6791 eV
 462.78 nm f=0.6288
 124 ->125 0.66465
 This state for optimization and/or second-order correction.
 Total Energy, E(RPA) = -1573.35520143
 Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A2 2.7961 eV
 443.42 nm f=0.0000
 122 ->125 0.67037
 122 ->127 -0.13841

Excited State 3: Singlet-A1 2.8234 eV
 439.13 nm f=0.0021
 120 ->125 0.13587
 123 ->125 0.65357

Excited State 4: Singlet-B1 3.2399 eV
 382.68 nm f=0.0000
 118 ->126 -0.33711
 119 ->125 0.57163
 119 ->127 0.15694

Excited State 5: Singlet-A2 3.2410 eV
 382.55 nm f=0.0000
 118 ->125 0.56985
 118 ->127 0.15435
 119 ->126 -0.34154

Excited State 6: Singlet-A1 3.4158 eV
 362.97 nm f=0.0192
 120 ->125 0.26882
 124 ->126 0.61492

Excited State 7: Singlet-B2 3.4603 eV
 358.30 nm f=0.0113
 121 ->125 0.37394
 123 ->126 0.55435

Excited State 8: Singlet-B2 3.5551 eV
 348.75 nm f=0.7447
 121 ->125 0.55761
 123 ->126 -0.38220

Excited State 9: Singlet-A1 3.7841 eV
 327.65 nm f=0.0307
 120 ->125 0.58096
 121 ->126 -0.19965
 124 ->126 -0.22220

Excited State 10: Singlet-B1 3.9847 eV
 311.15 nm f=0.0000
 122 ->126 0.69657

Trímero parabutanona sustituido simetría C_{2v}

Excited State 1: Singlet-BU 2.4470 eV
 506.68 nm f=1.3825
 187 ->190 -0.10317
 188 ->191 0.10026
 189 ->190 0.64806
 This state for optimization and/or second-order correction.
 Total Energy, E(RPA) = -2380.23889556
 Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-AG 2.7203 eV
 455.78 nm f=0.0000
 188 ->190 0.66992

Excited State 3: Singlet-BU 2.7452 eV
 451.64 nm f=0.0489
 186 ->190 0.10323
 187 ->190 0.65431

Excited State 4: Singlet-BG 2.7838 eV
 445.38 nm f=0.0000
 184 ->191 -0.30282
 184 ->193 0.12572
 185 ->190 0.59924

Excited State 5: Singlet-AU 2.7903 eV
 444.34 nm f=0.0000
 184 ->190 0.59558
 185 ->191 -0.30910
 185 ->193 0.12707

Excited State 6: Singlet-AG 2.8521 eV
 434.71 nm f=0.0000
 189 ->191 0.68584

Excited State 7: Singlet-BU 3.1190 eV
 397.52 nm f=0.2538
 186 ->190 -0.11116
 187 ->190 0.13511
 188 ->191 0.64210

Excited State 8: Singlet-AG 3.1390 eV
 394.98 nm f=0.0000
 183 ->190 -0.12006
 187 ->191 0.64940
 188 ->190 0.12833

Excited State 9: Singlet-BG 3.2498 eV
 381.51 nm f=0.0000
 180 ->191 0.41159
 180 ->193 0.14309
 181 ->190 0.45391
 181 ->192 0.25159

Excited State 10: Singlet-AU 3.2499 eV
 381.51 nm f=0.0000
 180 ->190 0.45386
 180 ->192 0.25147
 181 ->191 0.41175
 181 ->193 0.14316

Tetrámero parabutanona sustituido simetría

C_{2v}

Excited State 1: Singlet-B2 2.3379 eV
 530.31 nm f=2.0887
 253 -> 256 -0.12690
 254 -> 255 0.65324

This state for optimization and/or second-order correction.

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A1 2.5706 eV
 482.31 nm f=0.0010
 253 -> 255 0.65061

Excited State 3: Singlet-A1 2.6640 eV
 465.40 nm f=0.0005
 251 -> 255 0.16418
 253 -> 255 0.10133
 253 -> 257 0.11216
 254 -> 256 0.65242

Excited State 4: Singlet-B2 2.7275 eV
 454.57 nm f=0.1991
 251 -> 256 0.16553
 252 -> 255 0.60063
 253 -> 256 -0.23744
 254 -> 255 -0.10116

Excited State 5: Singlet-A1 2.7409 eV
 452.34 nm f=0.0005
 251 -> 255 0.62122
 252 -> 256 0.17812
 254 -> 256 -0.16582

Excited State 6: Singlet-A2 2.7720 eV
 447.28 nm f=0.0000
 247 -> 256 0.12080
 248 -> 255 0.60143
 248 -> 257 0.26439
 248 -> 259 -0.11426

Excited State 7: Singlet-B2 2.7753 eV
 446.75 nm f=0.1011
 252 -> 255 0.22954
 253 -> 256 0.62570
 254 -> 255 0.11158
 254 -> 257 0.11599

Excited State 8: Singlet-B1 2.7875 eV
 444.78 nm f=0.0000
 246 -> 256 0.42575
 247 -> 255 0.49323

247 -> 257 -0.12825
 247 -> 259 0.11095

Excited State 9: Singlet-A2 2.7889 eV
 444.56 nm f=0.0000
 246 -> 255 0.49653
 246 -> 257 -0.10482
 247 -> 256 0.41809
 248 -> 257 -0.10679

Excited State 10: Singlet-B2 2.9893 eV
 414.76 nm f=0.1940
 251 -> 256 0.53886
 252 -> 255 -0.23033
 252 -> 257 -0.11380
 254 -> 257 0.33312

Pentámero parabutanona sustituido simetría

C_{2v}

Excited State 1: Singlet-BU 2.2837 eV
 542.91 nm f=2.8027
 318 -> 321 0.19394
 319 -> 320 0.63849

This state for optimization and/or second-order correction.

