

CIENCIA 22(4), 228 - 236, 2014
Maracaibo, Venezuela

Estudio CAM-B3LYP de la segunda hiperpolarizabilidad estática de oligofosfoles en fase gas

Johan Urdaneta^{1,*}, Federico Arrieta¹, Ana Ocando¹, Yaneth Bermúdez¹,
Javier Hernández², Olga Castellano² y Humberto Soscún^{1,†}

¹Laboratorio de Química Inorgánica Teórica, Dr. Humberto José Soscún Machado,
Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia.
Apdo. 526, Maracaibo, Venezuela.

²Departamento de Procesamiento de Residuales y Crudos Pesados, PDVSA-INTEVEP
Urbanización Santa Rosa, Sector El Tambor, Los Teques, Edo. Miranda.
Apdo. 76343, Caracas 1070-A, Venezuela

Recibido: 05-04-14 Aceptado: 27-10-14

Resumen

En este trabajo se estudió la segunda hiperpolarizabilidad γ_{ave} estática de oligofosfoles en fase gaseosa al nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(d,p). Los γ_{ave} obtenidos muestran las mayores respuestas ópticas para los oligofosfoles en comparación con las calculadas para oligómeros homólogos: (fosfol) > (ciclopentadieno) > (tiofeno) > (furano) \approx (pirrol), dicha tendencia es inversamente proporcional a las E_{gap} reportadas, indicando que la respuesta γ_{ave} es mayor a medida que disminuye la barrera energética de la transición electrónica. Un comportamiento similar fue observado en función de la aromaticidad de los sistemas estudiados. Así mismo, el incremento del número de anillos en la cadena produce un aumento progresivo de la propiedad, este comportamiento ha sido explicado con base a la disminución de la alternación de la longitud de enlace (BLA, por su siglas en inglés) y la energía para la primera transición permitida (E_{exc}). Finalmente, el fosfol pudiera ser empleado como patrón de construcción para el diseño y síntesis de nuevos materiales NLO.

Palabras clave: oligofosfoles, NLO, DFT, segunda hiperpolarizabilidad.

CAM-B3LYP study of the static second hyperpolarizability of oligophospholes in gas phase

Abstract

In this work, the static γ_{ave} second hyperpolarizability of oligophospholes in gas phase was studied at the level of theory CAM-B3LYP/6-31+G(d,p). The γ_{ave} property for the oligophospholes shows the highest optical response in comparison to values calculated for homologous oligomers: (phosphole) > (cyclopentadiene) > (thiophene) > (furan) \approx (pyrrol), this trend is inversely proportional to reported E_{gap} , indicating that the optical response is higher when the energetic

[†]Dedicado a la memoria del Dr. Humberto Soscún Machado.

* Autor para la correspondencia: johansub@gmail.com; jsurdaneta@fec.luz.edu.ve

barrier for the electronic transition decreases. A similar behavior was observed in terms of the aromatic character. Likewise, the increasing of the number of rings in the chain produces a progressive increase of the property, which has been explained in terms of the decrease of bond length alternation (BLA) and the energy for the first allowed electronic transition (E_{exc}). Finally, the phosphole may be used as building block for the design and synthesis of new materials NLO.

Keywords: oligophospholes, NLO, DFT, second hyperpolarizability.

Introducción

La creación de polímeros orgánicos π -conjugado define una nueva clase de semiconductores eléctricos, exhibiendo un amplio espectro de aplicaciones en propiedades ópticas, optoelectrónicas y fotoelectrónicas (1). Una gran variedad de polímeros han sido sintetizados, donde el patrón de construcción (*building block*) involucra principalmente estructuras que contienen olefinas, acetilenos, anillos aromáticos y/o heterociclos (2, 3). El interés de los heterociclos de cinco miembros como "*building block*" se debe a que están constituidos por un dieno y un heteroátomo que hace posible modular la deslocalización π -electrónica del sistema molecular, la cual influye en la conducción eléctrica, así como también en las respuestas ópticas no lineales (NLO) (2, 4).

