

2 ejempl



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

POLIMEROS SEMICONDUCTORES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C A

P R E S E N T A :

EURIDICE RIOJA GUERRERO



MEXICO, D. F.

DIRECTOR DE TESIS:
DRA. MARCELA REGINA BELTRAN SANCHEZ



261984 1998

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:
"Polímeros Semiconductores"

realizado por RIOJA GUERRERO EURIDICE

con número de cuenta 8929264-4 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DR. MARCELA REGINA BELTRAN SANCHEZ

Propietario

DR. ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTINEZ

Propietario

DR. MIGUEL FRANCISCO CASTRO MARTINEZ

Suplente

DR. LUIS ENRIQUE SANORES CUEVAS

Suplente

DR. ROBERTO RENE SALCEDO PINTOS

Consejo Departamental de Física

P.A.

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA FACULTAD DE CIENCIAS
Coordinador de Licenciatura. DEPARTAMENTO DE FISICA



A DIOS, por brindarme vida, salud y fortaleza para poder vencer los retos que me ha presentado, por poner en mi camino a las personas indicadas para ser feliz.

A mi amantísimo esposo JERZAÍN, por hacerme día a día tan inmensamente feliz, por haber soportado tanta soledad, por trabajar incansablemente para que nada nos falte. Gracias por su amor y apoyo incondicional.

A mi pequeño hijito(a) que está por nacer, por soportar tanta presión, tristeza, angustia, y las largas y agotadoras jornadas de trabajo a las que se vió sometido antes de venir a este mundo. Gracias pequeñín(a) por ser un motivo para llegar a la meta y permitirme terminar exitosamente.

A mi hermana MAYRA, por ser mi compañera de toda la vida.

A mis amados padres, HERLINDA Y MARIO, porque con su amor, comprensión, confianza, ejemplo y sacrificios, han guiado mi vida hacia mi plena realización como mujer, esposa y madre. Gracias por seguir juntos y unidos. Gracias por su eterna ayuda y apoyo.

A mi pequeño y amado hijito IRAM, porque aparte de iluminar mi vida, ha soportado mi ausencia para permitirme ser un buen ejemplo para él y poder brindarle lo mejor de mí. Gracias hermoso mío por tus sonrisas y cariño.

A mi abuela REYNALDA (†), por haber sido mi segunda madre, por su inmenso amor y por dedicarse a mi cuidado, los últimos años de su vida.

A todos mis queridos AMIGOS y MAESTROS, por su compañía, afecto, ayuda, paciencia y ejemplo.

INFINITAS GRACIAS A TODOS.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de nivel medio superior en la ESCUELA NACIONAL PREPARATORIA No. 3, y nivel superior en la FACULTAD DE CIENCIAS, y por poner al alcance de los estudiantes tantos recursos académicos y materiales.

Gracias al INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES por permitirme realizar mi servicio social, trabajo de tesis en sus instalaciones, y por otorgarme una beca de licenciatura.

Agradezco a la FUNDACIÓN UNAM y al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación y de Innovación Tecnológica (PAPIIT), con No. de Proyecto IN-101795, por haberme otorgado el apoyo económico para la realización de este trabajo.

Mi más sincero y profundo agradecimiento a mis queridos asesores: DRA. MARCELA BELTRÁN SÁNCHEZ por brindarme su apoyo al cederme sus recursos de trabajo, por su tiempo, dedicación, confianza y amistad, para poder cumplir con la meta fijada, y al DR. ENRIQUE SANSORES CUEVAS, por aceptarme desde que realicé mi servicio social, por haberme dado la idea, ayudado y dirigido este trabajo de tesis, y por su increíble paciencia, tolerancia y tiempo.

A mis sinodales por su pronta y valiosa respuesta con sus comentarios y sugerencias: Dr. Alipio Gustavo Calles Martínez, Dr. Miguel Francisco Castro Martínez y Dr. Roberto René Salcedo Pintos.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I POLÍMEROS	4
I.1 NOMENCLATURA DE LOS POLÍMEROS	4
I.2 TAMAÑO Y FORMA DE LOS POLÍMEROS	5
I.3 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN	6
I.4 COPOLIMERIZACIÓN	7
I.5 ESTEREOQUÍMICA DE LA POLIMERIZACIÓN	8
I.6 EL ESTADO CRISTALINO	9
I.7 EL ESTADO AMORFO	9
I.8 POLÍMEROS CONDUCTORES	10
I.8.1 ORBITALES ATÓMICOS Y MOLECULARES	10
I.8.2 POLÍMEROS CONDUCTORES INTRÍNSECOS	13
I.8.3 APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS	16
I.9 EL POLI (PARA-FENILENO VINILENO)	17
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	18
CAPÍTULO II BASES TEÓRICAS	20
II.1 MÉTODOS SEMIEMPIRICOS	21
II.2 CÁLCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS O "AB INITIO"	21
II.2.1 LA APROXIMACIÓN DE BORN-OPENHEIMER	22
II.2.2 LA FUNCIÓN DE ONDA	24
II.3 APROXIMACIÓN DE HARTREE-FOCK	26
II.3.1 LA ECUACIÓN DE HARTREE-FOCK	27
II.3.2 INTERPRETACIÓN DE LAS SOLUCIONES	28
II.3.3 TEOREMA DE KOOPMAN	29
II.3.4 EL HAMILTONIANO DE HARTREE-FOCK	29
II.3.5 H-F RESTRINGIDO DE CAPA CERRADA	31
II.3.6 LAS ECUACIONES DE ROOTHAN	31
II.3.7 FUNCIONES BASE	31
II.3.8 LA DENSIDAD DE CARGA	33
II.3.9 EXPRESIÓN PARA LA MATRIZ DE FOCK	35

II.3.10 ORTOGONALIZACIÓN DE LAS BASES	35
II.4 EL PROCEDIMIENTO DE CAMPO AUTOCONSISTENTE	37
II.5 LA ENERGÍA TOTAL	39
II.6 PSEUDOPOTENCIALES	39
II.7 MÉTODOS DE TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD	41
II.7.1 MATRICES DE DENSIDAD REDUCIDAS	42
II.7.2 TEOREMAS DE HOHENBERG Y KOHN	44
II.7.3 EL MÉTODO DE KOHN Y SHAM	45
II.7.4 ECUACIONES DE KOHN Y SHAM	48
II.8 LA APROXIMACIÓN DE DENSIDAD LOCAL PARA LA ENERGÍA DE INTERCAMBIO	52
II.9 LA APROXIMACIÓN DE GRADIENTE PARA LA ENERGÍA DE INTERCAMBIO	55
II.10 LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN	56
II.11 FUNCIONALES HÍBRIDOS	59
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
CAPÍTULO III CÓDIGOS DE CÓMPUTO	62
III.1 SIMULACIONES DE MECÁNICA MOLECULAR	63
III.2 SIMULACIONES DE MECÁNICA CUÁNTICA	63
III.3 MOPAC	65
III.4 GAUSSIAN	66
III.5 CASTEP	68
III.6 SIESTA	70
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
CAPÍTULO IV RESULTADOS	73
IV.1 RESULTADOS DE MOPAC	74
IV.2 RESULTADOS DE GAUSSIAN	75
IV.3 RESULTADOS DE CASTEP	77
IV.4 RESULTADOS DE SIESTA	78
IV.5 COMPARACIÓN ENTRE MÉTODOS	79
IV.6 COMPARACIÓN TEORÍA-EXPERIMENTO	81
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
TABLAS Y GRÁFICAS	83
CAPÍTULO V CONCLUSIONES	118

INTRODUCCIÓN

Los polímeros y materiales orgánicos han sido utilizados por muchas décadas, sin embargo el haberles encontrado propiedades relacionadas sólo anteriormente con los materiales semiconductores y metales, es un fenómeno relativamente nuevo y la principal motivación de este trabajo de tesis.

En 1997 se reportó que al colocar impurezas en el poliacetileno se originaba una conductividad relativamente alta, este hecho marcó un nuevo punto de interés para la física, la química y para la tecnología en general. En este reporte se reconoció que la clave del desarrollo de los polímeros electrónicos y materiales orgánicos consistía en alternar enlaces simples y dobles que daban como resultado una red " π -conjugada" (formada por el traslape de orbitales p), produciendo así una brecha energética relativamente pequeña que da lugar a la aparición de propiedades semiconductoras y metálicas en este nuevo tipo de polímeros.

Inicialmente estos polímeros eran inestables en el aire y no fácilmente procesables pero en la década pasada, ocurrieron grandes avances en la síntesis de nuevas formas de polímeros conductores y semiconductores.

