

Salamanca, Gto., a 10 de abril del 2019.

M. en I. HERIBERTO GUTIÉRREZ MARTIN
JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
P R E S E N T E.-

Por medio de la presente, se otorga autorización para proceder a los trámites de impresión, empastado de tesis y titulación al alumno(a) Héctor Andrés Gómez Álvarez del Programa de Licenciatura en Ingeniería en Comunicaciones y Electrónica y cuyo número de NUA es: 388372, del cual soy director. El título de la tesis es: Estudio Teórico de propiedades ópticas no lineales de líquidos iónicos.

Hago constar que he revisado dicho trabajo y he tenido comunicación con los sinodales asignados para la revisión de la tesis, por lo que no hay impedimento alguno para fijar la fecha de examen de titulación.

ATENTAMENTE



Oleksiy V. Shulika
NOMBRE Y FIRMA
DIRECTOR DE TESIS
SECRETARIO



Jesús Eduardo Castellanos Águila
NOMBRE Y FIRMA
DIRECTOR DE TESIS



Edgar Alvarado Méndez
NOMBRE Y FIRMA
PRESIDENTE



José Amparo Andrade Lucio
NOMBRE Y FIRMA
VOCAL



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS IRAPUATO-SALAMANCA

DIVISIÓN DE INGENIERÍAS

“Estudio Teórico de Propiedades
Ópticas No Lineales de Líquidos Iónicos”

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Ingeniero en Comunicaciones y Electrónica

PRESENTA:

GÓMEZ ÁLVAREZ HÉCTOR ANDRÉS

DIRECTORES:

DR. OLEKSIY V. SHULIKA

DR. JESÚS EDUARDO CASTELLANOS ÁGUILA

SALAMANCA, GUANAJUATO.

MAYO 2019

AGRADECIMIENTOS

Durante la realización del presente documento, a la par de mi propio esfuerzo en su elaboración, hubo una serie de personas e instituciones que me prestaron una gran ayuda durante este largo proceso. Por lo que a continuación las enumerare:

Agradezco de antemano a la Universidad de Guanajuato, la que ha sido mi casa de estudios desde que era estudiante de nivel medio superior, y la cual me ha brindado muchas facilidades y apoyos en mi formación profesional. En especial agradezco las facilidades brindadas por el Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular, ubicado en la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato, para hacer uso del equipo de cómputo con el cuál se realizó este trabajo de tesis.

A mis asesores, los doctores los doctores Oleksiy V. Shulika y Jesús Eduardo Castellanos Águila, por guiarme en este trabajo y asesorarme de la mejor manera. Muchas gracias por enseñarme a expresar mis conocimientos con claridad.

A mi mamá, que siempre me ha motivado a salir adelante, me ha apoyado en las decisiones que he tomado y me ha sabido impartir grandes enseñanzas de vida, y a mi abuela, quien me cuidó cuando era niño y me llevaba a la escuela en las mañanas.

Un agradecimiento especial a la licenciada Hilaria, que, a pesar de haberse jubilado de su trabajo como secretaria de la DICIS, seguía respondiendo las dudas de los alumnos acerca de los diferentes trámites de la escuela.

Por último, muchas gracias a mis amigos y compañeros de la universidad, tanto por darme la oportunidad de adquirir retroalimentación mutua durante esta etapa.

DEDICATORIAS

Dedico este trabajo de tesis a mis familiares que ya han partido, en especial a mi abuelo Andrés, mi abuelo Pablo y mi tío-abuelo Federico.

A los profesores de la universidad que partieron antes: al Dr. Igor A. Sukhoivanov y al Ing. Alfredo Medina Flores, con los que tuve el honor de llevar clases.

En especial dedico este trabajo de tesis a los compañeros y amigos que ya no están entre nosotros. Particularmente hago una dedicación especial a Eduardo Anguiano Cuéllar, un gran compañero y amigo al que tuve la oportunidad de conocer.

RESUMEN

En este trabajo de tesis se realizaron cálculos de primeros principios para calcular las propiedades ópticas lineales y no lineales de los líquidos iónicos [EMIM]⁺[Tf2N]⁻, [BMIM]⁺[Tf2N]⁻, [BuPy]⁺[Tf2N]⁻ y [MePyrr]⁺[Tf2N]⁻. Los cálculos se llevaron usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), implementada en el paquete computacional Gaussian 09W. Los líquidos iónicos se estudiaron en la fase gaseosa a condiciones de 298.15 K de temperatura y 1 atm de presión. Para determinar los cálculos, primero se procedió a optimizar las configuraciones propuestas y seleccionar las más estables. Una vez seleccionadas las configuraciones más estables de cada líquido iónico se calcularon los espectros de absorción UV-Vis, de los cuáles se presenta el del líquido iónico [BuPy]⁺[Tf2N]⁻ por medio del método DFT dependiente del tiempo (TD-DFT), seleccionando la longitud de onda de máxima absorción que tiene la mayor probabilidad de realizar una transición. Por medio de la configuración más estable y la longitud de onda de mayor absorción de cada compuesto, se calcularon los parámetros ópticos lineales y no lineales de cada compuesto: el momento dipolar, la polarizabilidad, la anisotropía de la polarizabilidad y la primer hiperpolarizabilidad.

Al analizar la estructura y orientación de las estructuras optimizadas que presentan menores distancias de interacción entre los átomos de sus iones y más interacciones (como las interacciones de puente de hidrógeno), se puede notar que las mismas presentan un mayor momento dipolar, polarizabilidad, anisotropía de la polarizabilidad y primer hiperpolarizabilidad.

Comparando los cálculos de la primera hiperpolarizabilidad con un valor de referencia, las primeras hiperpolarizabilidades de los cuatro compuestos son valores más grandes que el valor de la urea, la cuál es una molécula típica usada en el estudio de las propiedades ópticas no lineales. Con estos resultados se pueden proponer los líquidos iónicos estudiados como opciones aceptables para el desarrollo de dispositivos ópticos no lineales.

ABSTRACT

In this thesis work, linear and nonlinear optical properties of the ionic liquids [EMIM]⁺[Tf2N]⁻, [BMIM]⁺[Tf2N]⁻, [BuPy]⁺[Tf2N]⁻ y [MePyrr]⁺[Tf2N]⁻ was calculated. Calculations were computed using the Density Functional Theory (DFT), with the software Gaussian 09W, with the ionic liquids in the gas-phase at normal conditions of temperature at 298.15 K and pressure at 1 atm. First, the proposed configurations were optimized for select the most stables for calculated the UV-Vis absorption spectra, trough the Time Depending-DFT method (TD-DFT) and choosing the maximum absorption wavelength. Analyzing the data, the ionic liquid [BuPy]⁺[Tf2N]⁻ presents more probability of transition at the maximum absorption wavelength. With the most stable configuration and the maximum absorption wavelength of each ionic liquid, the linear and nonlinear optical parameters were calculated: the dipolar moment, the polarizability, the anisotropy of the polarizability and the first hyperpolarizability.

In the optimized structures, which presents less interaction distances between ions and more interaction forces, have major dipolar moment, polarizability, anisotropy of the polarizability and first hyperpolarizability.

The first hyperpolarizability of each ionic liquid are major that the urea value, which is a typical molecule used in nonlinear optics researches. With the data calculated the ionic liquids analyzed are acceptable options for the nonlinear optics devices development.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	i
DEDICATORIAS.....	ii
RESUMEN	iii
ABSTRACT.....	iv
INTRODUCCIÓN.....	1
Óptica no lineal	2
Líquidos iónicos.....	4
OBJETIVOS.....	6
Objetivo General:	6
Objetivos Específicos:.....	6
CAPÍTULO I – MARCO TEÓRICO.....	7
1.1 Ecuación de Schrödinger de un sistema multielectrónico	7
1.2 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).....	10
1.2.1 Función Densidad	10
1.2.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn	12
1.2.3 Ecuación Fundamental de la DFT	13
1.2.4 Método de Kohn-Sham	15
1.2.5 Aproximación de la Energía de Intercambio-Correlación	19
1.3 Propiedades de los líquidos iónicos	20
CAPÍTULO II - METODOLOGÍA	22
2.1 Método de Cálculo	22
2.2 Paquete de cálculo: Gaussian 09W	25
CAPÍTULO III - RESULTADOS	32
3.1 Determinación de la base de funciones Gaussianas	32
3.2 Configuración más estable	33
3.3 Propiedades Estructurales	35
3.4 Propiedades Electrónicas	38
3.4 Propiedades Ópticas no Lineales	41
CONCLUSIONES	45
BIBLIOGRAFÍA.....	47

INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades ópticas lineales (OL) y no lineales (ONL) se ha desarrollado como un importante campo de investigación debido a su potencial aplicación en el área de la foto-electrónica y tecnología fotónica [1-3]. La implementación de las propiedades ópticas no lineales en los dispositivos tecnológicos supone importantes ventajas frente a la electrónica actual, tales como un aumento en la velocidad de respuesta y menores interferencias eléctricas y magnéticas.

El origen de estas propiedades radica en la magnitud de la interacción de la luz con la materia. En el caso concreto de un material para que su respuesta ONL sea importante requiere que la intensidad con que la luz incide en la materia sea elevada. Esta interacción dará lugar a que una de las componentes del campo electromagnético resultante quede alterada en fase, frecuencia o amplitud, lo que provoca una distorsión en las nubes electrónicas que se traduce en la aparición de dipolos inducidos, independientemente de que dichas moléculas tengan o no momento dipolar permanente [4-6].

Dentro de los líquidos iónicos más estudiados, se encuentran los basados en los cationes 1-butil-3-metilimidazolio, [BMIM]⁺, 1-butilpiridinio, [BuPy]⁺, y 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM]⁺ y los aniones tetrafluoroborato [BF₄]⁻ y hexafluorofosfato [PF₆]⁻. Otros líquidos iónicos interesantes son los líquidos cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM]⁺Cl⁻ y bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM]⁺Br⁻, los cuáles son cristales a temperatura ambiente, sin embargo, el líquido iónico yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM]⁺I⁻ se encuentra en estado líquido a la misma temperatura [13]. Conocer el estado de agregación en los que podemos encontrar los líquidos iónicos es útil para conocer sus posibles aplicaciones, como el uso de estos en forma de cristal o en forma coloidal (en este último es más fácil usarlos en su forma líquida) [7].

Ahora bien, los líquidos iónicos que han tenido un uso muy extendido han sido los basados en el anión bis(trifluorometilsulfonil)imida [Tf₂N]⁻, sin embargo, no se han encontrados reportes teóricos ni experimentales que comprueben las propiedades ópticas no lineales que poseen estos líquidos. Es por esto por lo que en este trabajo de tesis se realizó el estudio teórico de las propiedades ópticas lineales y no lineales de los líquidos iónicos 1-butil-3-metilimidazolio de bis(trifluorometilsulfonil)imida, [BMIM]⁺[Tf₂N]⁻, 1-

butilpiridinio de bis(trifluorometilsulfonil)imida, $[\text{BuPy}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, 1-etil-3-metilimidazolio de bis(trifluorometilsulfonil)imida, $[\text{EMIM}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, y 1-metilpirrolidinio de bis(trifluorometilsulfonil)imida, $[\text{MePyr}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, los cuales presentan aplicaciones fotónicas y optoelectrónicas.

Para llevar a cabo este estudio, hacemos uso de los métodos *ab initio*, expresión en latín que significa “desde el principio”, y se refiere a los métodos de primeros principios de la teoría cuántica [10]. Para que los métodos *ab initio* puedan realizar su función necesitan conocer el conjunto de núcleos y el número de electrones de cada molécula, la cual es representada por medio de un número de funciones Gaussianas que a su vez representan el número de orbitales de cada átomo en donde es probable que se encuentre un determinado electrón. Haciendo uso de los métodos *ab initio*, se pueden calcular propiedades como:

- a) Los arreglos geométricos de los átomos que corresponden a moléculas estables y a estados de transición.
- b) La energía relativa asociada a los orbitales atómicas, calculada para varias moléculas.
- c) Momento dipolar.
- d) Polarizabilidad.
- e) Propiedades espectroscópicas y constantes de acoplamiento y frecuencias vibracionales.
- f) Propiedades termoquímicas.
- g) Propiedades cinéticas.
- h) El comportamiento dinámico de la estructura molecular.

Óptica no lineal

La óptica no lineal es el estudio de los fenómenos que ocurren como consecuencia de la modificación de las propiedades ópticas de un material en donde no se puede aplicar el principio de superposición [4]. Para que se presenten los fenómenos ópticos no lineales, la componente eléctrica del campo electromagnético debe ser de gran intensidad para modificar las propiedades ópticas de un material, por lo que la luz emitida por un láser debe

de tener suficiente potencia para logra estos resultados. Para lograr alterar las propiedades ópticas de un material, además el láser debe de emitir en la longitud de onda de absorción del material.

El inicio del campo de estudio de la óptica no lineal es considerado a partir del descubrimiento del segundo armónico por Franken *et al* en 1961 [8], justo después de los primeros experimentos del primer láser funcional realizados por Maiman en 1960 [9].