Los polímeros basados en derivados de pirrol o tiofeno han sido empleados para la construcción de sistemas π , debido a su alta conductividad y estabilidad química (5, 6). Además, sus monómeros representan un gran interés para la industria petroquímica debido a que se encuentran comúnmente presentes en el petróleo. Sin embargo, el alto carácter aromático y barreras energéticas de las transiciones HOMO-LUMO (E_{gap}), aunadas a la rotación de los anillos son una gran desventaja para estos heterociclos (5, 6). En contraste, estudios teóricos sobre diferentes oligómeros constituidos por heterociclopentadienos, revelan que los oligofosfoles presentan excelentes propiedades conductivas debido a su carácter no aromático y E_{gap} muy bajas, favoreciendo la deslocalización electrónica en todo el sistema π -conjugado. Estas características hacen de los oligofosfoles candidatos modelos para el diseño de

nuevos semiconductores y cromóforos-NLO eficientes (6-8).

Actualmente, se desconocen las (hiper) polarizabilidades experimentales de los oligofosfoles e incluso para su monómero. A nivel teórico, Delaere y col. (7) han reportado la polarizabilidad lineal α para estas moléculas, mientras el número de trabajos teóricos sobre las propiedades lineales y NLO del anillo fosfol es muy limitado (9-12). En tal sentido, en esta investigación se presenta un estudio teórico sobre la segunda hiperpolarizabilidad γ de oligofosfoles constituidos por cadenas cortas de hasta 5 anillos, los cuales proporcionan un indicio del comportamiento de las respuestas NLO γ sobre dichos sistemas moleculares.

Teoría óptica y detalles computacionales

Cuando un campo eléctrico \vec{F} interactúa con un material se origina un desplazamiento de cargas en las moléculas que induce una polarización. A nivel microscópico, la polarización molecular puede ser expresada en términos de la energía total del sistema $E(\vec{F})$ a través de una serie de Taylor en función del campo aplicado (ecuación [1]) (13). E_0 es la energía de la molécula en ausencia del campo, μ es el momento dipolar permanente, α es la polarizabilidad lineal, mientras que β y γ son la primera y segunda hiperpolarizabilidad, respectivamente.

$$E(\vec{F}) = E_0 - \mu \cdot \vec{F} - \left(\frac{1}{2}\right) \alpha \cdot \vec{F} \cdot \vec{F} - \left(\frac{1}{6}\right) \beta \cdot \vec{F} \cdot \vec{F} \cdot \vec{F} - \left(\frac{1}{24}\right) \gamma \cdot \vec{F} \cdot \vec{F} \cdot \vec{F} \cdot \vec{F} - \dots \quad [1]$$

Los coeficientes de la ecuación [1] están definidos por las siguientes ecuaciones, donde los subíndices i, j, k y l representa las coordenadas de referencia para el sistema molecular

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E(\vec{F})}{\partial \vec{F}_i} \right)_{\vec{F}_i \rightarrow 0} \quad [1.1]$$

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E(\vec{F})}{\partial \vec{F}_i \partial \vec{F}_j} \right)_{\substack{\vec{F}_i \rightarrow 0 \\ \vec{F}_j \rightarrow 0}} \quad [1.2]$$

$$\beta_{ijk} = \left(\frac{\partial^3 E(\vec{F})}{\partial \vec{F}_i \partial \vec{F}_j \partial \vec{F}_k} \right)_{\substack{\vec{F}_i \rightarrow 0 \\ \vec{F}_j \rightarrow 0 \\ \vec{F}_k \rightarrow 0}} \quad [1.3]$$

$$\gamma_{ijkl} = \left(\frac{\partial^4 E(\vec{F})}{\partial \vec{F}_i \partial \vec{F}_j \partial \vec{F}_k \partial \vec{F}_l} \right)_{\substack{\vec{F}_i \rightarrow 0 \\ \vec{F}_j \rightarrow 0 \\ \vec{F}_k \rightarrow 0 \\ \vec{F}_l \rightarrow 0}} \quad [1.4]$$

A nivel experimental, la cantidad de interés relacionada con la segunda hiperpolarizabilidad γ de un material está dado por la ecuación [2], y representa una cantidad promedio e invariante con respecto al sistema de coordenadas.

$$\gamma_{ave} = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xyyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad [2]$$