Uno de los principales objetivos en este campo ha sido la determinación de las propiedades electrónicas y la conductividad intrínseca de estos fascinantes materiales. Esto motivado por la gran cantidad de aplicaciones que pueden tener: los polímeros semiconductores están siendo estudiados en áreas que comprenden la creación de dispositivos emisores de luz que utilizan materiales ópticos no lineales, "displays" electrónicos, sensores orgánicos, baterías, celdas solares, control de pH, resistencia a rayos electrónicos, capas anticorrosivas para materiales ferrosos, y en muchas opciones más.

El propósito de este trabajo es estudiar la estructura electrónica del poli(para- fenileno vinileno) (PPV), que es un polímero conjugado con

características semiconductoras y que ya ha sido utilizado como componente activo en la fabricación de LEDs. El PPV podría aplicarse en fotodetectores, celdas solares, transistores de efecto de campo, en las áreas de la electro y fotoluminiscencia.

El estudio del PPV resulta de gran interés por ser un sistema representativo en el campo de los polímeros conductores con estado base no-degenerado. Los polímeros con estas características electrónicas, presentan un comportamiento de transferencia de carga específico. Esta es una razón para conocer la estructura electrónica del PPV y poder explicar en medida de lo posible, el mecanismo que da origen al comportamiento semiconductor de estos materiales.

El objetivo específico del presente trabajo es estudiar las propiedades electrónicas del PPV. Para llevarlo a cabo se estudian primeramente sistemas de oligómeros de PPV con uno, dos, tres, cuatro y cinco anillos fenílicos, y finalmente un caso periódico e infinito de monómeros de PPV. El conocimiento de la geometría, longitudes de enlace, ángulos dihedrales, energías totales, orbitales moleculares, brechas energéticas, estructura de bandas, densidades de estados y densidades de carga, de los diferentes sistemas nos permitieron lograr el propósito señalado.

Los resultados se obtuvieron mediante la utilización de cuatro códigos de cómputo: MOPAC es un código que realiza cálculos semiempíricos con el método de campo autoconsistente de Hartree-Fock restringido, GAUSSIAN es un código que utiliza funcionales híbridos, CASTEP utiliza la aproximación de pseudopotenciales a nivel de LDA, y SIESTA utiliza como base combinaciones lineales de orbitales moleculares también en la aproximación LDA. A continuación se presenta a grandes rasgos el contenido de cada uno de los cinco capítulos que componen este trabajo.

En el capítulo I se describen el tamaño y forma de los polímeros, los principales procesos de polimerización, el estado cristalino y amorfo, las aplicaciones de los polímeros y las características de los polímeros semiconductores y en especial del PPV.

En el segundo capítulo se desarrollan las bases teóricas que sustentan los cálculos realizados con los diferentes códigos de cómputo, como son la teoría de Hartree-Fock y la teoría de funcionales de la densidad.

En el capítulo III se describen las características de los códigos de cómputo así como las diferentes aproximaciones consideradas.

Los resultados obtenidos se presentan en el capítulo 4, éstos comprenden, como ya se mencionó, el cálculo de energías totales, optimización geométrica, longitudes de enlace entre átomos, ángulos dihedrales, orbitales moleculares, brechas de energía, diagrama de bandas y densidad de estados. La forma en que se presentan dichos resultados es primero de acuerdo al código utilizado, posteriormente se realiza una comparación entre métodos, y finalmente se lleva a cabo una comparación teórico experimental con otros trabajos reportados. Las tablas y figuras obtenidas, se presentan al final de este capítulo.

Por último, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones a las que se llegaron a partir del análisis de resultados efectuado en el capítulo 4.

CAPÍTULO I

POLÍMEROS

La primer pregunta que surge y hay que darle respuesta es: ¿qué es un polímero?. Los polímeros pueden ser descritos como moléculas gigantes o macromoléculas que tienen miles o millones de átomos unidos formando cadenas, se puede decir que están formados por múltiples unidades estructurales más pequeñas llamadas *monómeros* [Morris]. Para que una pequeña molécula sea llamada un monómero debe contener al menos dos sitios donde puedan enlazarse a otros monómeros para así formar una cadena polimérica. El número de sitios de enlace de un monómero es conocido como *funcionalidad*, por ejemplo, si la molécula tiene dos sitios de enlace es bifuncional, si tiene tres o más, los monómeros serán polifuncionales. Cuando se tiene un solo tipo de unidad monomérica, los polímeros construidos se llaman *homopolímeros*, si tienen dos unidades monoméricas, *copolímeros*, y si contienen tres diferentes tipos de monómeros en la cadena del polímero, resulta un *terpolímero*, etc.

I.1 NOMENCLATURA DE LOS POLÍMEROS.

Para nombrar a los polímeros, el primer paso es seleccionar una *unidad constitucional de repetición* (Constitutional Repetition Unit (CRU)), la cual podrá contener una o más sub-unidades. El nombre del polímero es entonces el nombre de la CRU en paréntesis, precedido por el prefijo poli; colocando las siguientes partes del nombre en orden de importancia; el más importante a la izquierda, en orden descendente van los anillos heterocíclicos, cadenas con hetero-átomos, anillos carbocíclicos y cadenas con átomos de carbono solamente, si tal orden es posible químicamente, un ejemplo de nomenclatura es el: poli(etileno), etil significa dos carbonos, eno quiere decir que están unidos por un doble enlace, y poli, que son muchas repeticiones unidas de esta estructura.

1.2 TAMAÑO Y FORMA DE LOS POLÍMEROS.

El tamaño de un polímero se puede determinar si se conoce su peso molecular, pero si se desea saber qué forma tiene, se recurre a las proyecciones o fórmulas tridimensionales existentes, éstas se llaman de caballete o "saw horse" y de Newman (Fig.1.1). Estas conformaciones se utilizan para representar los diferentes ordenamientos atómicos que pueden existir cuando se rotan las posiciones de los átomos en torno a enlaces simples, además nos muestran las posiciones en las que los átomos se encuentran en el máximo de estabilidad (estados "trans"), y las posiciones que son menos estables (estados "cis").

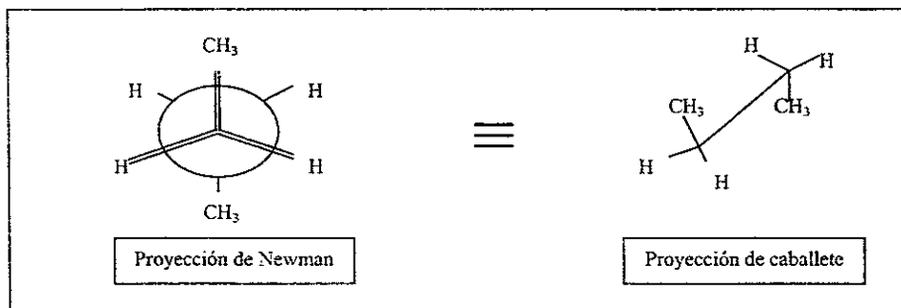


Fig. 1.1. Proyecciones o fórmulas tridimensionales de "Newman" y de "caballete"

Al cambiar las posiciones de los átomos en una molécula, se observan variaciones en la energía potencial $V(\Phi)$, un ejemplo de estos cambios se representa en la siguiente gráfica, en donde la energía potencial es una función del ángulo diedral Φ .

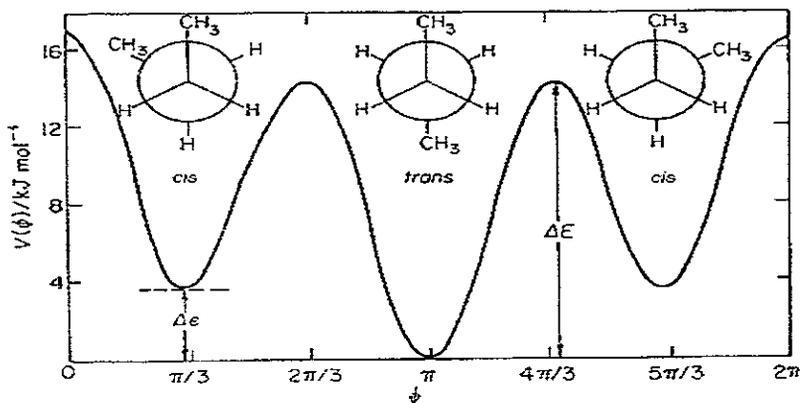


Fig. 1.2. Energía Potencial $V(\Phi)$ como función del ángulo diedral Φ .