En general, la búsqueda de materiales con propiedades ópticas no lineales requiere, en una primera etapa, la optimización de los coeficientes microscópicos de las moléculas aisladas y, en un segundo lugar, la organización de dichas moléculas en un cristal en la que los efectos no lineales se sumen [11]. Cuando se trabaja en cristales o fases condensadas, la polarización macroscópica del medio viene dada por la siguiente expresión:

$$P = P_0 + \chi_{ij}^{(1)}E + \chi_{ijk}^{(2)}E \cdot E + \dots,$$

donde $\chi_{ij}^{(1)}$ es la susceptibilidad lineal del material, $\chi_{ijk}^{(2)}$ es la susceptibilidad no lineal de segundo orden, E es la intensidad del campo eléctrico y P_0 es la polarización en ausencia de un haz incidente [3].

El término $\chi_{ij}^{(1)}$, conocido como susceptibilidad lineal, se relaciona con los fenómenos estudiados por la óptica lineal como la absorción lineal, la reflexión y la refracción de la luz. En medios ópticos con $\chi_{ijk}^{(2)} \neq 0$ tienen lugar los fenómenos de generación de segundo armónico, rectificación óptica y el efecto electroóptico lineal.

También existe una expresión similar para la polarización microscópica del medio:

$$p = \mu^0 + \alpha E + \frac{1}{2}\beta E^2 + \dots,$$

donde μ^0 es el momento dipolar, α es la polarización lineal y β es la hiperpolarización de primer orden los cuales son los responsables de los efectos ópticos no lineales de segundo y tercer orden, respectivamente. Cuando se trabaja con cristales o fases condensadas, la organización de las moléculas facilita la polarización macroscópica del medio.

Líquidos Iónicos

Existe una gran variedad de materiales que presentan propiedades ópticas no lineales, estos pueden ser inorgánicos, orgánicos y poliméricos. Los materiales poliméricos son utilizados en gran medida debido a su facilidad de uso dentro de los procesos de manufactura, sobre todo por su maleabilidad, lo que ofrece muchas opciones de proceso a la hora de fabricar distintos elementos y dispositivos. Los materiales orgánicos presentan alta velocidad de operación al momento de ser utilizados en dispositivos optoelectrónicos, además de exhibir alta no linealidad óptica. Una de las ventajas que presentan los materiales orgánicos está relacionada con la gran variedad de estructuras que pueden ser sintetizadas y con el hecho de que sus propiedades ópticas se encuentran directamente relacionadas a su estructura química, lo que permite ajustar la no linealidad del material al modificar su estructura molecular. En los materiales inorgánicos, se debe tener en cuenta que no es sencillo modificar su estructura química sin convertirlo en un material completamente diferente. Para ajustar los parámetros de las propiedades ópticas no lineales se opta por formar un material compuesto, en donde la proporción de la mezcla de materiales, la distribución y la forma de las nanoestructuras sirven como parámetros de ajuste.

Dentro de esta categoría de materiales compuestos por diferentes sustancias se encuentran los líquidos iónicos, formados por dos iones de diferente carga eléctrica, en donde cambiando uno de los iones por otro se pueden obtener diferentes propiedades, como sus propiedades ópticas. De esta manera se puede mencionar que cada ión que forman los líquidos iónicos funciona como parámetros de ajuste de las propiedades de este material compuesto.

Cuando un compuesto iónico se encuentra en fase líquida este puede ser considerado como un compuesto líquido que está formado exclusivamente por iones. Las sales fundidas son líquidos que están constituidos por iones, pero, debido a su elevada temperatura de fusión, gran poder de corrosión y alta viscosidad, no pueden utilizarse en fase líquida para efectuar las reacciones químicas [7].

De acuerdo con la definición anterior, las propiedades más significativas de estos mismos son las bajas presiones de vapor y el hecho de tener altas conductividades

específicas [12], es decir, que no son volátiles, lo que permite considerar a los líquidos iónicos como disolventes ecológicos, y son buenos candidatos para funcionar como electrolitos en reacciones electroquímicas.

OBJETIVOS

Objetivo General:

Determinar mediante cálculos de primeros principios el valor de la primera hiperpolarizabilidad, responsable de las susceptibilidades de segundo orden de los líquidos iónicos compuestos por el anión bis(trifluorometilsulfonil)imida, [Tf₂N]⁻, interactuando con los cationes 1-etil-3-metilimidazolio, [EMIM]⁺, 1-butil-3-metilimidazolio, [BMIM]⁺, 1-butilpiridinio, [BuPy]⁺ y 1-metilpirrolidinio, [MePyr]⁺.

Conjuntamente se analizará la influencia del anión [Tf₂N]⁻ en los fenómenos ópticos no lineales y en qué medida afecta el comportamiento de este en el valor de los parámetros no lineales.

Objetivos Específicos:

- Determinar la configuración más estable de cada líquido iónico.
- Obtener del espectro UV-Visible de cada una de las configuraciones más estables, para determinar la longitud de onda de máxima absorción.
- Calcular los parámetros ópticos lineales y no lineales (μ , α , $\Delta\alpha$ y β) de los líquidos iónicos propuestos mediante el paquete computacional Gaussian 09W.

CAPÍTULO I – MARCO TEÓRICO

En las últimas décadas el campo de la Química y la Física Teórica se ha visto reforzado por el desarrollo de métodos de simulación, que constituyen un complemento importante en la investigación experimental, pues posibilitan el estudio de las propiedades de sistemas, materiales, reacciones, etc., a un costo inferior del que supondría realizarlos en el laboratorio. También permiten comprobar la validez de algunos modelos teóricos, mediante el desarrollo de programas que utilizan como base esos modelos, teniendo siempre en cuenta como referencia los resultados experimentales. Además, muchas veces la simulación permite estudiar magnitudes y propiedades que son más difíciles de acceder a nivel experimental. Supone por tanto un método muy efectivo que se complementa y compara con la información experimental, ya que la simulación no podrá nunca sustituir a las medidas experimentales, pues son las que dan la última palabra en el momento de probar la validez de un estudio teórico.

El estudio teórico que se presenta está hecho desde primeros principios, tanto para el cálculo de las propiedades estructurales como para calcular energías de formación, orbitales moleculares, E_g , espectros de adsorción y propiedades ópticas de los líquidos iónicos propuestos.

1.1 Ecuación de Schrödinger de un sistema multielectrónico

La ecuación de Schrödinger es el punto de partida para todo cálculo cuantitativo de las propiedades de un sistema microscópico. Se inicia estableciendo el Hamiltoniano (ecuación 1.1) del problema completo. Esto es, escribiendo todas las energías de las partículas presentes en el sistema. Los electrones en un sólido se dividen en dos grupos; electrones de valencia, los cuales contribuyen al enlace químico y los electrones del carozo (siendo el carozo el conjunto formado por el núcleo del átomo y los electrones que no son de valencia), estos últimos están enlazados herméticamente en una concha cerrada de los iones de la red y casi no influyen en sus propiedades [14].

El Hamiltoniano de un sistema multielectrónico viene dado por la expresión [15, 16]:

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \\
 & \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{\beta>\alpha}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha}{4\pi\epsilon_0 (\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha)} , \quad (1.1)
 \end{aligned}$$

donde \vec{r}_i indica la posición del electrón i -ésimo, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ la distancia entre el electrón i -ésimo y el j -ésimo, \vec{R}_α la posición del núcleo α , $R_{\alpha\beta}$ es la distancia entre los núcleos α y β , m es la masa del electrón, M_α la masa del núcleo α , i, j varían entre 1 y N (número de electrones) y α, β entre 1 y N_n (número de núcleos).

La ecuación 1.1 escrita en otros términos contiene: la energía cinética de los electrones y de los núcleos, así como las interacciones entre ambos:

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n} , \quad (1.2)$$

donde el primer y segundo término corresponden a la energía cinética del electrón y del núcleo, respectivamente; el tercer término corresponde a la interacción entre electrones, el cuarto término representa la interacción núcleo-núcleo y el quinto término corresponde a la interacción electrón-núcleo.

En un sistema multielectrónico el número de partículas por cm^3 es del orden de 10^{23} , por tanto, dado este Hamiltoniano, se hace una serie de aproximaciones para resolver la ecuación de Schrödinger:

a) Aproximación de Born-Oppenheimer:

Esta aproximación parte del hecho de que la masa de los núcleos es mucho más grande que la de los electrones. Esto significa que los electrones tienen una inercia mucho más pequeña y, por tanto, su capacidad de respuesta ante las perturbaciones externas es más grande que la de los núcleos. En conclusión, los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos. Así pues, se pueden congelar los núcleos en sus posiciones \vec{R}_α y estudiar los estados energéticos que adoptan los electrones a su alrededor. Por tanto, según esta aproximación el Hamiltoniano se puede separar como un Hamiltoniano electrónico:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} , \quad (1.3)$$

y se resuelve la ecuación de Schrödinger electrónica para cada configuración nuclear:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad , \quad (1.4)$$

b) Aproximación de los electrones de valencia:

Se consideran sólo los electrones de valencia, que son los que tienen una energía de ligadura más pequeña, por tanto, son los que se pueden extraer fácilmente del átomo y son los que participan en las interacciones entre átomos. Así pues, el hamiltoniano electrónico se expresa:

$$H_e \cong H_e^v = T_e^v + V_{e-e}^v + V_{e-n}^v \quad , \quad (1.5)$$

donde H_e representa al hamiltoniano electrónico, H_e^v corresponde al hamiltoniano de los electrones de valencia, T_e^v corresponde a la energía cinética de los electrones de valencia, V_{e-e}^v corresponde a la interacción entre los electrones de valencia y V_{e-n}^v representa la interacción de los electrones de valencia y el núcleo,

c) Aproximación monoeléctronica:

El hamiltoniano total se convierte en un hamiltoniano separable a partir del siguiente proceso:

- i. El campo creado por la nube de electrones se considera en un punto.
- ii. Se hace la misma aproximación anterior para todas las posiciones electrónicas posibles.
- iii. Se introduce un campo $\Omega(\vec{r}_i)$ tal que para cada punto \vec{r}_i tenga el valor que correspondería al haber considerado todas las interacciones electrónicas en ese punto. Entonces:

$$H_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \Omega(\vec{r}_i) - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha}{4\pi\epsilon_0(\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha)} \quad . \quad (1.6)$$

De esta forma se descompone el hamiltoniano en una suma de hamiltonianos monoeléctronicos que dependen únicamente de \vec{r}_i :

$$h_i = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \Omega(\vec{r}_i) + v(\vec{r}_i) \quad , \quad (1.7)$$

donde $v(\vec{r}_i)$ representa el potencial que experimenta el electrón i -ésimo debido a la presencia de todos los núcleos. Por lo tanto, el hamiltoniano total es una suma de hamiltonianos monoeléctronicos:

$$H_e = \sum_{i=1}^N h_i . \quad (1.8)$$

1.2 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Los métodos *ab initio* de estructura electrónica son los más costosos, pero también conducen a resultados más exactos. Utilizan únicamente como datos de entrada el tipo de átomos y el número de electrones del sistema, y a partir de ellos se deducen todas las propiedades del sistema, tanto electrónicas como estructurales y mecánicas.

La Teoría del Funcional de la Densidad se empezó a utilizar en el campo de la química y la física cuántica a mediados de los años 60's como fruto del trabajo realizado por Hohenberg, Khon y Sham [17, 18]. Ellos demostraron que el estado fundamental de un sistema con muchos electrones está completamente determinado por su densidad electrónica. A principio de 1970, se empezó a aplicar el método DFT en algunos sistemas químicos, y obtuvo resultados satisfactorios, sobre todo en metales de transición y en moléculas organometálicas. Sin embargo, el método no era capaz de predecir con igualdad de precisión la estructura y energía de las moléculas. La mayoría de los científicos no estaban interesados en usar el método DFT, aunque un pequeño grupo continuó la investigación y la perfeccionó. En los 80's se consiguieron mejoras tanto a nivel teórico como de software. Se lograban cálculos precisos en optimización de geometrías, se implementaron potenciales no locales y los paquetes de software se extendieron tanto a nivel académico como a nivel industrial. Ya en los 90's, el software a nivel DFT alcanzó a la mayoría de los programas *ab initio* que se usaban, y su aplicación creció en muchos campos de la química y de la física cuántica.