En este trabajo, la segunda hiperpolarizabilidad γ_{ave} de los oligofosfoles fue calculada con el método CAM-B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p) a través del formalismo de campo finito (FF) (13) aplicando un campo eléctrico de 0,005 ua, utilizando el programa computacional GAMESS (14, 15). El método CAM-B3LYP (16) consiste en una versión mejorada del funcional convencional B3LYP, el cual posee corrección de largo alcance (LC) a través del método de atenuación de Coulomb (CAM), ya que el uso de funcionales DFT convencionales conducen a una representación incorrecta de la polarización inducida por el campo eléctrico originando una excesiva transferencia de carga, en consecuencia se observa una sobrestimación de las propieda-

des NLO (17). Además, se ha reportado que los funcionales DFT-LC pueden ser útiles para la evaluación de las (hiper)polarizabilidades de oligómeros (18), en efecto la eficiencia para el funcional CAM-B3LYP ha sido demostrada (19). Adicionalmente, se calcularon los γ para oligómeros constituidos por anillos de ciclopentadieno, furano, tiofeno y pirrol a modo comparativo.

A su vez, los γ_{ave} para los monómeros furano y tiofeno, de los cuales se conocen estudios teóricos(20) y experimentales (21), así como también para el fosfol, fueron calculados a los niveles de teoría HF, MP2, MP4SDQ y CCSD(T) combinados con las funciones bases 6-31+G(d,p), 6-311++G(3d,3p) y el conjunto base especializado de Sadlej, para evaluar el desempeño de la metodología CAM-B3LYP/6-31+G(d,p). De igual forma para los oligofosfoles la propiedad óptica se determinó al nivel de teoría MP2/6-31+G(d,p). Los conjuntos base empleados garantizan la inclusión de los principales efectos físicos y químicos presentes en el problema a estudiar. Todos los cálculos mencionados anteriormente para γ fueron realizados en fase gaseosa a una frecuencia de campo eléctrico estático ($\omega = 0$ nm).

Las propiedades ópticas a niveles *ab initio* fueron también calculadas bajo el formalismo de FF empleando las ecuaciones de Kurtz (13). Estas ecuaciones fueron codificadas en FORTRAN en el programa FFIELD, diseñado y desarrollado localmente en el laboratorio con una interfaz de cálculo con el programa computacional G03 (22). Este programa ha sido satisfactoriamente empleado para hallar las (hiper)polarizabilidades de diferentes moléculas, obteniéndose resultados similares a los calculados por la metodología analítica CPHF y comparables con los valores experimentales (23, 24).

Los γ_{ave} obtenidos con los métodos HF y DFT fueron calculadas empleando estructuras optimizadas con las metodologías HF/6-31+G(d,p) y CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) respectivamente, mientras que las propiedades determinadas con los métodos MPn y CC, se

calcularon a partir de la geometría obtenida a nivel de teoría MP2/6-31+G(d,p). Es importante recalcar que el efecto de la geometría sobre las propiedades ópticas no produce cambios importantes ($< 1\%$).

Las optimizaciones obtenidas para los diferentes oligómeros fueron restringidas a una geometría planar, las cuales son correspondientes con la unidad monomérica, tal como ha sido considerado en otras investigaciones (6, 8). La figura 1 muestra una representación esquemática de los oligómeros constituidos por fosfoles, donde n indica el número de anillos ($n = 1 - 5$). Estudios a nivel DFT predicen que la conformación *anti* es preferencial con respecto a la *cis*, donde el ángulo diedro entre anillos varía $0-2^\circ$ (25). Para el resto de los oligómeros, las estructuras optimizadas son equivalentes a la mostrada en la figura 1.

Por otra parte, las energías de excitación (E_{exc}) para los oligofosfoles han sido calculadas en este trabajo. La E_{exc} se define como la energía de transición desde el estado fundamental (HOMO) al primer estado excitado permitido (LUMO), la cual ha sido utilizada para ser comparada directamente con las E_{gap} experimentales (8). Para una descripción precisa de estas energías se requieren una combinación lineal de un número de configuraciones excitadas. Por esta razón, las E_{exc} fueron calculadas en el programa Gamess a nivel TD:CAM-B3LYP partiendo de las estructuras optimizadas con CAM-B3LYP.

Resultados y discusión

Segunda hiperpolarizabilidad γ del monómero fosfol

Los γ_{ave} obtenidos a través de los diferentes niveles de teoría para el monómero fosfol, además del furano y tiofeno son mostrados en la tabla 1 conjuntamente con los valores teóricos y experimentales previamente reportados.