Si observamos la (Fig.1.2), la altura de la barrera energética ΔE determina la relación del intercambio de enlace entre los estados *trans*- y *cis*-. Cuando ΔE es muy alta (cerca de 80 kJmol^{-1}), la rotación de los átomos en las moléculas se hace muy difícil, pero conforme se aumenta la temperatura, la cantidad de moléculas que poseen un exceso de energía ΔE , es cada vez mayor y la rotación de un estado a otro se hace más fácil. Cuando las cadenas de un polímero se encuentran en movimiento y rotan sobre los enlaces de carbono, cambian de formas y configuraciones. La velocidad de estas variaciones cambia con la temperatura (y de un polímero a otro) y dicta muchas de las características físicas de un polímero.

Para ejemplificar la representación de la estructura, tamaño y los estados "trans" y "cis", tomaremos como muestra el polietileno, su columna vertebral está compuesta por una cadena tetrahedral de átomos de carbono unidos o enlazados covalentemente entre sí, de tal forma que la molécula puede ser representada con la proyección de caballete como una cadena en zigzag extendida (Fig.1.3), de la siguiente forma:

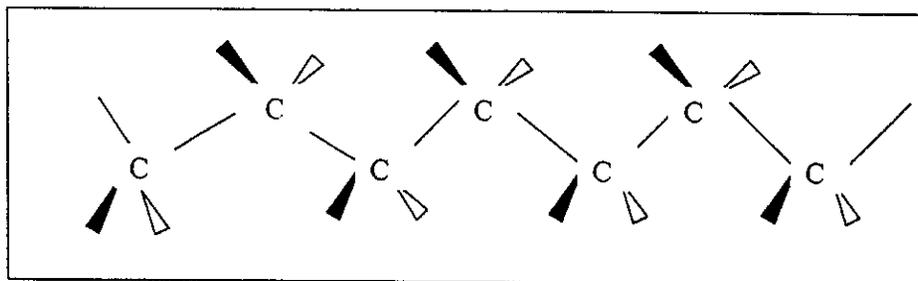


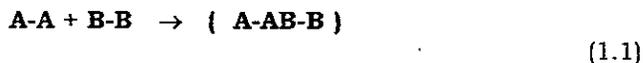
Fig.1.3. Polietileno representado con la proyección de caballete.

Para tener una idea del tamaño de una cadena, tomaremos al polietileno como ejemplo, si una de sus cadenas tiene una masa molar de $M = 1.6 \text{ g mol}^{-1}$, quiere decir que existirán en promedio alrededor de 10,000 átomos de carbono; si estando en el estado extendido de zig-zag se presume un ángulo tetrahedral de 109° constante y una longitud de enlace de 0.154 nm por par, la cadena será de aproximadamente 1260 nm de largo y 0.3 nm de diámetro.

I.3 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

La subdivisión clásica de los polímeros en dos grupos principales fue hecha alrededor de 1929 por W. H. Carothers, el cual propuso se hiciera una distinción, entre polímeros preparados por pasos por la reacción de monómeros, y aquellos formados por reacciones en cadena. Estas distinciones se conocen como:

- (a) *Polímeros por condensación.*- Formados por reacciones que envuelven la eliminación de una pequeña molécula como el agua, en cada paso. La polimerización por pasos puede llevarse a cabo de dos maneras, en la primera (1.1) intervienen dos monómeros, cada uno posee solo un tipo de grupo funcional:



En la segunda reacción de polimerización (1.2), uno de los monómeros contiene más de un tipo de grupo funcional, representado generalmente como A-B, en donde la reacción es:



- (b) *Adición de Polímeros.*- La polimerización por adición consta de los siguientes pasos para llevarse a cabo [Mc Murry]:
- ❖ INICIACIÓN.- Cuando se crea el centro activo que actúa como un vehículo de cadena.
 - ❖ PROPAGACIÓN.- Incluye el crecimiento de la cadena macromolecular por un mecanismo cinético y caracterizado por una secuencia larga de eventos idénticos, conocida como la adición repetida de un monómero de la cadena en crecimiento.
 - ❖ TERMINACIÓN.- Es cuando se requiere que la cadena deje de crecer. Para lograrlo, se neutraliza o se transfiere el centro activo.

Típicamente el polímero formado tiene la misma composición química que el monómero, ie, cada unidad en la cadena es un monómero completo y no un residuo como en la mayoría de las reacciones por pasos.

I.4 COPOLIMERIZACIÓN

En las reacciones de polimerización por adición se hace énfasis en la formación de polímeros a partir de un solo tipo de monómeros. Muy frecuentemente se encuentra que éstos homopolímeros tienen propiedades muy diferentes y se puede pensar que si se mezclan varios tipos de polímeros, se obtendrá un nuevo material con las características deseadas. Una aproximación alternativa es tratar de sintetizar cadenas que contengan más de un monómero y examinar el comportamiento del producto. Escogiendo dos (o quizá más monómeros), esto se conoce como copolimerización.

1.5 ESTEREOQUÍMICA DE LA POLIMERIZACIÓN

El comportamiento físico de un polímero se debe a su composición química, pero también a las diferencias en su microestructura. Ya que es posible ejercer control sobre la síntesis de estructuras poliméricas específicas, resulta de gran importancia describir los tipos de variaciones microestructurales o isomerismo encontrados en los polímeros.

La configuración en la microestructura de un polímero depende de la ubicación de los átomos en la cadena, es a partir de ésta que se define la tacticidad del polímero. Existen tres formas estereoquímicas o de tacticidad que son:

- (a) La conformación en la cual todos los grupos metilo están del mismo lado del esqueleto cuando éste se dibuja en forma de zigzag, se denomina *isotáctica* (Fig.1.4). Ejemplo:

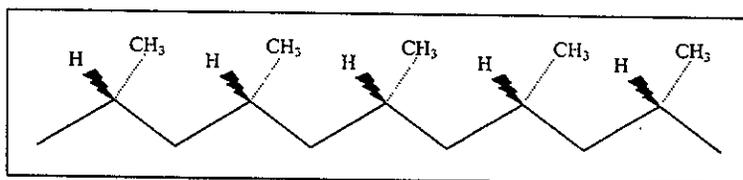


Fig.1.4. Conformación isotáctica.

- (b) Aquella en la cual los grupos metilo se alteran en forma regular en lados opuestos del esqueleto se llama *sindiotáctica* (Fig.1.5). Ejemplo:

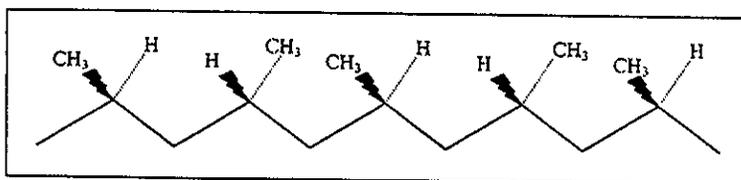


Fig.1.5. Conformación sindiotáctica.

- (c) El conformero en el que los grupos metilo están orientados al azar es llamado *atáctico* (Fig.1.6). Ejemplo:

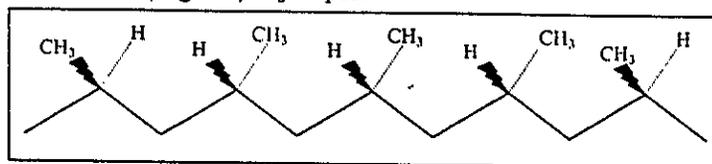


Fig.1.6. Conformación atáctica.

I.6 EL ESTADO CRISTALINO

Los polímeros se encuentran en la naturaleza en forma cristalina y amorfa, (que normalmente son regiones localizadas dentro del mismo), de tal manera que cuando son irradiados con rayos X, la dispersión produce halos difusos en la placa fotográfica para los polímeros amorfos, y cuando son cristalinos se observan anillos bien definidos. Los científicos que se encargan de estudiar a los materiales consideran la cristalinidad de un material como una característica muy importante, ya que sus propiedades: mecánicas, electrónicas, ópticas, y su densidad, suelen ser muy peculiares, y por eso resulta realmente importante examinar la cristalinidad en los polímeros.

Cuando un polímero está fundido, se encuentra en el estado de máxima entropía, con un mínimo de energía libre. La cristalización es un proceso que envuelve el arreglo ordenado de cadenas y está asociado en consecuencia con una gran entropía negativa de activación. Si se obtiene un cambio favorable en la energía libre con la cristalización, entonces la entropía tiene que ser balanceada con una gran contribución de energía negativa.

La alineación de cadenas poliméricas a distancias específicas entre ellas para formar núcleos cristalinos, es posible cuando las fuerzas intramoleculares son fuertes.