1.2.1 Función Densidad

Dado un sistema polielectrónico $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$, donde N es el número de electrones y $\vec{x} = (\vec{r}, s)$ contiene las coordenadas espaciales y de espín (para cada electrón

del sistema), la probabilidad de encontrar un electrón dentro de un volumen $d\vec{x}_1$ viene dada por la expresión [19, 20]:

$$d\vec{x}_1 \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N, \quad (1.9)$$

por tanto, esta probabilidad no depende de donde se encuentren el resto de los electrones. Además, como los electrones son partículas indistinguibles, la probabilidad de encontrar a cualquiera de ellos en el mismo elemento de volumen es igual a:

$$Nd\vec{x}_1 \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N = \rho(\vec{x}_1) d\vec{x}_1, \quad (1.10)$$

donde $\rho(\vec{x}_1)$ es la *función densidad*. Al integrar esta función densidad respecto a la coordenada de espín se obtiene la densidad electrónica del estado fundamental $\rho(\vec{r}_1) \equiv \rho(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{s}_1 d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N. \quad (1.11)$$

Las propiedades más importantes de esta densidad electrónica son:

- Se anula a distancia infinita:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0. \quad (1.12)$$

- El número total de electrones se obtiene de su integración:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (1.13)$$

- Es un observable que puede determinarse experimentalmente.

Conocida una densidad electrónica ρ se conoce también la energía, ya que la energía es un funcional de la densidad ($E = E[\rho]$) y es un funcional exacto, si y sólo si ρ es exacta.

Este funcional de la densidad se puede descomponer en otros funcionales de la densidad:

$$E[\rho] = T[\rho] + v_{ext}[\rho] + J[\rho] + W_{xc}[\rho], \quad (1.14)$$

donde se ha tenido en cuenta la aproximación de Born-Oppenheimer (ecuaciones 1.2 y 1.3); $E[\rho]$ es la energía total, $T[\rho]$ es la energía cinética de los electrones, $v_{ext}[\rho]$ es el campo externo donde se mueven los electrones (la mayoría de veces es el potencial

electrón-núcleo), $J[\rho]$ es la repulsión coulombiana y $W_{xc}[\rho]$ es la energía de intercambio-correlación.

1.2.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

La teoría del funcional de la densidad se basa formalmente en los dos teoremas formulados por Hohenberg-Kohn:

- PRIMER TEOREMA

“Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no-degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental.”

Las consecuencias de este teorema son:

- a) Cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.
- b) De una densidad electrónica no pueden derivarse dos potenciales externos, ya que, dada una densidad, el potencial externo ya queda determinado.
- c) La energía del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica:

$$E[\rho] = T[\rho] + v_{ext}[\rho] + V_{e-e}[\rho] , \quad (1.15)$$

donde $T[\rho]$ y $V_{e-e}[\rho]$ son funcionales universales porque no dependen del potencial externo.

- SEGUNDO TEOREMA

“La densidad electrónica de un estado fundamental no-degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental.”

A partir de este teorema se deduce que:

Dada una densidad electrónica de prueba $\tilde{\rho}(\vec{r})$, que sea N-representable, es decir, que cumpla las propiedades:

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0 \text{ y } \int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N , \quad (1.16)$$

se cumple que:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + v_{ext}[\tilde{\rho}] + V_{e-e}[\tilde{\rho}] , \quad (1.17)$$

donde E_0 es la energía del estado fundamental. La expresión anterior nos asegura que dada una densidad de prueba se obtiene una energía mayor o igual que la energía exacta del estado fundamental. Por tanto, la densidad electrónica del estado fundamental no-degenerado se puede calcular de forma exacta, encontrando aquella densidad que minimice la energía del estado fundamental:

$$\left[\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} \right] = 0 , \quad (1.18)$$

(se escribe E_v porque la energía depende del potencial externo).

En conclusión, dada una densidad electrónica y aplicando los teoremas de Hohenberg-Kohn, se puede resolver la ecuación de Schrödinger electrónica en el estado fundamental mediante el método variacional, y calcular:

1. El número total de electrones según la ecuación 1.12.
2. El potencial $v(\vec{r})$ queda fijado a partir del potencial externo:

$$\frac{\delta v_{ext}}{\delta \rho} = v(\vec{r}) . \quad (1.19)$$

1.2.3 Ecuación Fundamental de la DFT

La minimización del funcional de la energía respecto de la densidad electrónica ($\delta E_v[\rho] = 0$) se debe hacer asegurando la conservación de la N-representabilidad (ecuación 2.15) durante el proceso de optimización. Por eso se introduce la restricción:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N = 0 . \quad (1.20)$$

Esta restricción se introduce mediante el método de los multiplicadores de Lagrange, construyendo la función:

$$E_v[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) , \quad (1.21)$$

siendo μ el coeficiente indeterminado de Lagrange que contiene la información de un potencial químico. Así, se minimiza la ecuación 1.20:

$$\delta \left[E_v[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right] = 0 . \quad (1.22)$$

Si se tiene en cuenta que el diferencial de un funcional F tiene la forma:

$$\delta F = F[\rho + \delta\rho] - F[\rho] = \int \frac{\delta F(\vec{r})}{\delta\rho(\vec{r})} \delta\rho d\vec{r} , \quad (1.23)$$

se obtiene:

$$\int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} - \mu \int \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0 , \quad (1.24)$$

y reagrupando:

$$\int \left\{ \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} - \mu \right\} \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0 . \quad (1.25)$$

Finalmente llegamos a la condición de minimización restringida:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} . \quad (1.26)$$

Además, como $T[\rho]$ y $V_{e-e}[\rho]$ no dependen del potencial externo, son funcionales universales y en consecuencia se pueden expresar como otro funcional (equivalente al de Hartree-Fock) [19, 20]:

$$F_{HF}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] . \quad (1.27)$$

Finalmente, sustituyendo las ecuaciones 1.14, 1.15 y 1.26 en la ecuación 1.24 podemos expresar el potencial químico como:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} = v(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HF}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} , \quad (1.28)$$

donde esta ecuación recibe el nombre de ecuación fundamental de la Teoría del Funcional de la Densidad.

1.2.4 Método de Kohn-Sham

El método de Kohn-Sham toma como sistema de referencia un caso particular: un sistema de N partículas que no interactúan y que se mueven debido a la presencia de un potencial externo $v_s(\vec{r})$ (ecuación 1.18), con subíndices s para indicar que no hay interacción. De esta forma se puede expresar el hamiltoniano del sistema (ecuación 1.7) en unidades atómicas y con el mismo subíndice que el potencial:

$$H_s = \sum_{i=1}^N h_i = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i) \right], \quad (1.29)$$

siendo N el número de electrones.

El determinante de Slater es función propia de H_s [21]:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\chi_1 \cdot \alpha(1) \chi_1 \cdot \beta(2) \dots \chi_{N/2} \cdot \beta(N/2)|, \quad (1.30)$$

donde los orbitales moleculares χ_i se obtienen de este determinante resolviendo las ecuaciones de HF:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \chi_i = \varepsilon_i \chi_i; \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (1.31)$$

Este sistema de referencia permite calcular la densidad exacta, porque las partículas no están interactuando entre ellas, sólo sienten la presencia de un potencial externo:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{oc}} |\chi_i(\vec{r})|^2 (= \rho^{exacta}(\vec{r})), \quad (1.32)$$

donde N_{oc} es el número de orbitales ocupados (N/2 para un sistema de capa cerrada).

La energía cinética exacta se calcula:

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^{N_{oc}} \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle . \quad (1.33)$$

Y la ecuación fundamental de la DFT para este sistema se expresa como:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_s(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} , \quad (1.34)$$

donde

$$E_v[\rho] = \sum_{i=1}^{N_{oc}} \varepsilon_i = T_s[\rho] + \int v_s(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} . \quad (1.35)$$

En el caso real, es decir, en un sistema de N partículas que sí interactúan entre ellas, la ecuación 1.34 se puede expresar:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + V_{e-e}[\rho] , \quad (1.36)$$

donde se añade el término V_{e-e} (los electrones están interactuando entre ellos). La energía cinética en este sistema real es distinta de la energía cinética en el sistema de referencia (ecuación 1.32); sólo coinciden cuando la solución de HF es exacta.

Por lo tanto, la ecuación 1.35 se puede expresar como:

$$E_v[\rho] = T_s[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + J[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{e-e}[\rho] - J[\rho]) , \quad (1.37)$$

donde la energía de repulsión coulombica (energía de Hartree) viene dada por:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 , \quad (1.38)$$

y

$$W_{xc}[\rho] = V_{e-e}[\rho] - J[\rho] , \quad (1.39)$$

$$T_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] , \quad (1.40)$$

siendo $W_{xc}[\rho]$ y $T_c[\rho]$ la energía electrónica de intercambio-correlación y la energía cinética de correlación, respectivamente. Finalmente, la energía de intercambio-correlación total es igual a:

$$E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + W_{xc} . \quad (1.41)$$

La cual contiene la energía de intercambio, la energía de correlación, la energía necesaria para corregir $T_s[\rho]$ y la correlación de la auto-interacción introducida por el potencial de Coulomb. La energía de intercambio-correlación también se puede escribir mediante un potencial de intercambio-correlación $v_{xc}(\vec{r})$:

$$E_{xc}[\rho] = \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} . \quad (1.42)$$

Entonces, la ecuación 1.36 se puede expresar como:

$$E_v[\rho] = T_s[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] . \quad (1.43)$$

Aplicando la ecuación fundamental de la DFT (ecuación 1.25) sobre la ecuación 1.43 obtenemos:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} , \quad (1.44)$$

definiendo el potencial de Hartree de esta forma:

$$v_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 , \quad (1.45)$$

y el potencial de intercambio-correlación:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} , \quad (1.46)$$

sustituyendo las ecuaciones 1.44 y 1.45 en la ecuación 1.43, obtenemos:

$$\mu = v_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} , \quad (1.47)$$

donde:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) . \quad (1.48)$$

Si se comparan las ecuaciones 1.33 y 1.46 se observa que la única diferencia está en el potencial de intercambio-correlación; por lo tanto, el hamiltoniano monoparticular de Kohn-Sham es:

$$\hat{h}_{KS}\chi_i = \varepsilon_i\chi_i ; \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} , \quad (1.49)$$

donde la delta de Kronecker δ_{ij} es la condición de ortonormalización y

$$\hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) . \quad (1.50)$$

La ecuación de Kohn-Sham es equivalente a la que se obtiene con el método de Hartree-Fock; además, los orbitales moleculares χ_i se conocen como orbitales de Kohn-Sham, y a partir de ellos se puede calcular muy fácilmente la densidad electrónica según la ecuación 1.31.

El procedimiento por seguir para encontrar los valores propios es el mismo que se utiliza en el método de Hartree-Fock; se parte de un conjunto de orbitales moleculares de prueba $\{\chi_i(\vec{r})\}$ con los que se calcula la densidad electrónica (ecuación 1.31). Entonces, mediante esta densidad se calcula el $v_{eff}(\vec{r})$ (ecuación 1.47) y finalmente se resuelve la ecuación de Kohn-Sham (ecuación 1.48) obteniéndose los valores y funciones propias. Este proceso se va repitiendo hasta llegar al criterio de convergencia establecido.

La Teoría de los Funcionales de la Densidad es un método aproximado, pero la densidad electrónica ρ es exacta. Además, con esta metodología, a diferencia del método de Hartree-Fock, se incorpora toda la energía de correlación, aunque no se conoce con exactitud el $v_{eff}(\vec{r})$, siendo la única fuente de error. Además, en el método de Hartree-Fock, aunque el hamiltoniano sea exacto, se trabaja con un determinante de Slater, que es siempre una solución aproximada. Para solucionar esta fuente de error (el potencial de intercambio-correlación) se hacen aproximaciones, pero en primer lugar se debe conocer la relación entre la energía de intercambio-correlación y este potencial:

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho]\rho(\vec{r})d\vec{r} = \int e_{xc}(\rho)d\vec{r} , \quad (1.51)$$

donde ε_{xc} es la energía de intercambio-correlación por partícula, en un punto \vec{r} , pero depende de $\rho(\vec{r})$ y e_{xc} es la energía de intercambio-correlación por unidad de volumen. Teniendo en cuenta las ecuaciones 1.45 y 1.50 se puede expresar el potencial de intercambio-correlación como:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta e_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} . \quad (1.52)$$

La energía total del estado fundamental puede expresarse como:

$$E_o = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} - J(\rho) + V_{n-n} , \quad (1.53)$$

donde se ha añadido la energía de repulsión nuclear (V_{n-n}).

1.2.5 Aproximación de la Energía de Intercambio-Correlación

A pesar de que el desarrollo matemático de los métodos de DFT y HF son muy parecidos, existe una gran diferencia entre ambas teorías [22]. El método DFT no contiene aproximaciones, es exacto; todo lo que se necesita conocer es la energía de intercambio-correlación en función de la densidad electrónica. Por otro lado, el método de HF es una teoría aproximada que parte de la resolución de las ecuaciones a nivel exacto, mientras que la DFT es una teoría exacta, pero las ecuaciones se resuelven de forma aproximada porque el operador tiene una forma desconocida.

La energía de intercambio es la correspondiente reducción energética del sistema electrónico debida a la antisimetría de la función de onda. Esto se debe a que la función de onda de un sistema multielectrónico debe ser antisimétrica ante el intercambio de dos electrones cualquiera, porque los electrones son fermiones. Esta antisimetría de la función de onda del sistema produce una separación espacial entre los electrones que tienen el mismo spin que reduce la energía coulombiana. Cuando la energía de intercambio se agrega en un cálculo de energía total, se le hace referencia como la aproximación de Hartree-Fock [23].