Los resultados muestran que los γ_{ave} calculados con la metodología CCSD(T)/Sadlej se aproximan mayormente a los valores experimentales determinados por medición OKE a 790 nm (21). La contribución electrónica a $\omega = 0$ nm en este caso representa un 90 y 70% del valor de la propiedad total experimental para furano y tiofeno, respectivamente. Adicionalmente, se observa que para esta metodología (CCSD(T)) la molécula de fosfol presenta la misma tendencia que las moléculas de furano y tiofeno para los diferentes conjuntos bases utilizados, lo cual sugiere que el valor experimental de γ_{ave} debe ser mayor para el fosfol. Sin embargo, para una comparación directa teoría-experimento es necesario incluir otras contribuciones en los cálculos de hiperpolarizabilidades, tales como dispersión de la frecuencia del campo eléctrico ($\omega = 790$ nm), contribución vibracional de los núcleos, entre otros, no obstante estas contribuciones no son de interés en esta investigación. Desde el punto de vista

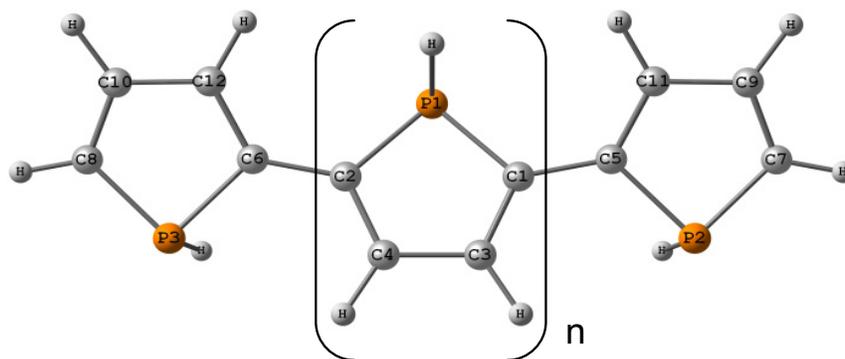


Figura 1. Representación esquemática de los oligofosfoles.

Tabla 1
Segunda hiperpolarizabilidad γ_{ave} (ua) del monómero fosfol*

| Método | Conjunto base | Furano | Tiofeno | Fosfol |
|-------------------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| HF | 6-31+G(d,p) | | | 14163 |
| CAM-B3LYP | 6-31+G(d,p) | | | 18141 |
| MP2 | 6-31+G(d,p) | | | 20122 |
| MP4SDQ | 6-31+G(d,p) | | | 18368 |
| | 6-31+G(d,p) | 9924 | 14143 | 19848 |
| CCSD(T) | 6-311++G(3d,3p) | 9759 | 13692 | 18758 |
| | Sadlej | 13333 | 18301 | 23157 |
| Otros estudios teóricos | | 14750 ^a | 20000 ^a | 23027 ^b |
| Valor experimental | | 14857 ^c | 26149 ^c | |

*Los monómeros tiofeno y furano fueron incluidos a modo comparativo. ^aCCSD(T)/6-31G+pdd (20).

^bCCSD(T)/Sadlej (11). ^cObtenido por efecto Kerr óptico (OKE) a 790 nm con un error $\pm 15\%$ (21).

de los métodos teóricos, se ha demostrado, con muy pocas excepciones, que la mayor contribución en el cálculo de las propiedades ópticas lineales y no lineales es debida a la contribución electrónica del sistema molecular (23, 26), y se espera que para el caso de los oligómeros estudiados no sea diferente. Así mismo, los γ_{ave} calculado con el método/conjunto base CCSD(T)/Sadlej concuerdan con los valores reportados en otros estudios teóricos (11, 20), lo cual evidencia que la metodología utilizada es aplicable al sistema molecular en estudio.

En relación a los efectos de los conjuntos base, se observa que los valores γ_{ave} obtenidos con la función base de menor tamaño son mayores a los obtenidos con 6-311++G(3d,3p), con diferencias menores al 10%, lo que indica que la extensión del conjunto base produce una contracción de la propiedad. En efecto, esta diferencia porcentual es menor para el furano y tiofeno. Por su parte, los valores obtenidos con el conjunto base polarizado (Sadlej) son superiores a los calculados con el resto de los conjuntos base, con porcentajes de diferencias de hasta un 35%, aproximadamente.

Pese a que el conjunto base de Sadlej conduce a resultados comparables a los valores

experimentales, en el presente trabajo se ha utilizado el conjunto base 6-31+G(d,p) para estudiar el efecto de los métodos sobre el γ del fosfol, ya que el empleo de funciones base de mayor tamaño limita el estudio para los oligofosfoles debido al alto coste computacional.