Total Energy, E(RPA) = -3993.99466854

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-AG 2.4865 eV
 498.64 nm f=0.0000
 317 -> 321 0.10636
 318 -> 320 0.57848
 319 -> 321 0.28260

Excited State 3: Singlet-AG 2.5774 eV
 481.04 nm f=0.0000
 317 -> 321 -0.10247
 318 -> 320 -0.30321
 318 -> 322 0.10721
 319 -> 321 0.61319

Excited State 4: Singlet-BU 2.5938 eV
 478.00 nm f=0.1373
 317 -> 320 0.63283
 318 -> 321 0.14629

Excited State 5: Singlet-BU 2.6738 eV
 463.70 nm f=0.3215
 315 -> 320 -0.14218
 317 -> 320 -0.19788
 317 -> 322 0.14883
 318 -> 321 0.59095
 319 -> 320 -0.19649

Excited State 6: Singlet-AG 2.7272 eV
 454.62 nm f=0.0000
 315 -> 321 -0.17573
 316 -> 320 -0.37709
 317 -> 321 0.50702

318 -> 320	-0.14838		
318 -> 322	0.12118		
Excited State 7: Singlet-BU	2.7464 eV	Excited State 5: Singlet-A1	2.6027 eV
451.44 nm f=0.0299		476.37 nm f=0.0005	
315 -> 320	0.57862	381 -> 385	0.61623
316 -> 321	0.29346	382 -> 386	-0.21737
318 -> 321	0.15992	Excited State 6: Singlet-B2	2.6139 eV
		474.32 nm f=0.0965	
Excited State 8: Singlet-AG	2.7536 eV	381 -> 386	-0.16854
450.26 nm f=0.0000		382 -> 385	0.33156
315 -> 321	0.24421	382 -> 387	0.10083
316 -> 320	0.45892	383 -> 386	0.51709
317 -> 321	0.40568	384 -> 385	-0.17257
318 -> 322	0.12877	384 -> 387	-0.20129
		Excited State 7: Singlet-A1	2.6884 eV
Excited State 9: Singlet-BU	2.8263 eV	461.18 nm f=0.0001	
438.68 nm f=0.0893		379 -> 385	-0.12721
318 -> 323	0.12958	381 -> 385	0.24704
319 -> 320	0.12091	381 -> 387	0.18346
319 -> 322	0.65264	382 -> 386	0.54036
		383 -> 385	0.20330
Excited State 10: Singlet-AG	2.9173 eV	383 -> 387	0.17049
425.00 nm f=0.0000		Excited State 8: Singlet-B2	2.6997 eV
315 -> 321	0.13236	459.25 nm f=0.1835	
317 -> 321	-0.16320	381 -> 386	0.25934
318 -> 322	0.62746	382 -> 385	0.14602
319 -> 321	-0.10204	382 -> 387	0.13220
		383 -> 386	0.12907
Hexámero parabutanona sustituido simetría		384 -> 385	-0.19514
C_{2v}		384 -> 387	0.56140
Excited State 1: Singlet-B2	2.2520 eV	Excited State 9: Singlet-B2	2.7223 eV
550.55 nm f=3.5432		455.43 nm f=0.0370	
383 -> 386	0.23954	379 -> 386	0.14592
384 -> 385	0.61470	380 -> 385	0.22172
384 -> 387	0.10736	381 -> 386	0.50307
This state for optimization and/or second-order		382 -> 385	0.15155
correction.		382 -> 387	0.18647
Copying the excited state density for this state		383 -> 388	-0.10388
as the 1-particle RhoCI density.		384 -> 387	-0.26730
Excited State 2: Singlet-A1	2.4155 eV	Excited State 10: Singlet-A1	2.7489 eV
513.28 nm f=0.0001		451.03 nm f=0.0004	
382 -> 386	-0.16243	379 -> 385	0.52100
383 -> 385	0.52897	379 -> 387	-0.10674
384 -> 386	0.35503	380 -> 386	0.36999
Excited State 3: Singlet-A1	2.5394 eV	382 -> 386	0.16199
488.24 nm f=0.0000			
382 -> 386	0.11887		
383 -> 385	-0.36089		
383 -> 387	-0.13125		
384 -> 386	0.57194		
Excited State 4: Singlet-B2	2.5435 eV		
487.46 nm f=0.3423			
381 -> 386	-0.12594		
382 -> 385	0.54327		
383 -> 386	-0.30240		
384 -> 385	0.15993		