La energía de correlación es la diferencia entre la energía de un sistema multielectrónico y la energía calculada con la aproximación de Hartree-Fock. Esto es ocasionado por el hecho de que la energía del sistema electrónico bajo la aproximación de Hartree-Fock se puede reducir si los electrones con espines opuestos también están espacialmente separados. De esta manera la energía Coulombiana del sistema se reduce incrementando la energía cinética de los mismos [24].

Una de las aproximaciones más utilizadas para la solución del término de intercambio-correlación son las funcionales BLYP, B3LYP, B3PW91, B3P86, MP2, PM3,

SVWN, AM1, SVWN5, etc., esta teoría se encuentra implementada en diversos paquetes de cálculo como lo son el Gaussian 09W [25].

1.3 Propiedades de los líquidos iónicos

Para llevar a cabo este estudio, se realizó el cálculo de las propiedades estructurales, físicas, químicas y ópticas en condiciones normales de temperatura y presión, es decir, a 298.15 K de temperatura y 1 atm de presión. Para iniciar se calcula la geometría de la estructura, que consiste en obtener las longitudes de enlace y energía de formación de los líquidos iónicos. También se calculan algunas propiedades electrónicas del sistema como el ancho de banda prohibida (E_g), para las cuales se consideran los orbitales de frontera, el orbital molecular ocupado más alto (HOMO, por sus siglas en inglés) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO, por sus siglas en inglés). Finalmente, se obtuvieron las propiedades ópticas tales como la polarizabilidad y la hiperpolarizabilidad de primer y segundo orden, respectivamente, los cuales son responsables de los efectos ópticos no lineales de segundo y tercer orden, respectivamente.

LONGITUD DE ENLACE

La distancia entre los núcleos de dos átomos enlazados se llama longitud o distancia de enlace. Estas distancias no sólo dependen de los átomos unidos, sino también del tipo de enlace presente en la molécula, que puede ser sencillo, doble o triple.

ENERGÍA DE INTERACCIÓN

Esta propiedad se calcula para los líquidos iónicos con la siguiente fórmula,

$$E_{int} = E_{LI} - E_C - E_A, \quad (1.54)$$

donde E_{int} , es la energía de interacción, E_{LI} , la energía total del sistema catión-anión, E_C , la energía de los átomos del catión y E_A , es la energía de los átomos del anión. Estos datos se obtienen del cálculo realizado en el paquete de simulación molecular.

ANCHO DE BANDA PROHIBIDA

Podemos definir la barrera de transición de electrones como la diferencia de energía de los orbitales HOMO y LUMO ($E_g = \text{LUMO-HOMO}$). Por ello la conducción de huecos o electrones se interpretará como una condición de resonancia entre los orbitales de interacción entre el catión y el anión. Cuanto menor sea la distancia entre los orbitales HOMO y LUMO, menor será la anchura de la energía de la banda prohibida, y esto incrementará la reactividad química entre los iones.

ESPECTRO DE ABSORCIÓN

El espectro electrónico de absorción es el resultado de transiciones electrónicas entre estados electrónicos, los cuales se producen al incidir sobre la materia radiación electromagnética y su interpretación presenta requerimientos computacionales mayores a los obtenidos mediante otras técnicas tales como espectroscopia infrarroja. Su importancia radica en el hecho de que se indica el rango de fotones que se convierten en energía de la radiación electromagnética incidente [26]. El valor de la energía que transporta el fotón está expresado en la ecuación 1.55:

$$E_{\text{fotón}} = \frac{hc}{\lambda} \quad . \quad (1.55)$$

POLARIZABILIDAD E HIPERPOLARIZABILIDAD

La polarizabilidad, es la tendencia relativa de una distribución de cargas, a ser distorsionada de su forma normal por un campo eléctrico externo, el cual puede ser causado por la presencia de un ión cercano o un dipolo [27], mientras que la hiperpolarizabilidad son los términos adicionales que aparecen cuando el momento dipolar inducido presenta contribuciones no lineales [28].

CAPÍTULO II - METODOLOGÍA

Con los fundamentos teóricos explicados en el capítulo anterior, es posible obtener una buena aproximación del estado fundamental de un sistema. A partir de la densidad electrónica se puede obtener toda una serie de propiedades, como las geometrías de equilibrio, las energías de enlace, etc. Estas propiedades se pueden comparar directamente con resultados experimentales a fin de validar una metodología determinada; aunque actualmente ya se utilizan como predicciones para diversas especies, previas a su síntesis en el laboratorio. Este capítulo presenta la metodología aplicada para las propiedades a calcular.

2.1 Método de Cálculo

Para llevar a cabo el estudio utilizamos la Teoría del Funcional de la Densidad, tal como está implementada en los paquetes de simulación molecular Gaussian 09W [10]. Los líquidos iónicos que se estudiaron son: $[\text{BMIM}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, $[\text{BuPy}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, $[\text{EMIM}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ y $[\text{MePyr}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$.

La determinación de la configuración más estable de los sistemas propuestos se hará en el esquema de capa abierta con el conjunto de funciones base 6-31G y el funcional híbrido B3LYP [10]. Para el estudio se propusieron 5 diferentes configuraciones de interacción entre los iones (Figura 2.1). Para determinar cuál de ellas es la configuración más estable, se emplearon los criterios de convergencia de mínima energía y frecuencias de vibración no negativas.

A continuación, se describen las posiciones de los iones de las configuraciones propuestas en la Figura 2.1:

- a) C1: Ión $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ubicado encima del $[\text{BuPy}]^+$, colocado de manera perpendicular entre ellos.
- b) C2: Ión $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ubicado encima del $[\text{BuPy}]^+$, colocado de manera paralela entre ellos.
- c) C3: Ión $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ubicado lateralmente al $[\text{BuPy}]^+$, colocado de manera paralela entre ellos.

d) C4: Ión $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ubicado lateralmente al $[\text{BuPy}]^+$, colocado de manera perpendicular entre ellos.

e) C5: Ión $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ubicado debajo del $[\text{BuPy}]^+$, colocado de manera paralela entre ellos.

En todas las configuraciones propuestas se ubicó el átomo de nitrógeno del $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ a una distancia de interacción respecto al catión ($\sim 3.5 \text{ \AA}$).

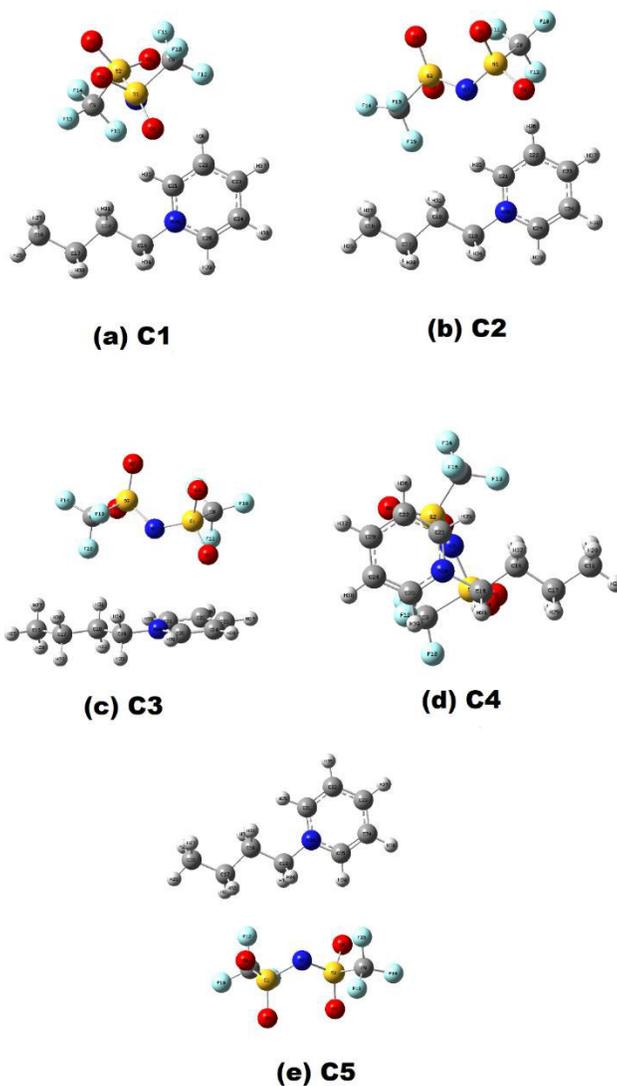


Figura 2.1: Configuraciones de las interacciones propuestas para el líquido iónico $[\text{BuPy}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$. Configuraciones similares se propusieron para los demás líquidos iónicos, lo cuáles no se muestran aquí. La distancia de interacción inicial es de 3.5 \AA .

El espectro UV-Vis, energías de excitación vertical y tensor de oscilación se calcularon para las estructuras optimizadas. Para ello se utilizó la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT), para el mismo funcional y base (B3LYP/6-31G). La TD-DFT, es una teoría que permite calcular estados de energía de electrones excitados y las energías de excitación entre los estados HOMO y LUMO, lo que nos permite construir el espectro UV-Vis de los líquidos iónicos.

Para el cálculo de las propiedades ópticas lineales y no lineales (momento dipolar, μ , polarizabilidad, α , anisotropía de la polarizabilidad, $\Delta\alpha$, y la primer hiperpolarizabilidad, β), se utilizó el método B3LYP/6-31G basado en la aproximación de campos finitos [31].

El momento dipolar, polarizabilidad, anisotropía de la polarizabilidad, y la hiperpolarizabilidad de segundo y tercer orden, se definen a partir de sus componentes tensoriales, los cuales se define a continuación:

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (2.1)$$

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.2)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xz}^2} \quad (2.3)$$

$$\beta = \sqrt{(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2} \quad (2.4)$$

Los cálculos se realizaron en el Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular ubicado en la División de Ciencias Naturales y Exactas del Campus Guanajuato de la Universidad de Guanajuato. El laboratorio cuenta con el computador llamado "Pípila", el cual es un clúster que cuenta con 44 nodos para operar con 1408 núcleos y además dispone de 5.5 TB de memoria RAM. El clúster trabaja con el sistema operativo GNU/Linux CentOS 6.10.

A continuación, se presenta la entrada para realizar la optimización estructural del líquido [BuPy]⁺[Tf2N]⁻. Se puede observar que la información que requiere es: establecer la memoria asignada para realizar el cómputo, especificar el tipo de cálculo a realizar, establecer el funcional híbrido para el término de correlación-intercambio (B3LYP), usar una base con la cual se va a trabajar (el 6-31g), establecer qué tipo de algoritmo utilizará el

sistema (con las opciones de scf), indicar la carga del sistema (el sistema tiene carga neutra, así que se indica que es cero), la multiplicidad (que tiene valor de uno) los átomos que componen el sistema, indicando el tipo de átomo junto con la coordenada del mismo.

2.2 Paquete de cálculo: Gaussian 09W

El programa Gaussian 09W es una herramienta útil para explorar áreas de interés en química teórica, este parte de parámetros iniciales a partir de los que se obtienen los parámetros geométricos, la densidad electrónica, los parámetros espectroscópicos, la energía electrónica, las propiedades termoquímicas y termodinámicas [17].

Las características que hacen la diferencia de un estudio a otro usando este paquete de cálculo, son el uso de las funcionales y de las bases que se emplean para los cálculos. En este trabajo se empleó la base 6-31G [16], este tipo de base realiza el cálculo con 31 funciones gaussianas y a medida que aumenta este número de funciones el cálculo tarda más, pero con resultados más precisos.

Para empezar a trabajar con este paquete de cálculo se debe generar una entrada la cual contendrá las indicaciones y requerimientos mínimos para el cálculo de las propiedades buscadas, como son: una geometría optimizada, sus propiedades físicas, químicas, termodinámicas, etc., y este archivo es como el que se presenta en la Figura 2.2.

% de sección

Sección de ruta →

Sección de título →

```

%Mem=300MB

#P B3LYP/6-31G opt freq scf=(intrep,maxcycle=1500)
gfprint ginput pop=(full,npa)

Sistema Tf2N-BMIM

0,1

C1 4.1539 0.0000 2.5115
C2 4.0908 0.7213 3.7672
C4 4.0908 0.7213 6.2750
C5 4.1539 0.0000 5.0229
C6 4.1539 0.0000 0.0000
...

```

Figura 2.2. Archivo de entrada del programa Gaussian 09w.

Debe mencionarse que un archivo de entrada está dividido en 5 secciones, cada una con los comandos apropiados y se describen a continuación:

% DE SECCIÓN

En esta parte de la entrada se indica la memoria virtual a utilizar y se introduce mediante el comando %Mem.

%Mem: esta palabra clave controla la cantidad de memoria que será usada por Gaussian durante el cálculo. Puede ser dada en unidades de KB, MB, GB.

SECCIÓN DE RUTA

Esta sección nos especifica el modelo teórico y el tipo de trabajo, inicia con un signo (#) como primer carácter de la línea. El resto de la sección se escribe en formato libre y debe terminar con un espacio en blanco.