La introducción de la correlación electrónica en los métodos incrementa los valores de γ_{ave} hasta un 40% en comparación al método HF, indicando que el efecto de correlación electrónica en este tipo de sistemas moleculares es importante para determinación de la respuesta óptica. Si se toma como referencia el método de mayor nivel de teoría CCSD(T), la comparación de los resultados obtenidos a nivel DFT y MPn muestra las siguientes diferencias en porcentajes: CAM-B3LYP: -9%, MP4: -7% y MP2: 1%. Estos porcentajes indican que existe una muy buena estimación de la propiedad con respecto a la obtenida con CCSD(T), donde el método CAM-B3LYP es comparable con el método MP4, subestimando ambos el valor de referencia, mientras que el método MP2 es similar a CCSD(T). Para el caso de los MPn, se puede observar también que los valores calculados con el método MP4 genera una disminución en la propiedad inferior al 10% en comparación con el nivel de teoría MP2.

Segunda hiperpolarizabilidad γ de los oligofosfoles

Los métodos DFT-LC han permitido corregir la sobrestimación de las propiedades ópticas originada por los DFT convencionales (19, 27), sin embargo se ha reportado que los funcionales con LC tienden aún a sobrestimar dichas propiedades, especialmente las de tipo NLO, y sobre todo a medida que la cadena π -conjugada aumenta (28). En tal sentido, la figura 2 muestra los γ_{ave} de los oligofosfoles calculados con los métodos MP2 y CAM-B3LYP para sistemas moleculares de hasta 5 anillos de fosfol. Estos resultados señalan que los γ calculados a nivel de DFT son comparables a los valores correspondientes a nivel *ab initio* MP2, e incluso hasta menores, tal como se mencionó anteriormente para la molécula de fosfol aislada. Adicionalmente, el método funcional CAM-B3LYP muestra la misma tendencia que el método *ab initio* MP2 de incrementar los valores calculados de γ_{ave} a medida que se incrementa la longitud del sistema molecular oligofosfol. Aunque no existe una regla a priori, se espera que este comportamiento pueda ser conservado o se mantenga para sistemas de oligofosfoles de mayor tamaño molecular.

Por otro lado, en la tabla 2 se observan los γ_{ave} calculados para los oligofosfoles, además de los valores obtenidos para los oligómeros constituidos por ciclopentadienos, furanos, tiofenos, pirroles e hipotéticos oligofosfoles planares (aromáticos), ya que

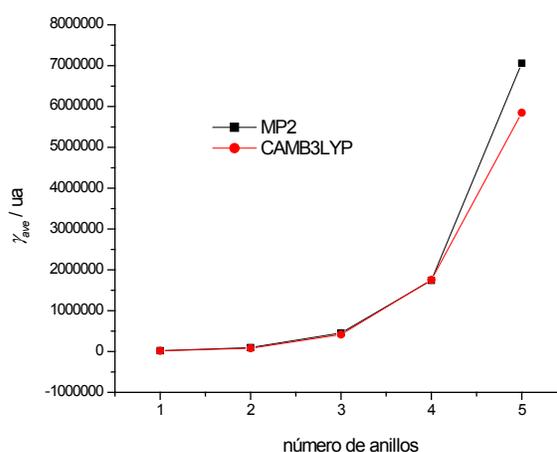


Figura 2. Segunda hiperpolarizabilidad γ_{ave} de los oligofosfoles calculada con los métodos MP2 y CAM-B3LYP empleando el conjunto base 6-31+g(d,p).

la planarización del anillo fosfol promueve incrementos importantes en las propiedades NLO (11). Tal como se puede apreciar, todos los oligómeros presentan un incremento considerable de la propiedad en función del incremento del número de anillos, siendo los oligofosfoles los que presentan mayores respuestas. Dicho comportamiento también puede ser apreciado en la figura 3.