La creación de una fase ordenada tridimensional a partir de un estado desordenado es un proceso que necesita dos pasos. El primer paso en la formación de un cristal, es la formación de un núcleo estable y el ordenamiento de las cadenas en un arreglo paralelo, seguido por la estabilización de los paquetes de moléculas a formarse en estructuras ordenadas tridimensionalmente. El segundo paso es el crecimiento de la región cristalina, el tamaño de la cual está gobernada por la cantidad de cadenas que se sumen al núcleo, en donde la temperatura debe ser suficientemente baja para asegurar que el proceso de desordenamiento sea mínimo.

I.7 EL ESTADO AMORFO

En el estado amorfo la distribución de las cadenas poliméricas es completamente aleatoria, sin la imposición de ninguna estructura como la tenían los cristales poliméricos. Esto permite que existan movimientos moleculares en los polímeros amorfos por debajo de la temperatura de fusión. En consecuencia, conforme el movimiento molecular se incrementa, la muestra pasa de ser un vidrio, a un estado de apariencia de goma, hasta que finalmente se funde al pasar la temperatura de fusión del

mismo. Estos cambios estructurales son los que ocasionan variaciones en las propiedades y aplicaciones de los polímeros amorfos.

I.8 POLÍMEROS CONDUCTORES

Anteriormente los polímeros presentaban únicamente propiedades aislantes, pero en el año de 1977 [Chiang] se reportó que al impurificar los polímeros con otros materiales, se lograba modificar sus propiedades electrónicas y volverlos tanto semiconductores como conductores, este descubrimiento provocó que se les prestara atención especial a este tipo de materiales.

El poli(*para* fenileno vinileno), mejor conocido como PPV, forma parte de los polímeros con propiedades conductoras y semiconductoras, y para poder describir los mecanismos que originan este comportamiento, es necesario definir primeramente una serie de conceptos que nos ayuden a entender su comportamiento. Comenzaremos por definir qué es un orbital atómico y un orbital molecular, los diferentes tipos de enlace, las consecuencias de alternar enlaces simples y dobles en estos sistemas, los mecanismos de conducción, las aplicaciones actuales de estos nuevos materiales, y finalmente las características específicas del PPV, objeto de nuestro estudio.

I.8.1 ORBITALES ATÓMICOS Y MOLECULARES

Sabemos por el principio de incertidumbre de Heisenberg, que no se pueden conocer el momento y la posición exactas de los electrones en un átomo al mismo tiempo, es por esto que recurrimos a funciones de probabilidad. Estas funciones nos indican las regiones espaciales en las que existe mayor posibilidad de encontrar a dicho electrón. Las regiones espaciales, que no son más que la gráfica en tres dimensiones de la función de onda electrónica, se conocen como *orbitales moleculares*, los cuales se utilizan como modelos para la estructura atómica con las formas familiares *s*, *p*, y *d*, que conocemos. Las formas *s* y *p* se presentan en la (Fig. 1.7).

Los orbitales $1s$ y $2s$ son esferas. El signo de la función de onda, ψ_{1s} , es positivo(+) sobre todo el orbital $1s$. El orbital $2s$ contiene una superficie nodal, esto es, un área en donde $\psi=0$. En la parte interior del orbital $2s$, la función ψ_{2s} , es negativa.

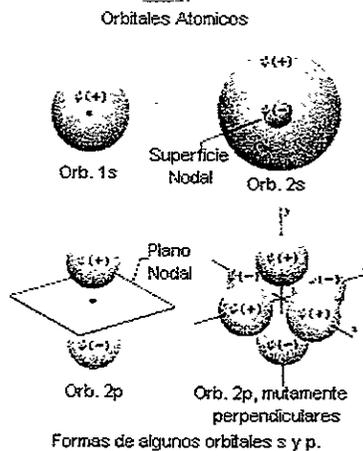


Fig.1.7. Formas para algunos orbitales s y p.

Los orbitales 2p tienen la forma de dos esferas que se tocan, el signo de la fase de la función de onda ψ_{2p} es positivo en un lóbulo, y negativo en el otro. Los dos lóbulos de un orbital 2p están separados por un plano nodal, y los tres orbitales p están arreglados en el espacio de tal forma que sus ejes son perpendiculares entre sí. El signo de los lóbulos tiene que ver con la forma en que se combinan los orbitales y cómo se forman los enlaces covalentes.

Conforme los átomos se unen para formar moléculas, los orbitales se van traslapando y se combinan para formar *orbitales moleculares*, sin embargo, el número de orbitales moleculares resultante siempre igualará el número de orbitales atómicos que se combinaron. Cuando los orbitales atómicos con la misma fase se combinan, se forma un *orbital de enlace* (ψ_{mol}), y se incrementa la posibilidad de encontrar al electrón entre los dos núcleos (Fig.1.8).

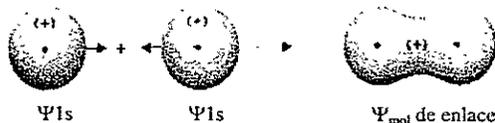


Fig.1.8. El traslape de dos orbitales atómicos 1s formando un orbital molecular de enlace.

Cuando ocurre la combinación de orbitales con fase diferente, se forma un *orbital de antienlace* (ψ^*_{mol}) con un plano nodal en el centro, lo que implica que la probabilidad de encontrar a los electrones entre los dos núcleos, es prácticamente igual a cero (Fig.1.9).

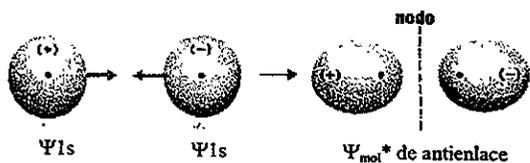


Fig.1.9. El traslape de dos orbitales atómicos 1s de diferente fase formando un orbital molecular de antienlace.

El siguiente paso es describir al átomo de carbono desde el punto de vista de la mecánica cuántica, y para eso se recurre a los modelos de *hibridación orbital*. En términos simples, esto no es más que la combinación de funciones de onda individuales de los orbitales *s* y *p*, para así obtener funciones de onda de los nuevos orbitales. De estos nuevos enlaces surge un nuevo concepto, el de enlace σ , el cual se aplica a aquellos enlaces en los que el traslape de orbitales es simétricamente circular, visto en un corte transversal con respecto al eje de enlace (Fig.1.10), y el enlace σ^* se forma con orbitales moleculares de antienlace.

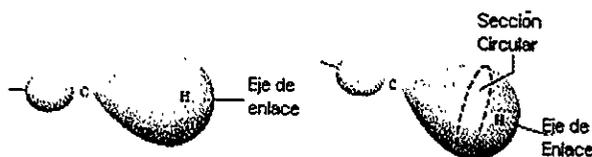


Fig.1.10. Un enlace sigma (σ)

Existe otro tipo de enlace conocido como π (Fig.1.11), y se forma por el traslape de orbitales *p* con la misma fase. Cuando el enlace se da entre orbitales de fase diferente, se obtiene un enlace π^* (Fig.1.12).

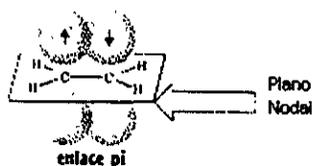


Fig.1.11. El traslape de orbitales *p* para formar un enlace pi (π).

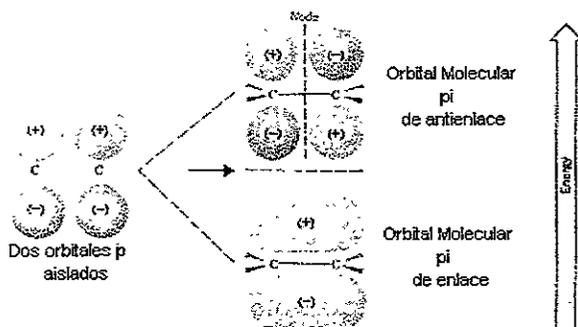


Fig. 1.12. Orbitales moleculares π de enlace y antienlace.

Los electrones del enlace π tienen energía más grande que los electrones del enlace σ . El siguiente esquema (Fig.1.13) muestra las energías relativas para los diferentes tipos de enlace [12].

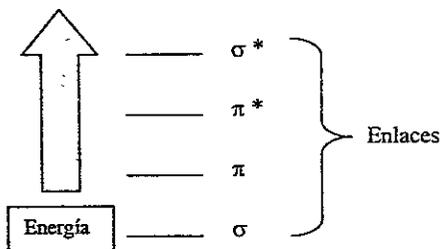


Fig. 1.13. Energías relativas de los enlaces.

I.8.2 POLÍMEROS CONDUCTORES INTRÍNSECOS

Los polímeros pueden convertirse en conductores por dos caminos diferentes, el primer camino no es nada extraño y consiste en una mezcla de un polímero no-conductor, con un material que sí es conductor; el segundo camino es impurificar a los polímeros con materiales que no son conductores, y así formar lo que se conoce como *polímeros conductores intrínsecos*.