#P, indica que se va a generar una salida que incluye la información desde el inicio hasta el final del cálculo (opcional).

B3LYP, es una funcional híbrida de tres parámetros de Becke y Lee-Yang-Parr.

6-31G, es la base de valencia dividida con seis funciones primitivas en cada una de las funciones de la base mínima que describen los orbitales de la molécula y tres primitivas en la primera de las dos funciones contraídas en la base doble zeta de valencia.

Opt, comando para obtener la optimización de la geometría en la estructura.

Freq, comando que calcula las constantes de fuerza, las intensidades y las frecuencias de vibración.

SCF, comando que controla el cálculo de campo auto-consistente (SCF, por sus siglas en inglés).

intrep, comando que indica al procedimiento que debe realizarse para obtener las raíces de la ecuación con una convergencia, a través de interpolaciones.

Maxcycle, representa el conjunto de los N pasos para alcanzar la optimización.

Gfprint, es el comando que imprime en el archivo de salida la información de interés del sistema a estudiar, como lo son las distancias de enlace, cargas atómicas, frecuencias de vibración.

Gfinput, comando que imprime en el archivo de salida la información originalmente usada para iniciar los cálculos electrónicos.

Pop, este comando nos sirve para que se pueda imprimir en el archivo de salida información relevante del cálculo del sistema de estudiado.

Full, comando que imprime todos los orbitales y realiza un análisis completo de la población de Mulliken.

npa, comando que se indica para que el programa muestre el análisis de población de los orbitales de enlace naturales (NBO, por sus siglas en inglés).

SECCIÓN DE TÍTULO

Esta sección contiene una breve descripción del trabajo que se está estudiando.

CARGA Y MULTIPLICIDAD

Este apartado contiene la carga y la multiplicidad del sistema que se estudia. La fórmula para calcular la multiplicidad es

$$M = 2S + 1, \quad (2.5)$$

donde S representa el espín total del sistema.

ESPECIFICACIÓN DE LA MOLÉCULA

En esta sección se especifica la estructura molecular inicial, es decir, las coordenadas cartesianas de posición de los átomos del líquido iónico.

Una vez que se ha generado el archivo de entrada, se procede a correr el programa para obtener las propiedades deseadas. Debe mencionarse que el Gaussian utiliza un método iterativo por lo cual debe buscarse primero cuando éste haya optimizado y el archivo de salida lo arroja como lo muestra la Figura 2.3.

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000043	0.000450	YES
RMS Force	0.000006	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.001355	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000215	0.001200	YES
Predicted change in Energy=-3.211324D-08			
Optimization completed.			
-- Stationary point found.			

! Optimized Parameters !			
! (Angstroms and Degrees) !			

Figura 2.3. Parámetros optimizados del programa Gaussian.

Una vez encontrada la optimización nos damos a la tarea de analizar esa parte de la salida y se marcan con números las secciones de esa parte del archivo. En la Figura 3.4 se muestra el archivo de salida, el cual contiene las propiedades calculadas por Gaussian 09W, que son de interés para este estudio. La sección número 1 nos da las distancias de enlace. El apartado 2 nos proporciona los datos de simetría del sistema. La sección 3

representa los orbitales de frontera. La sección número 4, los valores de energía para cada uno de los orbitales. Los apartados 5 y 6, nos indican las cargas atómicas y el momento dipolar, respectivamente.

Posteriormente, en la segunda parte de este archivo, el apartado 7 nos proporciona la configuración electrónica del sistema. La sección 8 nos da los datos de las frecuencias de vibración y el espectro IR. En el apartado 9, las propiedades fisicoquímicas. La sección

```
Optimization completed.
-- Stationary point found.

-----
!      Optimized Parameters      !
!      (Angstroms and Degrees)  !
-----
! Name  Definition                Value      Derivative Info.      !
-----
! R1    R(1,3)                    1.2552    -DE/DX = 0.0001      !
! R2    R(1,4)                    1.412     -DE/DX = 0.          !
! R3    R(2,4)                    1.5169    -DE/DX = 0.          !
```

1

10 contiene el valor de la energía total del sistema (HF) y finalmente, el apartado 11 nos indica que el proceso terminó satisfactoriamente.

```
Stoichiometry   C44O
Framework group CS[SG(C44O)]
Deg. of freedom 87
Full point group      CS      NOp  2
Largest Abelian subgroup CS      NOp  2
Largest concise Abelian subgroup C1  NOp  1
Standard orientation:

-----
Center      Atomic      Atomic      Coordinates (Angstroms)
Number      Number      Type        X            Y            Z
-----
1           6           0           -7.170958    -1.033739    0.000000
2           6           0           -5.964965     1.021518    0.000000
3           6           0           -6.108170    -1.701645    0.000000
4           6           0           -7.334209     0.368760    0.000000
```

2

```
*****
Orbital Symmetries:

Alpha occ. eigenvalues -- -0.22928 -0.22619 -0.22209 -0.21265 -0.18302
Alpha occ. eigenvalues -- -0.17662 -0.15824 -0.14651 -0.13225 -0.12907
Alpha occ. eigenvalues -- -0.12203
Alpha virt. eigenvalues -- -0.10322 -0.10232 -0.08442 -0.07229 -0.06821
Alpha virt. eigenvalues -- -0.06032 -0.02609 -0.02204 -0.01349 -0.00406
```

3

```

*****
Molecular Orbital Coefficients
      1          2          3          4          5
      (A')--O   (A')--O   (A')--O   (A')--O   (A')--O
EIGENVALUES -- -19.06511 -10.17800 -10.13620 -10.12663 -10.12020
1 1  C  1S      0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
2   2S      0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
3   2PX     0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
4   2PY     0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
5   2PZ     0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
6 2  C  1S      0.00000  0.00000 -0.00002  0.00000  0.00000
    
```

4

```
*****
```

Total atomic charges:

```

      1
1  C  -0.010228
2  C   0.025521
3  C   0.004344
4  C   0.015802
5  C  -0.048599
    
```

5

```
*****
```

Dipole moment (Debye):

```

X=   -0.6091   Y=   -3.9248   Z=    0.0000   Tot=    3.9718
    
```

6

```
-----
Atom No      Natural Electron Configuration
-----
```

```

C  1      [core]2s( 1.15)2p( 2.86)
C  2      [core]2s( 1.17)2p( 2.79)
C  3      [core]2s( 1.14)2p( 2.85)
C  4      [core]2s( 1.13)2p( 2.86)
C  5      [core]2s( 1.32)2p( 2.71)
    
```

7

- Thermochemistry -

Zero-point correction=	0.243094	(Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.268731	
Thermal correction to Enthalpy=	0.269675	
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.190578	
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1727.836146	
Sum of electronic and thermal Energies=	-1727.810509	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1727.809565	
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1727.888662	

8

	E (Thermal)	CV	S
	KCAL/MOL	CAL/MOL-KELVIN	CAL/MOL-KELVIN
TOTAL	168.631	109.607	166.474
ELECTRONIC	0.000	0.000	0.000

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

43991,-1.1962329767,0.|0,-0.2298553984,-0.9879736862,0.||Version=x86-W
in32-G98RevA.3|State=1-A'|HF=-1728.0792398|RMSD=0.000e+000|RMSF=1.302e
-004|Dipole=-0.0354458,-1.5621981,0.|DipoleDeriv=0.3416028,0.048517,-0

9

KNOWLEDGE IS EXPERIMENT'S DAUGHTER.

-- LEONARDO DA VINCI, IN "PENSIERI" CA. 1492

Job cpu time: 0 days 1 hours 19 minutes 45.0 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 372 Int= 0 D2E= 0 Chk= 7 Scr= 1

Normal termination of Gaussian 98.

10

Figura 2.4. Parte del archivo de salida del programa Gaussian 09W.

CAPÍTULO III - RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados del estudio que se realizó para la interacción del anión $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ con los cationes $[\text{BMIM}]^+$, $[\text{BuPy}]^+$, $[\text{EMIM}]^+$, y $[\text{MePyrr}]^+$. El método de cálculo se basa en la teoría del funcional de la densidad, desarrollado por Hohenberg, Kohn y Sham, en la parametrización desarrollada por Becke-Lee-Yang-Parr (B3LYP). La primera parte del estudio fue determinar la base de funciones Gaussianas que mejor aproxima los resultados teóricos a los valores experimentales. Posteriormente se optimizaron estructuralmente los líquidos iónicos, para después calcular sus propiedades electrónicas y ópticas.

3.1 Determinación de la base de funciones Gaussianas

Para llevar a cabo este estudio, primeramente, determinamos cuál era la base que mejor ajusta los resultados teóricos a los resultados experimentales. Para esto se usaron dos sistemas de prueba sencillos, el metano (CH_4) y el monóxido de carbono (CO). En la Tabla 3.1 se muestran las propiedades estructurales (ángulos de enlace y distancias de enlace) y tiempos de cálculo.

Tabla 3.1. Cálculo de las distancias y ángulos de enlace del metano y del monóxido de carbono utilizando el funcional B3LYP con las bases STO-3G, 3-21G y 6-31G. Se tomó un promedio de las distancias y ángulos de enlace.

Metano (CH_4)			
Base	Distancia de enlace (Å)	Ángulo ($^\circ$)	Tiempo de cálculo (s)
3-21G	1.093	109.471	7.0
6-31G	1.093	109.471	9.0
Experimental	1.091 [29]	~ 109.5	
Monóxido de Carbono (CO)			
Base	Distancia de enlace (Å)	Tiempo de cálculo (s)	
STO-3G	1.187	5.0	
3-21G	1.156	5.0	
6-31G	1.153	7.0	
Experimental	1.128 [30]		

Podemos notar que los valores calculados en ambos sistemas son muy cercanos a los valores experimentales [29, 30], observándose que los cálculos realizados con el

funcional B3LYP y la base 6-31G están en mejor acuerdo con los parámetros de red experimental. En general, la inclusión de un segundo conjunto de orbitales de valencia, tales como las bases 3-21G y 6-31G, permite mejorar la descripción de las distancias de enlace ya que permite una mayor flexibilidad para situar la densidad electrónica alejada del núcleo. Con base en lo anterior, se determinó que la base óptima para llevar a cabo el estudio de los líquidos iónicos es con la base 6-31G.

3.2 Configuración más estable

Para determinar la configuración más estable de los líquidos iónicos propuestos, utilizamos la base 6-31G con el funcional B3LYP y realizamos el cálculo con las cinco diferentes configuraciones basándonos en el criterio de mínima energía. En la Figura 3.1 presentamos la energía total en términos de la configuración más estable.

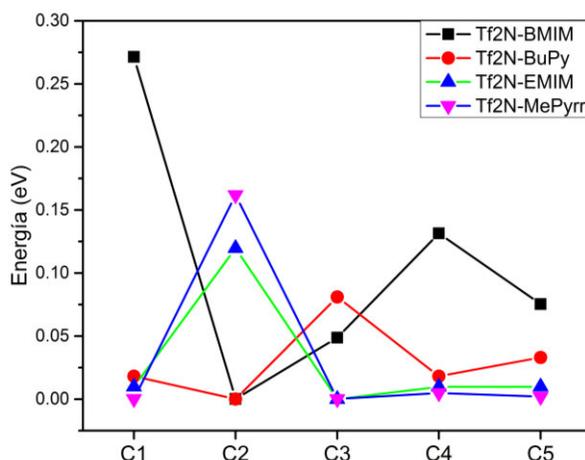


Figura 3.1: Configuración más estable en términos de la energía total relativa para los cuatro líquidos iónicos propuestos.

Debido a que la energía con el valor de cero fue asignada a aquella que presentaba la mínima energía, podemos observar que para los compuestos $[BMIM]^+[Tf2N]^-$ y $[BuPy]^+[Tf2N]^-$, la configuración más estable corresponde a C2 y a partir de ella se indican las demás. Para los compuestos $[EMIM]^+[Tf2N]^-$ y $[MePyrr]^+[Tf2N]^-$, la configuración más estable es la C3; obsérvese que la configuración C1 presenta una energía muy parecida a C3, sin embargo, esta presenta una frecuencia de vibración negativa por lo que no puede

considerarse como una configuración estable. Los cálculos subsecuentes para cada sistema se realizaron tomando su correspondiente configuración más estable.