La planarización del anillo fosfol solo presenta mayores respuestas para $n = 1$, ya que a partir de $n = 2$ las respuestas de γ disminuyen a medida que se incrementa el número de anillos. Este comportamiento pu-

Tabla 2
Segunda hiperpolarizabilidad γ_{ave} (ua) de los oligofosfoles*

| N | Ciclo pentadienos | Furanos | Tiofenos | Pirroles | Fosfoles (no planares) | Fosfoles (planares) |
|---|-------------------|---------|----------|----------|------------------------|---------------------|
| 1 | 11997 | 9632 | 13101 | 13504 | 18141 | 21721 |
| 2 | 63548 | 42095 | 52476 | 50382 | 77597 | 72152 |
| 3 | 324830 | 147500 | 238755 | 150611 | 416247 | 282837 |
| 4 | 1256855 | 422383 | 847110 | 374156 | 1755164 | 938277 |
| 5 | 4198268 | 1139171 | 2688699 | 894368 | 5847458 | 2779779 |

*Los γ_{ave} de los oligómeros restantes son incluidos a modo comparativo.

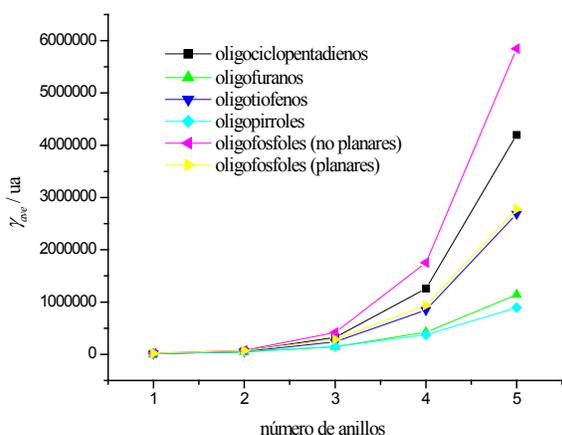


Figura 3. Segunda hiperpolarizabilidad γ_{ave} de los oligofosfoles. El resto de los oligómeros se incluyen a modo comparativo.

diera también ser explicado considerando la influencia de la aromaticidad del fosfol, tal como ha sido previamente reportado por Delaere y col. (7) para la polarizabilidad lineal α de oligómeros, señalando que para el caso de los oligofosfoles no aromáticos (no planares), la conjugación π -electrónica correspondiente al 1,3-butadieno del anillo tiende a estar más deslocalizada hacia los anillos externos, en lugar de permanecer dentro del mismo anillo, mientras que en los hipotéticos oligofosfoles planares (aromáticos) la deslocalización electrónica va estar favorecida mayormente en el interior del anillo.

Así mismo, investigaciones teóricas (6, 8) y experimentales (29, 30) han reportados las E_{gap} para polímeros de fosfol y sus homólogos, cuya tendencia E_{gap} (fosfol) < E_{gap} (ciclopentadieno) < E_{gap} (tiofeno) < E_{gap} (furanano) < E_{gap} (pirrol). Esta tendencia es inversamente proporcional a la observada para los γ , la cual es (fosfol) > (ciclopentadieno) > (tiofeno) > (furanano) \approx (pirrol). Una relación similar a la anterior se puede establecer en función de la aromaticidad de los diferentes anillos (NICS/ppm) (7), donde los oligómeros constituidos por anillos no aromáticos, tales como fosfol (-4,8) y ciclopentadieno (-5,5) presentan las mayores respuestas, mientras que en el caso de los anillos aromáticos: tio-

feno (-14,6), furano (-13,2) y pirrol (16,0) presentan menores respuestas. De hecho, cuando se consideran las propiedades de los hipotéticos oligofosfoles planares los cuales son altamente aromáticos (-18,4), se puede observar que las respuestas de γ son similares a las observadas en los oligotiofenos (figura 3). De igual forma, estas tendencias son consistentes a las reportadas por Delaere y col. (7) para las polarizabilidad lineal α .

Por otro lado, la figura 4(a) muestra los γ de los oligofosfoles en función de las E_{exc} , observándose un incremento de la propiedad a medida que disminuye la energía con el aumento de la cadena, originando que las transiciones electrónicas π - π^* sean más efectivas, promoviendo así una mayor deslocalización electrónica. De igual forma, la alternación de la longitud de enlace (BLA) es un parámetro utilizado para estimar el grado de deslocalización electrónica en oligómeros π -conjugados. El BLA se define como la diferencia de las distancias (d) carbono-carbono simple y doble alternada. Mientras más pequeño o aproximado a cero sea el valor del BLA, mayor será la deslocalización electrónica en la molécula. Similar a la E_{exc} , una disminución del BLA conduce mayores respuestas ópticas de γ , tal como se observa en la figura 4(b).