La característica electrónica más común de los polímeros conductores intrínsecos, es el sistema π^* , el cual como ya se mencionó anteriormente, se forma por el traslape de orbitales p . En la figura (Fig.1.14) se muestran las unidades químicas de varias familias de polímeros conductores y semiconductores con sistemas π^* .

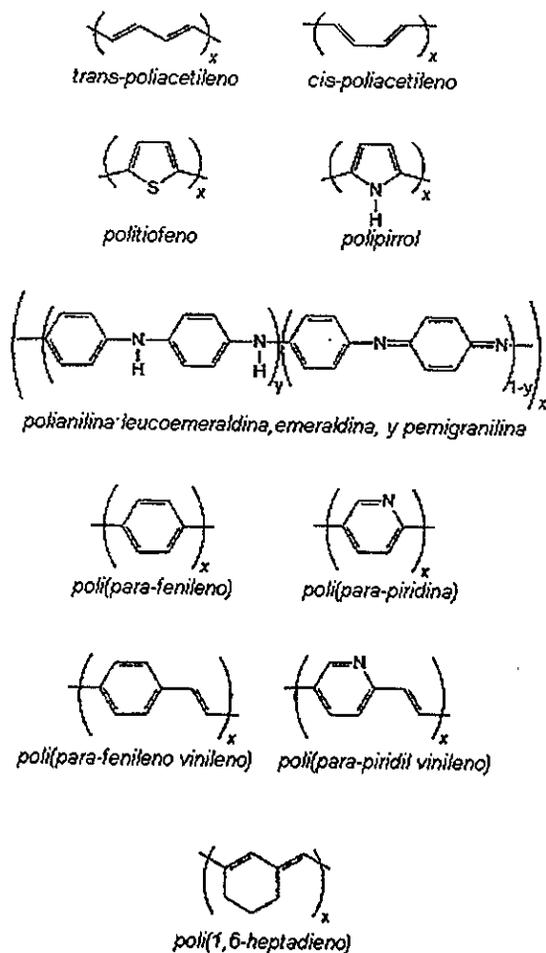


Fig. 1.14. Unidades de repetición para varios polímeros electrónicos.

El estado base electrónico para cada uno de estos polímeros es el mismo que el de un aislante, con una brecha prohibida entre los niveles de energía vacíos y llenos. Para el trans-(CH)_x , la brecha proviene de los enlaces simples y dobles alternados [25,26,27], con una contribución adicional originada por la repulsión de Coulomb [28] entre los electrones. Esta alternación de enlaces simples y dobles origina estados base degenerados. Otros polímeros como el politiofeno, la poli(*para*-piridina), el

PPV y sus derivados, tienen estados base no-degenerados, esto quiere decir que el cambio en el orden de los enlaces simples y dobles, si origina niveles de energía diferentes.

Como ya se mencionó en párrafos anteriores, las conductividades de los polímeros electrónicos se pueden cambiar por medio de su envenenamiento, éstas han pasado del intervalo de los aislantes ($< 10^{-10}$ S/cm ($10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)) a aquel de los típicos semiconductores como el silicio ($\sim 10^{-5}$ S/cm) e inclusive más grande que 10^{+4} S/cm (cerca de la conductividad de un buen metal como el cobre, 5×10^5 S/cm) [24].

Existen dos tipos de impurezas para los polímeros intrínsecamente conductores, las tipo n (donadores de electrones como el Na, K, Li y Ca), y las tipo p (receptores de electrones como el I_2 , PF_6 , BF_4 , Cl, AsF_6). El proceso de impurificación consiste en colocar los iones impurificadores intersticialmente entre las cadenas de polímeros para poder donar o aceptar cargas provenientes del esqueleto del polímero. El esqueleto del polímero y los iones impurificadores forman nuevas estructuras tridimensionales.

Las cargas positivas o negativas colocadas intersticialmente a la cadena polimérica no solo comienzan a llenar inmediatamente la rígida banda de conducción (Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)) o la banda de valencia (Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)) originando un comportamiento metálico. El fuerte apareamiento entre los electrones y fonones causan distorsión en las longitudes de enlace en la vecindad de las cargas envenenadas [27]. Para los polímeros de estados base degenerados, las cargas añadidas al esqueleto a niveles bajos de envenenamiento o por fotoexcitación son almacenadas en estados cargados de solitón y polarón [24,26,27,29,30,31]. Para sistemas no degenerados, las cargas introducidas a bajos niveles de envenenamiento o por fotoexcitación, son almacenadas como polarones o bipolarones cargados [32]. La fotoexcitación da paso también a la generación de solitones neutrales en polímeros degenerados [33,34], y a excitones neutrales en los polímeros no degenerados.

Los solitones son excitaciones no lineales que se crean o destruyen por pares, y se propagan libremente através de los enlaces estructurales. Al moverse pueden convertir de una fase a otra a los isómeros de un material. Los polarones se forman por el apareamiento de un electrón, más un fonón óptico longitudinal, y pueden ser considerados como un solitón cargado unido (vía confinamiento) a un solitón neutral. Finalmente, los bipolarones se forman por el confinamiento de un par solitón-antisolitón en un estado no-degenerado.

I.8.3 APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS

Los polímeros pueden ser utilizados en la industria jugando dos papeles, el primero es de forma "pasiva" cuando sirven como pegamentos, agentes de encapsulamiento, aislantes y materiales para la fabricación de circuitos integrados, y el segundo papel es de forma "activa", como conductores electrónicos y fotónicos, o como materiales activos en proceso ópticos no-lineales [18].

Aunque los polímeros y materiales orgánicos se han usado por muchas décadas, el haberlos encontrado con las propiedades intrínsecas de los semiconductores y metales, es un fenómeno relativamente nuevo. El reporte en 1977 del envenenamiento del poliacetileno para alcanzar una conductividad relativamente alta, abrió una nueva área para la Física, la Química y para la tecnología en general. Las aplicaciones de estos polímeros no se han hecho esperar y se incluyen en capas y mezclas para la disipación electrostática, protecciones de interferencia electromagnética (EMI), absorbedores de radiación electromagnética para la unión de plásticos, capas conductoras para aparatos de polímeros emisores de luz, y cubiertas anticorrosivas para el acero y el hierro.

Los polímeros semiconductores se están estudiando en áreas que comprenden proyectos de emisión de luz, en los cuales se utilizan materiales con procesos ópticos no lineales de segundo y tercer orden. Otras aplicaciones son despliegues electrónicos, sensores orgánicos de componentes volátiles, baterías, en la fotovoltaica, control del pH, resistencia a rayos electrónicos y capas anticorrosivas para materiales ferrosos. Lo que permite esta gran variedad de usos son los diferentes solventes y envenenadores que se utilizan para la creación de los polímeros.

La mayoría de las propiedades electrónicas y ópticas que tienen los semiconductores, se han detectado en los polímeros conductores. Los elementos poliméricos optoelectrónicos como LEDs, foto-detectores, celdas solares y transistores de efecto de campo, han demostrado este hecho.

Los polímeros conjugados procesables, pueden ser utilizados para fabricar diodos de películas delgadas con propiedades de electroluminiscencia y fotoconductividad. Este tipo de polímeros son una nueva clase de materiales semiconductores que combinan las propiedades electrónicas y ópticas de los semiconductores, y la procesabilidad de los polímeros comunes. Las propiedades semiconductoras de los polímeros conjugados se originan de los orbitales π formados en compuestos que contienen carbono tales como el poli(fenileno vinileno), politiofeno y el poli(para fenileno vinileno). Estos polímeros son rígidos y sus moléculas tienen forma de bastón debido a la deslocalización de los electrones π ,

algunos de ellos como el poli (*para* fenileno vinileno) (PPV) y el poli (*para* fenileno) (PPP), son insolubles debido a sus rígidas estructuras, y su procesabilidad es un problema fatal para su utilización en la industria. Otra propiedad única de los polímeros conjugados es la capacidad reversible de envenenamiento por medio de un proceso electroquímico. [21].

Los dispositivos hechos a partir de polímeros electroluminiscentes consisten típicamente en una o más películas delgadas de polímeros conjugados, emparedados entre dos electrodos. La luminiscencia es generada por excitones que decaen espontáneamente después de la recombinación de portadores de carga de polaridad opuesta.

A continuación se describe el poli(*para*-fenil vinileno), su estructura y principales propiedades.