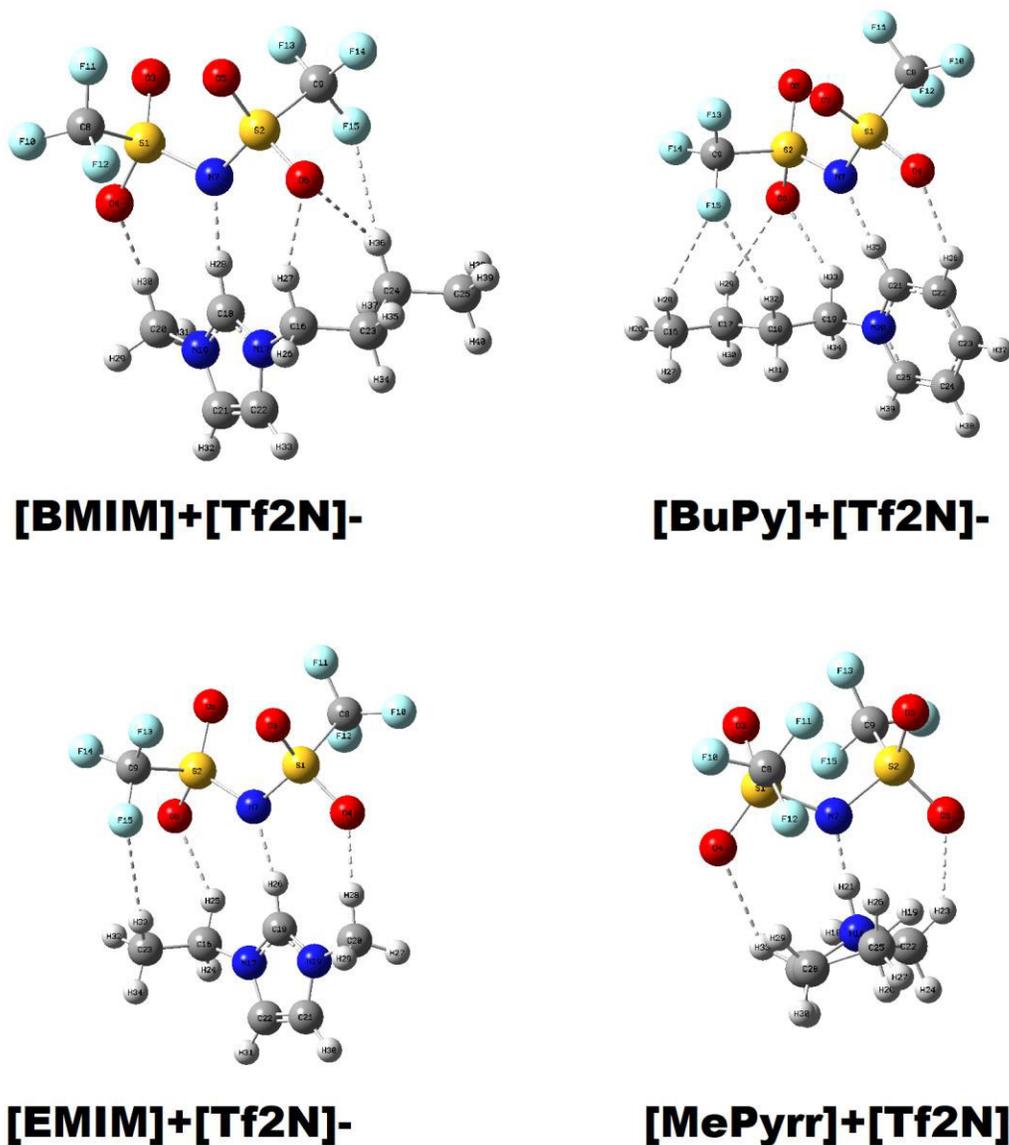


Figura 3.2: Configuraciones optimizadas más estables de los líquidos iónicos y sus interacciones de puente de hidrógeno e interacciones débiles de Van der Waals (línea punteada).

En la Figura 3.2 se muestran las estructuras optimizadas de los líquidos iónicos. En todos los casos observamos que el ión [Tf2N]⁻ tiende a ubicarse en la periferia de los enlaces C-N de los cationes. A su vez los oxígenos pertenecientes al [Tf2N]⁻ se orientan

buscando la interacción con los hidrógenos de los cationes, lo cual afecta las propiedades estructurales de los iones, tal y como se muestra en la siguiente sección.

3.3 Propiedades Estructurales

Una vez determinada la configuración más estable para estudiar la interacción del [Tf2N]⁻ con los diferentes cationes, nos dimos a la tarea de realizar el cálculo de los parámetros estructurales de los cuatro sistemas optimizados. En la Tabla 3.2 presentamos los valores de la distancia de enlace (C-C, C-N y C-H), ángulo de enlace y ángulo diedro de los cuatro diferentes sistemas.

Tabla 3.2. Propiedades estructurales de los cuatro pares de iones: distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros de enlaces (°). Se tomó un promedio de las distancias de enlace.

	[Tf2N] ⁻				
	[BMIM] ⁺	[BuPy] ⁺	[EMIM] ⁺	[MePyrr] ⁺	Exp. / Teo.
d_{S-C}	1.999	2.001	2.000	2.001	1.810 – 2.550 [32]
d_{S-O}	1.637	1.637	1.636	1.636	1.490 - 1.700 [32]
d_{S-N}	1.805	1.805	1.806	1.793	1.611 [32]
d_{C-C}	1.495	1.456	1.448	1.548	1.540 – 1.200
d_{C-N}	1.409	1.410	1.409	1.512	1.470 – 2.100
d_{C-H}	1.093	1.092	1.090	1.093	1.060 – 1.120
$\theta_{O4-S1-N7}$	108.952	108.575	108.938	105.037	-
$\theta_{S1-N7-S2}$	116.899	118.012	117.008	120.737	-
$\theta_{N7-S2-O6}$	106.075	106.961	105.946	107.529	-
$\theta_{O6-S2-N7-S1}$	-89.545	-83.394	-87.496	-65.604	-
$\theta_{S2-N7-S1-O4}$	-64.376	-65.684	-66.003	-85.407	-

En la Tabla 3.2 se presenta las distancias de enlace calculadas en los cuatro líquidos iónicos. Podemos observar que los enlaces simples C-C de los cationes [BMIM]⁺, [BuPy]⁺, [EMIM]⁺ y [MePyrr]⁺ son los que mayor variación presentan respecto de los valores de referencia. Así, para el sistema [BMIM]⁺[Tf2N]⁻ los enlaces simples C28-C24, C24-C20 y C20-C16 y los enlaces C-N acortan sus distancias en las estructuras iónicas, mientras que los enlaces C-H y S-O aumentan sus distancias de enlace. Esto se debe a la interacción del [BMIM]⁺ con el anión Tf2N, donde los oxígenos del [Tf2N]⁻ atrae a los hidrógenos del catión. Esto genera una ligera elongación de los enlaces C-H que se encuentran más próximos al anión, induciendo una contracción por parte de los enlaces C-C, mientras que

el enlace S-O incrementa su distancia de enlace. Adicionalmente, esta distorsión estructural genera variaciones en los ángulos de enlace (S1-N7-S2 y el N7-S2-O6) y ángulos diedros (O6-S2-N7-S1 y S2-N7-S1-O4) del [Tf2N]⁻, siendo estos átomos los más próximos al catión BMIM. Esto corrobora la interacción existente en el líquido iónico, sugiriendo que la interacción más significativa es entre los hidrógenos del [BMIM]⁺ con los oxígenos del [Tf2N]⁻. Un comportamiento similar se observa en los demás líquidos iónicos.

En las Tabla 3.3 se presentan los parámetros estructurales de los iones (aislados) que conforman los líquidos iónicos. Respecto a los valores de referencia [32], estos están un buen acuerdo, observándose que la distancia de enlace calculada siempre es mayor a los valores de referencia. Esto es debido a que el funcional híbrido B3LYP tiende a subestimar la energía de enlace obteniéndose menores energías de cohesión y mayores distancias de enlace [10].

Tabla 3.3. Propiedades estructurales de los iones [BMIM]⁺, [BuPy]⁺, [EMIM]⁺, [MePyrr]⁺ y [Tf2N]⁻: distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros de enlaces (°). Se tomó un promedio de las distancias de enlace.

	[BMIM] ⁺	[BuPy] ⁺	[EMIM] ⁺	[MePyrr] ⁺	[Tf2N] ⁻	Exp. / Teo.
d_{S-C}	-	-	-	-	1.873	1.810 – 2.550[32]
d_{S-O}	-	-	-	-	1.468	1.490 - 1.700 [32]
d_{S-N}	-	-	-	-	1.620	1.611[32]
d_{C-C}	1.507	1.451	1.430	1.543	-	1.540 – 1.200
d_{C-N}	1.417	1.405	1.389	1.513	-	1.470 – 2.100
d_{C-H}	1.090	1.091	1.078	1.091	-	1.060 – 1.120
$\theta_{C8-S1-N7}$	-	-	-	-	102.775	-
$\theta_{S1-N7-S2}$	-	-	-	-	123.938	-
$\theta_{N7-S2-C9}$	-	-	-	-	102.754	-
$\theta_{C9-S2-N7-S1}$	-	-	-	-	-90.909	-
$\theta_{S2-N7-S1-C8}$	-	-	-	-	-90.7903	-

De la comparación de los parámetros estructurales entre los líquidos iónicos y los iones aislados, se puede obtener información sobre los cambios estructurales producidos en los iones cuando estos interactúan. En la Tabla 3.2 y 3.3 se puede apreciar que las principales diferencias entre las distancias de enlace, se produce en los enlaces C-C y C-H que unen los anillos aromáticos con los grupos alquilo. Particularmente, los valores de la distancia de enlace C-H y S-O incrementan en los líquidos iónicos, respecto de los valores para los iones. Esta variación estructural favorece la deslocalización de la carga en esta región del par iónico. Por el contrario, los enlaces C-N, N-S en los líquidos iónicos

mantienen sus distancias de enlace respecto a las especies iónicas. Finalmente, los ángulos de enlace y ángulos diedros mantienen la tendencia antes mencionada, donde los átomos de mayor interacción entre iones (C, H y O), modifican los ángulos de los cationes y aniones cuando se encuentran aislados.

Para tener una descripción cuantitativa de las interacciones por enlace entre los hidrógenos de los cationes y los oxígenos del $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, calculamos la energía y distancia de interacción para los líquidos iónicos propuestos (Tabla 3.4). Aunque la energía calculada mediante la ecuación 1.54 incluye también las energías de van der Waals, contribuciones electrostáticas e interacciones del tipo repulsivo, la energía de interacción se tomó como una estimación de la contribución de la energía de formación de los enlaces de hidrógeno a la energía de estabilización asociada con la formación de los líquidos iónico, y no como una estimación directa de las energías de tales interacciones.

Como puede verse en la Tabla 3.4, los valores absolutos de la energía de interacción son mucho mayores a las energías de enlace por puente de hidrógeno (~ 0.137 eV) [33], y estos varían de 14.92 a 16.62 eV, siendo el sistema con menor energía de interacción el conformado por los iones $[\text{Tf}_2\text{N}]^+[\text{BuPy}]^-$. Esto indica que existe una fuerte interacción entre el $[\text{BuPy}]^+$ y el anión $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$. Además, la interacción entre estos dos iones está caracterizada por seis enlaces $H \cdots O$, los cuales están señalados en la Figura 3.2. Estas distancias de enlace caen en el rango de 1.89 a 2.72 Å, significando débiles interacciones de van der Waals. Por el contrario, para el sistema $[\text{Tf}_2\text{N}]^+[\text{MePyrr}]^-$, la energía de interacción es la menor de todos los sistemas. Esto puede asociarse al número de enlaces $H \cdots O$, los cuales son tres (vea Fig. 3.2) y a la distancia de interacción, estando en el rango de 1.6 a 3.04 Å. Como puede observarse en la Tabla 3.4, la energía de interacción está directamente relacionada a la distancia intermolecular. Esta relación parece ser bastante lógica, debido a que, con el incremento de las interacciones entre los átomos de los iones, el sistema se vuelve más estable dando como resultado que la energía relativa disminuya.

Tabla 3.4. Energías y distancias de interacción calculada para las configuraciones más estables de los líquidos iónicos estudiados. La distancia de interacción es un promedio de las interacciones $H \cdots O$ presentes en los sistemas de estudio. La distancia de interacción inicial fue de 3.5 Å.

		E_{int} (eV)	d_{int} (Å)
[Tf2N] ⁻	[BMIM] ⁺	16.530	2.314
	[BuPy] ⁺	16.621	2.397
	[EMIM] ⁺	16.242	2.218
	[MePyrr] ⁺	14.924	2.556

3.4 Propiedades Electrónicas

La estabilidad, interacciones, transferencia de carga, espectro electrónico de absorción y ancho de banda prohibida (E_g) de los líquidos iónicos son estudiados a través de los orbitales molecular HOMO y LUMO (Fig. 4.3). El orbital molecular HOMO está asociado a la capacidad que tiene una molécula para donar electrones, mientras que el orbital molecular LUMO indica la capacidad que tiene una molécula de aceptar electrones. El E_g ayuda a caracterizar la reactividad química y estabilidad cinética de la molécula, debido a que valores pequeños de E_g están asociados con una alta reactividad química y a baja estabilidad cinética. La longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}), tensor de oscilación (f), transición principal y E_g para cada par de iones están resumidos en la Tabla 3.5.