Conclusiones

La metodología DFT:CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) proporciona γ_{ave} para el monómero fosfol comparables a los obtenidos con el método más sofisticado CCSD(T), la cual puede emplearse para predecir los γ de heterociclopentadienos. A su vez, los oligofosfoles mostraron las mayores respuestas de γ_{ave} en relación a las obtenidas para sus oligómeros homólogos: (fosfol) > (ciclopentadieno) > (tiofeno) > (furanano) \approx (pirrol), dicha tendencia es inversamente proporcional a las E_{gap} reportadas. Un comportamiento similar fue observado en función de carácter aromático, tal como ha sido reportado para α (7). El incremento del número de anillos en la

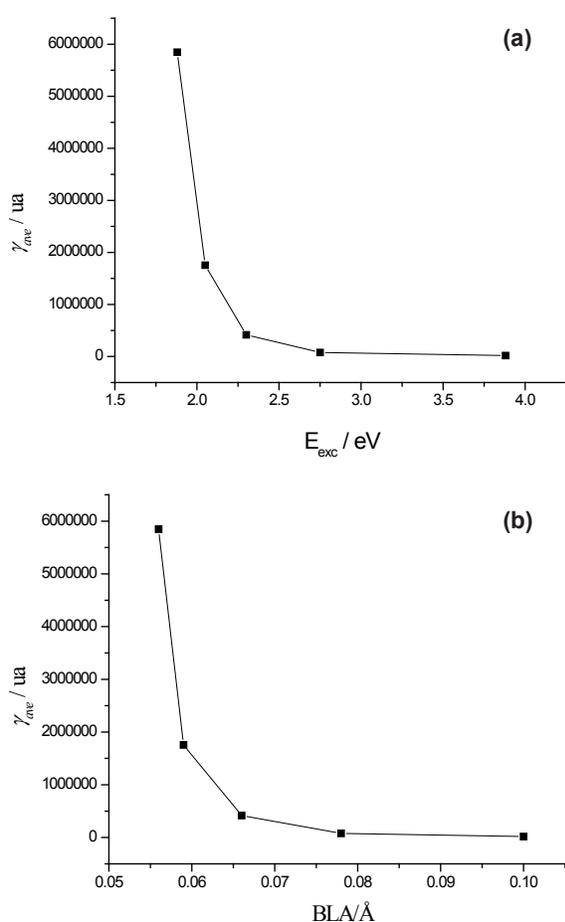


Figura 4. Segunda hiperpolarizabilidad γ_{ave} de los oligofosfoles en función de: (a) E_{exc} y (b) BLA. Los valores del BLA han sido calculados mediante la fórmula: $BLA = ((d_{C_4-C_3} - d_{C_3-C_1}) + (d_{C_1-C_5} - d_{C_3-C_1}))/2$ (31), la cual se ejemplifica con las distancias de la figura 1.

cadena produce un aumento progresivo de la propiedad, este comportamiento ha sido explicado en términos de la disminución de la E_{exc} y el BLA, lo cual hace que las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ sean más efectivas promoviendo una mayor deslocalización. Finalmente, el fosfol pudiera ser empleado como patrón de construcción para el diseño y síntesis de nuevos materiales con aplicaciones en NLO.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico (CONDES) de la Universidad del Zulia por el financiamiento otorgado a través del proyecto CC-0314-11.