I.9 EL POLI(PARA-FENIL VINILENO) (PPV)

El PPV está formado por un anillo benzénico, que por encontrarse unido a un átomo de carbón por medio de un enlace simple, se convierte en *fenilo*, el nombre de *vinileno* procede del doble enlace entre átomos de carbono unidos a una estructura, que en este caso es la del fenilo, *para* significa la posición en la que se encuentra el enlace del carbono que se une con el vinileno, y finalmente poli, porque las estructuras del fenileno vinileno se unen repitiéndose para formar un polímero [1].

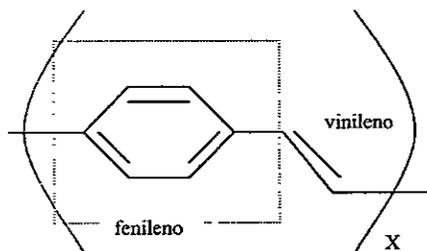


Fig.1.15. Estructura del poli(*para*-fenileno vinileno)

Como ya se había mencionado, en los últimos años ha habido un interés creciente en las propiedades de los polímeros conjugados semiconductores, ya que éstos pueden ser utilizados como componentes activos en los LED's y para dar luz en diferentes regiones del espectro visible, particularmente las películas delgadas del PPV proveen un rendimiento cuántico relativamente alto para la electro- y fotoluminiscencia en la región amarilla/verde del espectro visible [22].

La electroluminiscencia de polímeros conjugados fue reportada por primera vez por un grupo de Cambridge [26] en 1990, utilizando al PPV como una simple capa semiconductora entre electrodos metálicos. El poli(fenil vinileno) tiene una brecha entre los dos estados π y π^* de aproximadamente 2.5 eV, y produce luminiscencia en una banda por debajo de esta energía [23].

Se ha demostrado últimamente la emisión producida por medio de la estimulación a películas delgadas de PPV cuando son excitadas por pulsos ultravioleta (UV). Esta ganancia óptica se obtuvo cuando se emparejó una película de PPV entre espejos de plata, haciéndose una estructura de microcavidad, y se encontró que este tipo de muestra exhibe un comportamiento láser cuando se excita con pulsos UV con energías de aproximadamente 1 microJoule (μJ).

También se ha demostrado [15] que, para películas de polímeros conjugados preparados en sustratos de vidrio, el espectro de emisión se angosta con un incremento de la intensidad óptica cuando se utiliza excitación pulsada.

Los polímeros como el PPV y sus derivados tienen estados base no-degenerados, esto es, el intercambio de enlaces simples y dobles, da como resultado energías electrónicas de diferentes niveles de energía. Otra propiedad del PPV, es su mecanismo de conducción por medio de polarones y bipolarones por tener un estado base no-degenerado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Morris and Boyd, *Organic Chemistry*, USA, Alling and Bacon, 1974.
2. Rhodin and Ertl, *The Nature of the Surface Chemical Bond*, 1^a De., North Holland, Netherlands, 1984.
3. J.M. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2nd Edition, Blackie, USA: Chapman and Hall, New York, 1991.
4. André and Ladik, *Electronic Structure of Polymers and Molecular Crystals*, Vol. 9, Plenum Press, New York, 1977.
5. Ladd and Palmer, *Structure Determination by X-Ray Crystallography*, Plenum Press, USA, 1979, 1-37.
6. Flinn y Trojan, *Materiales de ingeniería y sus aplicaciones*, Mc Graw-Hill, USA, 1985, 305-370.
7. Mc Murry, *Química Orgánica*, Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1994.
8. Aschcroft and Mermin, *Solid State Physics*, HRW International Editions, Saunders College, Hong Kong, 1987.
9. Odian, George, *Principles of Polymerization*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, USA, 1991.

10. Benham, J.L. and Kinstle, J.F., *Chemical reactions on polymers*, American Chemical Society, USA, 1989.
11. Saegusa et al., *Frontiers of Macromolecular Science*, Blackwell Scientific Publications, Great Britain, 1989, 425.
12. T. W. Graham Solomons, *Organic Chemistry*, 5th. Ed., John Wiley & Sons, USA, 1992, p. 21-56.
13. R.H. Friend, *Physica Scripta*, **T66**, (1996) 9-15.
14. J.Grüner, F. Cacialli, I.D.W. Samuel, R.H. Friend, *Synthetic Metals*, **76**, (1996) 137-140.
15. G.J. Denton, N. Tessler, M.A. Stevens and R.H. Friend, *Adv. Mater.*, **1997**, **9**, No. 7, 545-551.
16. J.H. Burroughes et al, *Nature* **347**, **539** (1990).
17. C.K. Chiang et al, *Phys. Rev. Lett.***39**, (1977) 1098.
18. A.J. Epstein and Y. Yang, *MRS Bulletin* **22** (1997) 13,14.
19. A.J. Epstein, *MRS Bulletin* **22** (1997) 16-23.
20. A.G. MacDiarmid and W. Zheng, *MRS Bulletin* **22** (1997) 24-30.
21. Y. Yang, *MRS Bulletin* **22** (1997) 31-33.
22. W.R. Salaneck and J.L. Brédas, *MRS Bulletin* **22** (1997) 46-51.
23. R.H. Friend, G.J. Denton, J.J.M. Halls, N.T. Harrison, A.B. Holmes, A. Köhler, A. Lux, S.C. Moratti, K. Pichler, N. Tessler, K. Towns, *Synthetic Metals* **84** (1997) 463-470.
24. R.S. Kohlman, J. Joo, and A.J. Epstein, in *Physical Properties of Polymers Handbook*, J.E. Mark (AIP Press), N.Y., 1996, p.453.
25. D. Baeriswyl, D.K. Campbell, and S. Mazumdar, in *Conjugated Conducting Polymers*, H.G. Keiss (Springer-Verlag), Berlin, 1992, p.7.
26. E.M. Conwell, *IEEE Trans. Electr. Insulation* **EI-22** (1987), p.591.
27. A.J. Heeger, S.A. Kivelson, J.R. Schrieffer, and W.P. Su, *Rev.Mod. Phys.* **60**(1988),p.781-845.
28. E. Jeckelmann and D. Baeriswyl, *Synth Met.* **65**(1994), p.211; W.K. Wu and S. Kivelson, *ibid.* **33**(1986) p.8546; C. Wu, X. Sun, and K. Nasu, *Phys. Rev. Lett.* **59**(1987) p.831.
29. W.P. Su, J.R. Schrieffer, and A.J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **42**(1979) p.1698.
30. S.A. Brazovskii, *Sov. Phys. JETP* **28**(1978) p.606.
31. M.J. Rice, *Phys. Lett.* **71A**(1979) p.152.
32. D.K. Campbell and A.R. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **24**(1981) p.4859.
33. S. Kivelson and W.K. Wu, *ibid.* **34**(1986) p.5423.
34. X. Wei, B.C. Hess, Z.V. Vardeny, and F. Wudl, *Phys. Rev. Lett.* **68**(1992) p.666; K.A. Coplin, S. Jasty, S.M. Long, S. K. Manohar, Y. Min, A.G. MacDiarmid, and A.J. Epstein, *ibid.* **72**(1994) p.3206.

CAPÍTULO II

BASES TEÓRICAS

La mecánica cuántica es la herramienta teórica sobre la cual se realiza este trabajo de tesis, y nos valdremos de ésta para describir la estructura electrónica y muchas otras propiedades como por ejemplo la energía total de un sistema de muchos electrones, ya que si se puede calcular la energía total de un sistema, entonces se puede predecir cualquier propiedad física que esté relacionada con dicha energía total o bien con una diferencia de energías totales. Estos cálculos suelen realizarse por medio de técnicas de cómputo. Las técnicas de cálculo de energía total, han permitido predecir las constantes de equilibrio de redes, fonones, constantes elásticas, constantes piezoeléctricas, temperaturas y presiones de transición de fase.

Los físicos han desarrollado gran cantidad de métodos para conocer las propiedades físicas de los materiales; una primera clasificación de los diversos métodos los subdividiría en dos grandes categorías: los métodos llamados semi-empíricos y los de primeros principios. Los primeros son útiles cuando se estudian sistemas muy complejos pero muy bien caracterizados y utilizan un número de parámetros ajustados a partir de datos experimentales, de allí toman su nombre de métodos semiempíricos. Los métodos que sólo requieren la especificación de los átomos presentes (por medio de su número atómico), son referidos comúnmente como métodos *ab initio* o de primeros principios. Hace una década, los métodos *ab initio* solo eran capaces de modelar sistemas con muy pocos átomos los cuales estaban muy lejos de la realidad, pero actualmente los cálculos por medio de éstos métodos pueden contener entre decenas y miles de átomos, con lo cual es posible estudiar un gran número de problemas interesantes.