Referente al orbital molecular HOMO en una molécula, éste está asociado a su capacidad para donar electrones, mientras que el orbital molecular LUMO, está relacionado con la capacidad que posee una molécula para aceptar electrones. Como podemos ver en la Figura 3.3, para todos los líquidos iónicos, el orbital HOMO-2 está localizado en el [Tf2N]⁻, mientras que el orbital LUMO+2 está principalmente ubicado en los cationes, los cuales son sitios moleculares aceptores de electrones. Es importante notar en que ambos orbitales moleculares no hay traslape entre ellos, sin embargo, el orbital molecular HOMO tienden a localizarse en los átomos de oxígeno del anión, mientras que el orbital molecular LUMO tiende a localizarse en los hidrógenos del catión que presentan la menor distancia de interacción con el [Tf2N]⁻. Finalmente, tanto el orbital HOMO como LUMO, están conformados principalmente de orbitales atómicos p , lo que conlleva a la superposición lateral de los orbitales atómicos p y, por lo tanto, las transiciones electrónicas entre ambos

orbitales moleculares son debidas a transiciones directas entre los orbitales moleculares del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

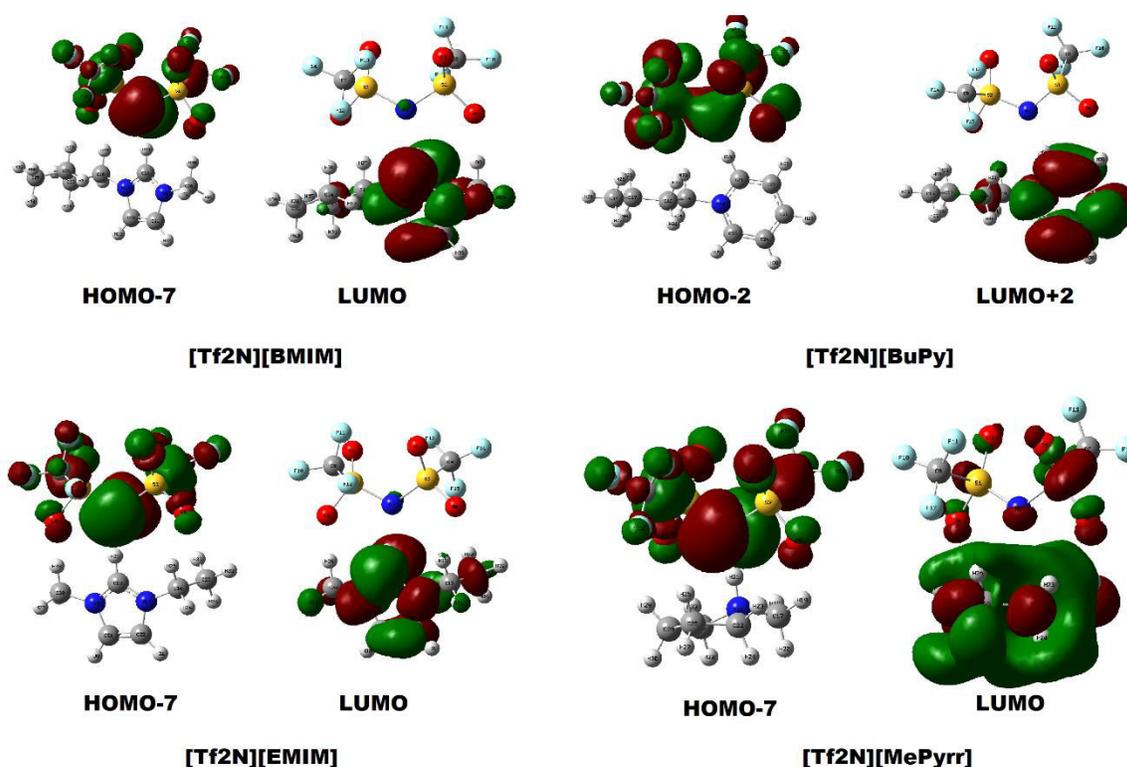


Figura 3.3 Orbitales HOMO y LUMO de cada líquido iónico donde existe mayor probabilidad de ocurrir una transición. Los colores rojo y verde corresponden a los signos positivo y negativo de la función de onda del orbital molecular, respectivamente.

En la Figura 3.4 se muestra el espectro UV-Vis del líquido iónico $[\text{Tf}_2\text{N}][\text{BuPy}]^+$, así como de los iones que lo conforman. Podemos observar que, tanto el ión $[\text{BuPy}]^-$ como el ión $[\text{Tf}_2\text{N}]^+$, la longitud de onda de máxima absorción se encuentra en 169.07 nm y 172.53 nm, respectivamente. Sin embargo, para el líquido iónico, la longitud de onda de máxima absorción se encuentra en 293.64 nm (Tabla 3.5). Esto se debe a la interacción presente en los iones, donde los orbitales HOMO y LUMO para este líquido iónico (Fig. 3.3), presentan un mayor traslape entre sus orbitales, lo cual es indicativo de una alta reactividad. Por el contrario, para el sistema $[\text{Tf}_2\text{N}][\text{MePyrr}]^+$, la longitud de onda de máxima absorción está en 264.63 nm. Cabe mencionar que la longitud de onda de los iones que lo conforman están sobre el mismo rango que en el de los iones del sistema $[\text{Tf}_2\text{N}][\text{BuPy}]^+$, pero para el caso del $[\text{Tf}_2\text{N}][\text{MePyrr}]^+$, la longitud de onda es menor. Con base en lo anterior, podemos inferir que como existe una menor interacción entre los iones, estos conservan sus

propiedades intrínsecas y, por lo tanto, presentan un menor desplazamiento en la longitud de onda respecto a la longitud de onda de los iones que lo conforman.

Cabe mencionar que las longitudes de onda de máxima absorción de los cationes se encuentran en el rango de 129.46 a 169.07 nm y la longitud de onda del anión es de 172.53 nm, mientras que el rango de las longitudes de onda de los líquidos iónicos está entre los 264.63 nm y los 293.64 nm, estos últimos registrados en la Tabla 3.5. La interacción del anión $[Tf2N]^-$ con los cationes hace que su longitud de onda aumente mucho más que el rango en el que se encuentran, probando la influencia que presenta este anión sobre los cationes estudiados, al modificar sus propiedades intrínsecas como lo es la longitud de onda de máxima absorción, la cuál contribuye a la generación de los efectos no lineales porque permite una mayor absorción de energía en el material.

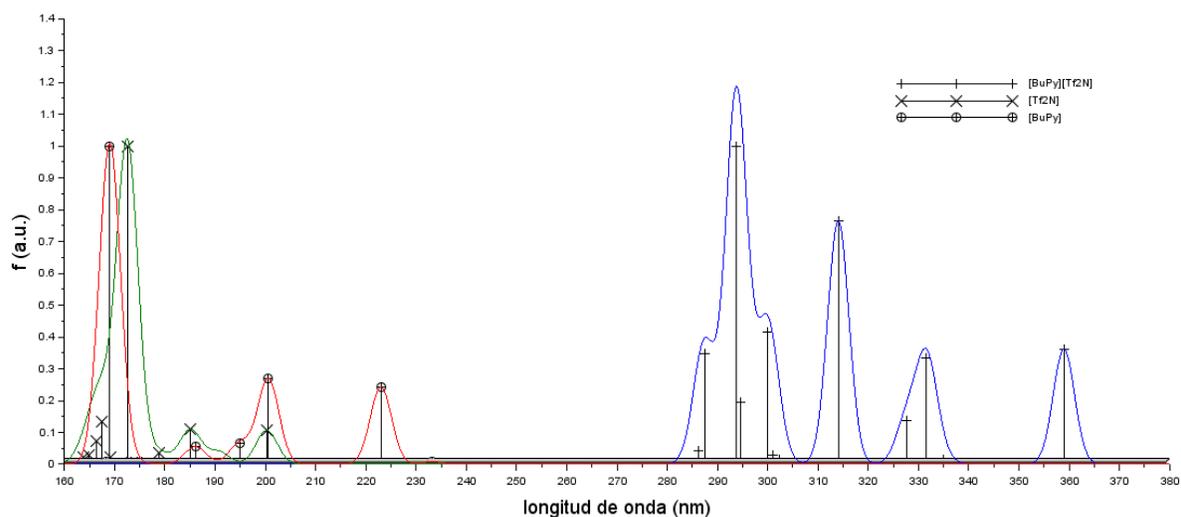


Figura 3.4: Espectro UV-Vis del líquido iónico $[Tf2N][BuPy]^+$ (azul), del anión $[Tf2N]^-$ (verde) y del catión $[BuPy]^+$ (rojo). Se muestran las longitudes de onda de absorción en donde es posible que ocurra una transición. Espectros similares se obtuvieron para los otros pares de iones y no se muestran aquí.

Respecto a la energía de la banda prohibida, E_g , podemos observar que los anchos de banda prohibida calculados para los cuatro sistemas de estudio están en el rango de 4 a 5.15 eV, siendo el líquido iónico $[Tf2N][BuPy]^+$ el que menor ancho de banda prohibida presenta. Un ancho de banda prohibida pequeño está asociado a una baja estabilidad, dando lugar a una alta reactividad de los iones. Además, moléculas con una alta reactividad química son más polarizables debido a que necesitan una menor energía de excitación. Como pudimos observar en la Tabla 3.4 y Tabla 3.5, existe una buena correlación entre la

distancia de interacción y la energía de banda prohibida de todos los líquidos iónicos; a menor distancia de interacción, menor energía de interacción y, por lo tanto, menor energía de banda prohibida, conllevando a una baja reactividad química de los líquidos iónicos, lo cual influye en una alta polarizabilidad de los sistemas bajo estudio. Finalmente, la reducción del E_g es una consecuencia directa de la estabilización del orbital molecular HOMO, debido a la alta capacidad donadora de electrones por parte de los cationes.

Tabla 3.5. Propiedades electrónicas de los pares de iones: la longitud de onda de máxima absorción, $\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm), la fuerza del oscilador, f (a. u.), los niveles HOMO y LUMO en donde sucede la transición con mayor contribución y la energía de la banda prohibida, E_g (eV).

		$\lambda_{m\acute{a}x}$	f	Transición principal	E_g
[Tf2N] ⁻	[BMIM] ⁺	265.66	0.096	H-7 → L	5.092
	[BuPy] ⁺	293.64	0.007	H-2 → L+2	4.061
	[EMIM] ⁺	265.34	0.093	H-7 → L	5.093
	[MePyrr] ⁺	264.63	0.069	H-7 → L	5.153

3.4 Propiedades Ópticas no Lineales

A partir de las longitudes de onda de máxima absorción de cada sistema, reportadas en el apartado anterior, se calcularon el momento dipolar, la polarizabilidad, la anisotropía de la polarizabilidad y la primera hiperpolarizabilidad de los cuatro pares de iones. Los parámetros anteriores son reportados en la Tabla 3.6. El momento dipolar en una molécula infiere la distribución de la carga molecular. Los valores del momento dipolar del [BMIM]⁺[Tf2N]⁻, [BuPy]⁺[Tf2N]⁻ y [EMIM]⁺[Tf2N]⁻ son mayores al valor del momento dipolar de la urea (4.560 *Debye*) [34], un prototipo de molécula óptica no lineal conocido por tener baja no linealidad. El compuesto [BuPy]⁺[Tf2N]⁻ es el que presenta mayor momento dipolar, esto se debe a un mayor desequilibrio en la carga entre el anión y el catión debido a las interacciones de puentes de hidrógeno generadas en la estructura del compuesto. Al ser el momento dipolar una medida de la carga de un enlace químico en una molécula y ser el momento dipolar un vector en los ejes x , y y z , se analiza que, como la componente de mayor magnitud del momento dipolar de estos compuestos es la componente en el eje x , la mayor parte de la distribución de carga de la molécula se da en esa dirección. En la Figura 3.5 se muestran los ejes cartesianos de la molécula [Tf2N]⁻[BuPy]⁺, en donde se puede apreciar que las distancias de interacción entre iones se dan a lo largo del eje x . La

posición de los iones de este líquido iónico en el espacio corrobora que la distribución de carga ocurre al pasar del anión al catión sobre el eje x .

Tanto la polarizabilidad, anisotropía de la polarizabilidad y la primera hiperpolarizabilidad, son una medida de la ionización y de cuanto cambia la polarizabilidad a lo largo de una dirección, ya que estas propiedades dependen fuertemente de las interacciones entre los iones del compuesto, estas pueden medirse a lo largo de sus componentes tensoriales. De la Tabla 3.6, podemos observar que todos los líquidos iónicos reportan valores de la primera hiperpolarizabilidad mayores a los de la urea, siendo el valor de este parámetro en el compuesto con el catión $[\text{BuPy}]^+$ el que mayores coeficientes presenta, catalogándolo como el líquido que presenta mayor no linealidad en este trabajo de investigación. Una de las razones de este comportamiento es el número de interacciones entre sus iones, lo cual ayuda a la transferencia de carga entre orbitales, ayudando a la presencia del comportamiento óptico no lineal. Para este sistema, pudimos notar que la componente vectorial de mayor magnitud está a lo largo del eje x . De la Figura 3.5, podemos corroborar lo anterior, ya que como se observa, la interacción entre los oxígenos del $[\text{Tf2N}]^-$ con los hidrógenos del $[\text{BuPy}]^+$ es sobre esa dirección. Adicionalmente, la energía de la banda prohibida, la cuál es la menor reportada entre los líquidos iónicos estudiados, facilita la transferencia de carga entre los orbitales HOMO-2 y LUMO+2, los cuales presentan mayor interacción sobre el eje x , ayudando a que este compuesto presente un alta no linealidad.