Referencias bibliográficas

1. NALWA H.S., MIYATA S. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. 1 st ed. CRC Press. Boca Ratón. USA. 1997.
2. RONCALI J. *Chem Rev* 97(1): 173-206. 1997.
3. HOEBEN F.J.M., JONKHEIJM P., MEIJER E.W., SCHENNING A.P.H.J. *Chem Rev* 105(4): 1491-1546. 2005.
4. D'ANDRADE B.W., FORREST S.R. *Advan Mat* 16(18): 1585-1595. 2004.
5. VARDENY Z.V., WEI X., SKOTHEIM T.A., ELSENBAUMER R.L., REYNOLDS J.R., *Handbook of Conducting Polymers*. Dekker New York, USA. 1998.
6. SALZNER U., LAGOWSKI J.B., PICKUP P.G., POIRIER R.A. *Synthetic Met* 96(3): 177-189. 1998.
7. DELAERE D., NGUYEN M.T., VANQUICKENBORNE L.G. *Physi Chem Chem Phys* 4(9): 1522-1530. 2002.
8. MA J., LI S., JIANG Y. *Macromolecules* 35(3): 1109-1115. 2002.
9. ALBERT I.D.L., MARKS T.J., RATNER M.A. *J Amer Chem Soc* 119(28): 6575-6582. 1997.
10. HINCHLIFFE A., SOSCÚN M H.J. *J Mol Struc: Theochem* 331(1-2): 109-125. 1995.
11. ALPARONE A., REIS H., PAPADOPOULOS M.G. *J Phys Chem A* 110(17): 5909-5918. 2006.
12. GUO-CHUN Y., DONG S., ZHONG-MIN S., CHUN-SHENG Q. *Acta Chim Sinica* 63(3): 184-188. 2005.
13. KURTZ H.A., STEWART J.J.P., DIETER K.M. *J Comput Chem* 11(1): 82-87. 1990.
14. SCHMIDT M.W., BALDRIDGE K.K., BOATZ J.A., ELBERT S.T., GORDON M.S., JENSEN J.H., KOSEKI S., MATSUNAGA N., NGUYEN K.A., SU S., WINDUS T.L., DUPUIS

- M., MONTGOMERY J.A. *J Comput Chem* 14(11): 1347-1363. 1993.
15. GORDON M.S., SCHMIDT M.W. *Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later. Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years*. Elsevier. Amsterdam (Holanda). 1167-1189. 2005.
16. YANAI T., TEW D.P., HANDY N.C. *Chem Phys Lett* 393(1-3): 51-57. 2004.
17. CHAMPAGNE B., BULAT F.A., YANG W., BONNESS S., KIRTMAN B. *J Chem Phys* 125(19): 194114-194119. 2006.
18. SEKINO H., MAEDA Y., KAMIYA M., HIRAO K. *J Chem Phys* 126(1): 014107. 2007.
19. JACQUEMIN D., PERPÈTE E.A., MEDVED M., SCALMANI G., FRISCH M.J., KOBAYASHI R. *J Chem Phys* 126(1): 014107. 2007.
20. KAMADA K., UEDA M., NAGAO H., TAWA K., SUGINO T., SHMIZU Y., OHTA K. *J Phys Chem A* 104(20): 4723-4734. 2000.
21. CALDER K.E., CALVERT R.L., LUKINS P.B., RITCHIE G.L.D. *Aust J Chem* 34(9): 1835-1844. 1981.
22. GAUSSIAN 03 R.D., GAUSSIAN INC. PITTSBURG, PA, 2003.
23. URDANETA J., BERMÚDEZ Y., ARRIETA F., ROSALES M., CUBILLÁN N., HERNÁNDEZ J., CASTELLANO O., SOSCÚN H. *Theor Chem Acc* 126(1-2): 27-37. 2010.
24. URDANETA J., BERMÚDEZ Y., BRACHO R., MORENO R., SOSCÚN H. *J Comput Meth Sci Eng* 12(4): 407-421. 2012.
25. DELAERE D., NGUYEN M.T., VANQUICK-ENBORNE L.G. *J Organometal Chem* 643-644(0): 194-201. 2002.
26. SOSCÚN H., CASTELLANO O., BERMÚDEZ Y., TORO C., CUBILLÁN N., HINCHLIFFE A., PHU X.N. *Int J Quantum Chem* 106(5): 1130-1137. 2006.
27. JACQUEMIN D., PERPÈTE E.A., SCALMANI G., FRISCH M.J., KOBAYASHI R., ADAMO C. *The Journal of Chemical Physics* 126(14): 144105(144101)-144105(144112). 2007.
28. KIRTMAN B., BONNESS S., RAMIREZ-SOLIS A., CHAMPAGNE B., MATSUMOTO H., SEKINO H. *J Chem Phys* 128(11): 114108(114101)-114108(114105). 2008.
29. ZOTTI G., MARTINA S., WEGNER G., SCHLÜTER A.-D. *Advanc Mater* 4(12): 798-801. 1992.
30. HOROWITZ G., ROMDHANE S., BOUCHRIHA H., DELANNOY P., MONGE J.-L., KOUKI F., VALAT P. *Synthetic Met* 90(3): 187-192. 1997.
31. CHAMPAGNE B., SPASSOVA M. *Chem Phys Lett* 471(1-3): 111-115. 2009.