Para poder llevar a cabo esta tarea nos es necesario primeramente definir las interacciones entre las partículas que se van a tomar en cuenta en el Hamiltoniano del sistema, el cual contiene toda la información relevante, y luego se describirán brevemente los métodos y aproximaciones teóricas utilizadas para realizar cálculos de la estructura electrónica del polímero PPV que se estudió ampliamente en éste trabajo

de tesis. En el siguiente capítulo (cap. III) se darán detalles de las funciones de onda base que se utilizaron, especificaciones particulares de la teoría y de los códigos computacionales, y por último los programas utilizados para obtener el análisis electrónico.

II.1 MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS.

Estos métodos se caracterizan por el uso de parámetros obtenidos a partir de datos experimentales para simplificar la ecuación de Schrödinger. Los métodos semi-empíricos pueden ser aplicados a sistemas muy grandes. Existen una gran variedad de métodos semi-empíricos, uno de los más conocidos es el método de enlace fuerte, el modelo 1 de Austin (AM1), y la técnica del traslape diferencial medio (MNDO), los cuales pueden ser utilizados para realizar una gran variedad de tareas como las siguientes:

- ❖ Cálculo de sistemas muy grandes para los cuales son los métodos de mecánica cuántica más prácticos computacionalmente hablando.
- ❖ Como el primer paso para sistemas grandes. Por ejemplo, se hace una optimización semi-empírica en un sistema grande para obtener una estructura inicial y para posteriormente hacer una optimización subsecuente con el método de H-F o con funcionales de la densidad.
- ❖ Para sistemas moleculares de estado base en los cuales el método semi-empírico está bien parametrizado y bien calibrado.
- ❖ Para obtener información cualitativa acerca de una molécula, tal como sus orbitales moleculares, cargas atómicas, o modos normales de vibración.

Los métodos semi-empíricos tienen algunas limitaciones entre las cuales se encuentra el que solo deben ser utilizados para sistemas en donde los parámetros han sido determinados previamente. Algunos problemas en donde no actúan muy bien son el enlace de hidrógeno, estructuras de transición, y moléculas que contienen átomos para los cuales solo hay una parametrización pobre.

II.2 CÁLCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS O "AB INITIO"

Uno de los principales retos para el físico teórico, es encontrar el método más adecuado para el cálculo de las estructuras y propiedades electrónicas de átomos, moléculas, cúmulos y sólidos. En general, el cálculo de la energía implica el conocimiento de la función de onda exacta Ψ para un sistema de iones y electrones que interactúan entre sí. Como

existe un gran número de estructuras que pueden tomar las moléculas, se necesitan diversos métodos confiables y suficientemente flexibles para realizar estos cálculos.

En la mayoría de los casos, las soluciones a la ecuación de Schrödinger son muy complicadas por lo que se hace necesario realizar aproximaciones para poder así resolver dicha ecuación, la aproximación más obvia y mas utilizada en cálculos electrónicos es la aproximación llamada Born-Oppenheimer que desacopla los movimientos nucleares de los electrónicos. Y a partir de ésta surge una ecuación de Schrödinger puramente electrónica.

II.2.1. LA APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

La aproximación de Born-Oppenheimer es la primera de una serie de aproximaciones utilizadas para simplificar la solución de la ecuación de Schrödinger, se justifica desde el punto de vista físico, en la gran diferencia de masas existente entre el electrón y el núcleo. Como el núcleo se mueve muy lentamente en comparación con el electrón, la primera aproximación que se hace es descartar el movimiento nuclear y considerar que la función electrónica depende únicamente de las posiciones del núcleo y no de sus velocidades, ya que al cambiar la posición nuclear, los electrones reaccionan instantáneamente. En algunos métodos como por ejemplo en el método de los funcionales de la densidad (que será descrito más adelante) el movimiento nuclear se vuelve a considerar en una etapa posterior.

A continuación escribimos en forma general a un Hamiltoniano para un sistema que consiste de S núcleos y N electrones dado, en unidades atómicas:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^S \frac{\nabla_k^2}{m_k} - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{k < p} \frac{Z_k Z_p}{r_{kp}} + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (2.1)$$

El primer término representa la energía cinética nuclear, el segundo la energía cinética electrónica, el tercero la energía potencial atractiva entre núcleos y electrones, el cuarto la energía potencial repulsiva entre núcleos, el último término representa la energía potencial repulsiva entre electrones. Los términos m_k y Z_k describen la masa y carga eléctrica del núcleo k -ésimo, $r_{\mu k}$ la distancia de separación entre el electrón μ y el núcleo k , r_{kp} la separación entre los núcleos k y p , y por último, $r_{\mu\nu}$ la distancia existente entre los electrones ν y μ .

Es claro que si se realizaran cálculos considerando todos estos parámetros, el hamiltoniano obtenido para hacer los cálculos sería tan complejo que aún realizado en la computadora, tardaría muchísimo tiempo, es por esto que en los cálculos de primeros principios se simplifica el hamiltoniano de tal forma que se ignoran todas las interacciones magnéticas y los efectos relativistas de la masa. El hamiltoniano resultante (en unidades atómicas) para la energía electrónica en los cálculos *ab initio* en general es de la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z_{\mu}}{r_{\mu i}} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

En donde i y j son índices para los n electrones y μ es un índice para los N núcleos. El primer término es la energía cinética de cada uno de los electrones, el segundo término se refiere a la energía potencial en el campo de todos los núcleos, y el tercer término a la interacción electrostática de los electrones entre sí. Este tipo de hamiltoniano está hecho para un sistema idealizado en donde no existen momentos magnéticos, el núcleo está quieto y no hay efectos relativistas.

Ahora bien el siguiente paso a realizar es encontrar la función de onda perteneciente al sistema que se está estudiando, para lo cual es necesario resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente a este hamiltoniano, es decir:

$$\hat{H} \Psi (r, R) = E \Psi (r, R) \quad (2.3)$$

Donde E es la energía total de la molécula, r representa en forma genérica las coordenadas electrónicas y R las coordenadas nucleares. Cabe señalar que al resolver la ecuación de Schrödinger significa físicamente que la función de onda Ψ debe absorber toda la información contenida en el hamiltoniano H como, por ejemplo, el tipo y número de elementos que conforman al sistema, las clases de interacción entre tales elementos, así como su geometría.

Como queremos simplificar las ecuaciones, se puede desacoplar el movimiento electrónico del nuclear proponiendo una función de onda que sea separable en la siguiente forma:

$$\Psi (r, R) = \psi_R (r) \phi (R) \quad (2.4)$$

Donde $\psi_{\mathbf{R}}(r)$ es la función de onda electrónica que depende exclusivamente de los estados cuánticos electrónicos y de las coordenadas nucleares \mathbf{R} . La función de onda $\phi(\mathbf{R})$ describe los movimientos rotacional y vibracional de los núcleos inmersos en el potencial generado por los electrones.

Para simplificar la expresión (2.1), se puede escribir el Hamiltoniano de la siguiente forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\mathbf{R}} + \hat{h}_{\mu} + \hat{V} \quad (2.5)$$

con $T_{\mathbf{R}}$ como el operador de energía cinética de los núcleos, h_{μ} la suma de operadores mono-electrónicos de la forma:

$$\hat{h}_{\mu} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{\mu k}} \quad (2.6)$$

y V el operador de energía potencial repulsivo, nuclear y electrónico:

$$\hat{V} = \sum_{k < p}^S \frac{Z_k Z_p}{r_{kp}} + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (2.7)$$

El operador $H+V$ representa un Hamiltoniano puramente electrónico que satisface la ecuación de Schrödinger, de la siguiente forma:

$$[\hat{h}_{\mu} + \hat{V}] \psi_{\mathbf{R}}(r) = E(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(r) \quad (2.8)$$

La aproximación Born-Oppenheimer deja de ser válida cuando los núcleos se mueven a velocidades comparables a las que poseen los electrones, o bien cuando $\psi_{\mathbf{R}}(r)$ no varía lentamente con respecto a las coordenadas nucleares. Estos casos se presentan cuando se hace colisionar átomos o moléculas a velocidades relativistas, o cuando la función de onda del sistema cambia drásticamente en un cruce de superficies de potencial.

II.2.2 LA FUNCIÓN DE ONDA.

Para poder describir un sistema de N electrones, la idea fundamental es asociar una función de onda específica con cada electrón. Estas N

funciones independientes que pertenecen a las coordenadas y al espín de una sola partícula, son utilizadas en la formación de la función de onda de todo el sistema. La construcción se hace de tal manera que la función de onda total sea antisimétrica.