Cabe mencionar que los dos compuestos formados con los cationes $[\text{BMIM}]^+$ y $[\text{EMIM}]^+$ tienen similares valores de la primera hiperpolarizabilidad; esto se debe a que ambos sistemas presentan un número similar de interacciones además de que tienen valores similares del ancho de banda prohibida. El líquido iónico basado en el catión $[\text{MePyr}]^+$ es el sistema que presenta el menor valor de la primera hiperpolarizabilidad; esto se debe al número de puentes de hidrógeno presentes (Fig. 3.3), lo cual implica que se requiere de más energía para realizar una transición a través de los orbitales que los conforman. Finalmente, todos los líquidos iónicos estudiados aquí, presentan mayores valores en la hiperpolarizabilidad respecto a los valores de la urea, por lo tanto, estos líquidos iónicos son buenas opciones por elegir al momento de diseñar y construir dispositivos ópticos no lineales.

Tabla 3.6. Propiedades ópticas de los pares de iones: el momento dipolar μ (Debye), la polarizabilidad α (10^{-24} esu), la anisotropía de la polarizabilidad $\Delta\alpha$ (10^{-24} esu) y la primera hiperpolarizabilidad β (10^{-30} esu). También se incluyen el momento dipolar y la primera hiperpolarizabilidad de la urea, como valores de comparación.

		μ	α	$\Delta\alpha$	β
[Tf2N] ⁻	[BMIM] ⁺	5.587	29.081	8.176	4.100
	[BuPy] ⁺	6.045	29.751	1.318	8.591
	[EMIM] ⁺	5.671	25.783	8.759	4.424
	[MePyrr] ⁺	3.822	23.034	4.751	3.140
Urea		4.560 [34]	-	-	0.320 [34]

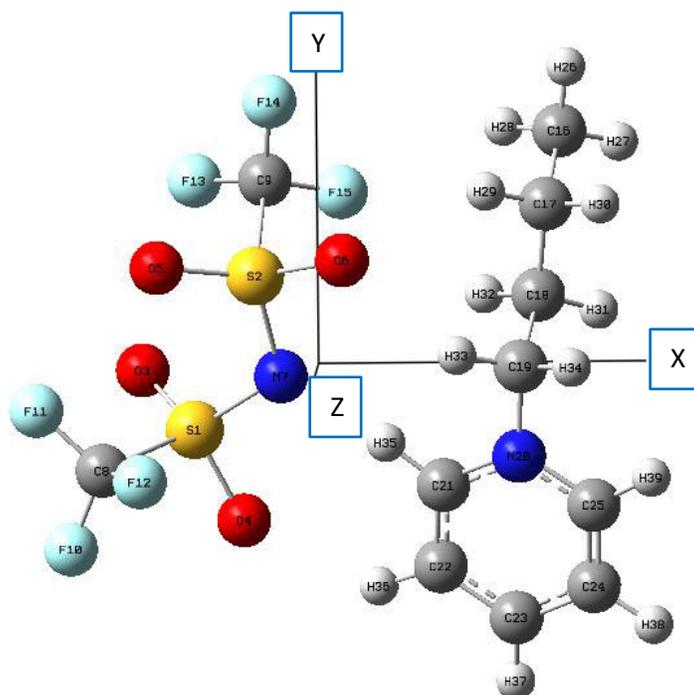


Figura 3.5: Ejes cartesianos del sistema [Tf2N]⁻[BuPy]⁺. Posiciones similares se propusieron para los demás líquidos iónicos.

Finalmente, de los resultados discutidos en esta sección, podemos concluir que el valor de las propiedades ópticas lineales y no lineales está fuertemente influenciado por las distancias de interacción entre los iones que componen al líquido iónico, por las componentes tensoriales donde se dan estas interacciones, mismas que están fuertemente influenciadas por la estructura de los iones y por la posición de los átomos de la molécula. Particularmente, la mayoría de las interacciones entre el [Tf2N]⁻ con los cationes, se da en la periferia de estos últimos, facilitando la formación de puentes de hidrógeno y establecer fuerzas de interacción de Van der Waals. Esto se puede ver reflejado en la Figura 3.3, en donde se observan los orbitales HOMO localizados en el anión y los orbitales LUMO

localizados en el catión, marcando una tendencia a ionizar la molécula en función de su distancia de interacción, lo cual afecta significativamente el valor de primera hiperpolarizabilidad.

El momento dipolar, polarizabilidad, anisotropía de polarizabilidad y primera hiperpolarizabilidad, son una medida de la ionización y de cuanto cambia la polarizabilidad a lo largo de una dirección, ya que estas propiedades dependen fuertemente de la dirección e interacción entre los iones del compuesto. Finalmente, todos los líquidos iónicos estudiados aquí, presentan mayores valores en la hiperpolarizabilidad respecto a los valores de la urea, por lo tanto, estos líquidos iónicos son buenas opciones por elegir al momento de diseñar y construir dispositivos ópticos no lineales.

CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se realizaron cálculos de primeros principios para calcular las propiedades ópticas lineales y no lineales de los líquidos iónicos [EMIM]⁺[Tf2N]⁻, [BMIM]⁺[Tf2N]⁻, [BuPy]⁺[Tf2N]⁻ y [MePyrr]⁺[Tf2N]⁻. Los cálculos se llevaron a cabo mediante la Teoría del Funcional de la Densidad, tal y como esta implementada en el paquete de simulación computacional Gaussian 09W. Los líquidos iónicos se estudiaron en la fase gaseosa a condiciones de 298.15 K de temperatura y 1 atm de presión.

Se determinó que los cálculos realizados con el funcional B3LYP y la base 6-31G están en mejor acuerdo con los parámetros de red experimental. En general, la inclusión de un segundo conjunto de orbitales de valencia, 6-31G, permite mejorar la descripción de las distancias de enlace ya que permite una mayor flexibilidad para situar la densidad electrónica.

Se observó que para los compuestos [BMIM]⁺[Tf2N]⁻ y [BuPy]⁺[Tf2N]⁻, la configuración más estable corresponde a C2, mientras que para los compuestos [EMIM]⁺[Tf2N]⁻ y [MePyrr]⁺[Tf2N]⁻, la configuración más estable corresponde a la C3. En todos los casos se observó que el ión [Tf2N]⁻ tiende a ubicarse en la periferia de los enlaces C-N de los cationes. A su vez los oxígenos pertenecientes al [Tf2N]⁻ se orientan buscando la interacción con los hidrógenos de los cationes.

A partir de los valores absolutos de la energía de interacción, se determinó que existe una fuerte interacción entre el [BuPy]⁺ y el anión [Tf2N]⁻. Además, la interacción entre estos dos iones está caracterizada por seis enlaces $H \cdots O$. Estas distancias de enlace caen en el rango de 1.89 a 2.72 Å, significando débiles interacciones de van der Waals. Adicionalmente, se pudo concluir que la energía de interacción está directamente relacionada a la distancia intermolecular. Esta relación parece ser bastante lógica, debido a que, con el incremento de las interacciones entre los átomos de los iones, el sistema se vuelve más estable dando como resultado que la energía relativa disminuya.

A partir de los orbitales moleculares, notamos que en todos los sistemas de estudio no hay traslape entre ellos, sin embargo, el orbital molecular HOMO tienden a localizarse en los átomos de oxígeno del anión, mientras que el orbital molecular LUMO tiende a localizarse en los hidrógenos del catión que presentan la menor distancia de interacción

con el [Tf2N]⁻, los cuales están conformados principalmente de orbitales atómicos p , implicando una superposición lateral de los orbitales atómicos p y, por lo tanto, las transiciones electrónicas entre ambos orbitales moleculares son debidas a transiciones directas del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

Respecto a la energía de la banda prohibida, E_g , se observó que los anchos de banda prohibida calculados para los cuatro sistemas de estudio están en el rango de 4 a 5.15 eV, siendo el líquido iónico [Tf2N][BuPy]⁺ el que menor energía de banda prohibida presenta. Esto último está relacionado con la distancia de interacción; a menor distancia de interacción, menor energía de interacción y, por lo tanto, menor energía de banda prohibida, conllevando a una baja reactividad química de los líquidos iónicos, lo cual influye en una alta polarizabilidad de los sistemas bajo estudio.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Alphonse, A. Varghese, L. George, Synthesis, characterization and photophysical studies of a novel schiff base bearing 1, 2, 4-Triazole scaffold, *J. Mol. Struc.* **1113**, 60 (2016).
- [2] H. M. Abdel-Halim, Second-order non-linear optical properties of some organic compounds in powder. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences* **11**, 207 (2004).
- [3] S. García, J. L. Vázquez, M. Rentería, *et al*, Synthesis and experimental-computational characterization of nonlinear optical properties of triazacyclopentafluorene-coumarin derivatives, *Optical Materials* **62**, 231 (2016).
- [4] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Third Edition, Academic press, U. S. A., (2008).
- [5] G. New, *Introduction to Nonlinear Optics*, Cambridge University Press, (2011).
- [6] G. Park, W. S. Jung, C. S. Ra, First Hyperpolarizabilities of nonlinear optical compounds: Susceptibility in donor-acceptor stilbene analogs. *Bull. Korean Chem. Soc.* **25**, 1427 (2004).
- [7] R. Arturo; Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas, *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat.*, Vol. 102, No. 1, pp 79-90 (2008).
- [8] P. A. Franken et al, Generation of Optical Harmonics, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 7, No. 4, pp 118-119 (1961).
- [9] T. H. Maiman, Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*, 187, pp 493-494 (1960).
- [10] C. Gabriel, C. Fernando; *Introducción a la química computacional*, Fondo de Cultura Económica, México (2003).
- [11] S. Frank; *Structural equilibration in condensed phases*. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 88, No. 26, (1984).

- [12] J. Keith, "What's an Ionic Liquid?", The Electrochemical Society Interface. Spring 2007 (2007).
- [13] H. Hiroo, R. Ozawa, "Structure of ionic liquids and ionic liquids compounds: Are ionic liquids genuine liquids in the conventional sense?" *Advance in Chemical Physics*, Volume 131. John Wiley & Sons, Inc. (2005).
- [14] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8^a ed., John Wiley & Sons, Inc. USA, (1996).
- [15] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, PA, (1976).
- [16] L. Smart, *Solid State Chemistry: An Introduction*, Taylor and Francis, CRC Press, Boca Raton, (2005)
- [17] P. Hohenberg, W. Khon, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [18] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [19] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2^a ed., Wiley-VCH, Germany, (2001).
- [20] G. Parr, Y. Weitao, *Density-Functional of atoms and Molecules*, Oxford University, New York, (1989).
- [21] J. C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock Method, *Phys. Rev.*, **81**, 385 (1951).
- [22] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, (2002).

- [23] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Revs. Mod. Phys.*, **64**, 4, 1045 - 1097 (1992).
- [24] W. Konh, *Electronic Structure of Matter – Wave Functions and Density Functionals*, Nobel lecture (1999).
- [25] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, *et al*, *Gaussian 09*, Revision 01; Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [26] M. S. Gordon, M. W. Schmidt, *Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years*, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [27] D. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems* (Wiley-Interscience, New York, 2001).
- [28] B. O. Roos, *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II*, (K.P. Lawley, ed.), John Wiley & Sons Ltd., 1987, 399.
- [29] Y. Hannachi, P. Hassanzadeh, L. Andrews, *Ab Initio of the Insertion Product of the Boron-Methane Reaction: CH₃BH*, *J. Phys. Chem.* 98 (28), pp. 6950-6954 (1994).
- [30] N. S. Hush, M. L. Williams. *Carbon monoxide bond length, force constant and infrared intensity variations in strong electric fields: Valence-shell calculations, with applications to properties of adsorbed and complexed CO*, *J. of Molecular Spectroscopy* 50, pp 349-368 (1974).
- [31] H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart, K. M. Dieter, *Calculation of the nonlinear optical properties of molecules*, *J. Comput. Chem.* 11, p. 82 (1990).
- [32] R. J. Gillespie, E. A. Robinson. *The sulfur-oxygen bond in sulphuryl and thionyl compounds: correlation of stretching frequencies and force constants with bond lengths, bond angles, and bond orders*, *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 41, pp 274-285 (1963).

[33] L. Paoloni, Nature of the Hydrogen Bond, J. Chem. Phys. 30, p. 1045 (1959).

[34] I. Ledoux, J. Zyss, Influence of the molecular environment in solution measurements of the second-order optical susceptibility for urea and derivatives, Chemical Physics 73, pp 203-213 (1982).