Resulta necesario enfatizar que se utilizarán N funciones mono-electrónicas $\Psi_j(r)$ para un sistema de N electrones, las cuales son "orbitales de espín", esto es, cada $\Psi_j(r)$ puede ser escrita como:

$$\Psi_j(r) = \alpha\psi_{j1}(r) + \beta\psi_{j2}(r) \quad (2.9)$$

Con α y β representando los espines hacia arriba y hacia abajo, respectivamente. Las funciones de posición que aparecen en (2.9), ψ_{j1} y ψ_{j2} , pueden ser diferentes, esto es, podemos permitir la posibilidad de tener funciones espaciales diferentes para espines diferentes.

Se ha notado que ciertos átomos en sus estados base son descritos muy bien cuando se les asignan dos electrones, uno con cada espín, a cada orbital molecular comenzando con el orbital molecular más bajo, y continuando así hasta que todos los electrones son asignados. Si el último electrón completa el llenado de todos los orbitales atómicos a una energía dada, se tiene un sistema atómico de *capa cerrada*. Una situación similar les pasa a las moléculas, esto es, las funciones de onda de varias moléculas en sus estados base, están muy bien representadas por funciones simples a base de determinantes, con electrones de espín apareados ocupando orbitales moleculares idénticos. Estas moléculas se dice que son sistemas de *capa cerrada*.

La forma más simple de contruir una función de onda antisimétrica para el sistema de N electrones es arreglar la función Ψ_j en un determinante de $N \times N$:

$$\Psi(1, \dots, N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1, s_1) & \dots & \Psi_N(r_1, s_1) \\ \dots & \Psi_j(r_i, s_i) & \dots \\ \Psi_1(r_N, s_N) & \dots & \Psi_N(r_N, s_N) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Este determinante es necesario para encontrar la energía $E_j = \langle \Psi_j | H | \Psi_j \rangle$ de un sistema, ya que ésta es una función, de los orbitales de espín $\Psi_j(r)$. Para poder deducir las ecuaciones de H-F se necesita minimizar E_j con respecto a los orbitales de espín, siempre y cuando los orbitales de espín permanezcan ortonormales. [15].

De aquí que la forma conveniente de antisimetrizar un producto, es usando un determinante de Slater (2.10)[30] y después, se toma la función Ψ la cual está hecha con determinantes de Slater que contienen los orbitales de espín $\Psi_j(r)$. Si se está trabajando con un átomo, entonces las $\Psi_j(r)$'s son orbitales de espín atómicos. Para una molécula, se tienen orbitales de espín moleculares, etc.

II.3 APROXIMACIÓN DE HARTREE -FOCK .

Una de las mayores preocupaciones en mecánica cuántica y estado sólido, ha sido encontrar las soluciones más exactas (dentro de lo posible) a la ecuación electrónica de Schrödinger, hasta ahora solo son conocidas las soluciones exactas a esta ecuación para el átomo de hidrógeno, y en menor exactitud para el átomo del litio y del helio, pero cuando se trata de resolver esta ecuación para los elementos con más de dos átomos, se vuelve un serio problema el conocer la función de onda que la resuelve, es por eso que la aproximación de Hartree - Fock (H-F) es el primer paso para llegar a las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un problema de muchos cuerpos [2].

La aproximación de Hartree-Fock es la más utilizada para realizar cálculos *ab initio* y obtener resultados bastante exactos en química cuántica, además permite reducir el problema polieletrónico a uno monoeléctónico. La idea del método se reduce a que la energía de interacción entre cada dos electrones, se sustituye por la interacción de cada electrón con el campo promediado de todos los electrones restantes. Los electrones se mueven independientemente entre sí en un cierto campo de potencial, y la introducción del campo autocongruente permite considerar los electrones del material como un sistema de partículas no interactuantes, de forma que se reduce así el problema de muchas partículas a uno de un solo electrón. Dentro de los cálculos que se pueden realizar con esta aproximación están los cálculos de energías totales, potenciales de ionización, geometrías de equilibrio, momentos dipolares y demás, utilizando para realizar los cálculos ciertos conjuntos de orbitales base que serán descritos con más detalle en el capítulo III.

Originalmente los cálculos de H-F se hicieron numéricamente y los orbitales resultantes fueron dados en tablas de funciones radiales para varios valores de r . En la práctica se pueden obtener resultados muy exactos con solo escoger bien unos cuantos orbitales de este tipo.

En las siguientes páginas se describirá a grandes rasgos el formalismo de la aproximación de H-F. Primeramente se describirán las eigenecuaciones de H-F y se definirán y discutirán las cantidades asociadas, como son los operadores de Coulomb, de intercambio y de

Fock. También se describirá el teorema de Koopman, el cual está asociado con las ecuaciones de H-F y constituye una interpretación de las energías orbitales de H-F como potenciales de ionización y las afinidades electrónicas. Finalmente se define el hamiltoniano de H-F de tal forma que los determinantes formados a partir de los orbitales de espín de H-F, se conviertan exactamente en eigenfunciones de ese hamiltoniano.

En la teoría de H-F existe un término que corresponde a las interacciones de Coulomb, esto tiene una simple interpretación ya que se refiere a la interacción o potencial de Coulomb entre dos electrones, y existe un término de intercambio que se produce por la naturaleza antisimétrica de un determinante simple. Las únicas partes del operador de Fock que dependen de los orbitales de espín son los términos de Coulomb e intercambio.

II.3.1 LA ECUACIÓN DE HARTREE-FOCK.

Al minimizar la expresión de la energía para un determinante de Slater simple, se obtienen las ecuaciones de H-F en su forma general de orbitales de espín, que es una ecuación de eigenvalores [2] de la siguiente forma:

$$\hat{F} \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (2.11)$$

Esta ecuación es también conocida como ecuación de H-F, las Ψ_i 's son los orbitales moleculares, ε_i son las energías, y a F es el operador de Fock que toma siguiente forma:

$$\hat{F}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\mu} \left(\frac{Z_{\mu}}{r_{\mu 1}} \right) + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \quad (2.12)$$

En donde J_j es el operador de Coulomb debido a que contiene términos correspondientes a las repulsiones de una nube de carga, y K_j es el operador de intercambio, cada uno de ellos está descrito de la siguiente manera:

$$J_j(1) = \int |\Psi_j(2)|^2 r_{12}^{-1} dr$$

este representa el potencial promedio local en r_1 debido a un electrón en Ψ_j , r_{12}^{-1} es el promedio de la interacción entre los electrones 1 y 2 sobre todo el espacio, y r se refiere a las coordenadas de espín del electrón 2.

$$K_j(1) = \int \Psi_j^*(2) \Psi_i(2) r_{12}^{-1} dr$$

se dice que es un operador *no local*, ya que no existe un potencial simple $K_j(r_1)$ definido únicamente en un punto local del espacio r_1 , éste depende del valor de Ψ_i sobre todo el espacio, y no solo de r_1 .

Se puede observar a partir de la (2.11) que los orbitales moleculares ϕ (MO's) son eigenfunciones del operador de Fock y que el operador de Fock es, en realidad, el operador hamiltoniano. El operador de Fock es una función de los MO's ϕ , lo que ocurre entonces es que se necesita F para encontrar a ϕ_i , y se necesita a ϕ_i para conocer F . Para resolver este problema se utiliza una aproximación iterativa. Se hace una suposición inicial en los MO's ϕ , los cuales son utilizados después para construir un nuevo operador de Fock, este a su vez se usa para encontrar unos nuevos MO's, y estos últimos definen un nuevo operador, etc., hasta que no se detecta un cambio significativo en cada uno de ellos. Se dice que estas soluciones son autoconsistentes, y el método es conocido como de Campo Autoconsistente (SCF).

II.3.2 INTERPRETACIÓN DE LAS SOLUCIONES A LA ECUACIONES DE H-F.

Para resolver las ecuaciones de H-F es necesario proponer un conjunto de orbitales de base y resolver un conjunto de ecuaciones matriciales. Hay ciertos aspectos de la ecuación de eigenvalores y sus soluciones que son independientes de cualquier base, y lo más adecuado es discutir acerca de ellas en este punto, para esto a continuación hablaremos de las energías orbitales y describiremos brevemente el teorema de Koopman.

Para un sistema de N -electrones, la minimización de la energía del determinante $|\Psi\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \dots \chi_N\rangle$ da como resultado una ecuación de eigenvalores $f|\chi_a\rangle = \epsilon_a |\chi_a\rangle$ para los N orbitales de espín ocupados $\{\chi_a\}$. Cada una de las soluciones $|\chi_j\rangle$ a esta ecuación, tiene una energía orbital de espín ϵ_j . Los N orbitales de espín con las energías orbitales más bajas son justamente los orbitales de espín ocupados de la función $|\Psi\rangle$, para la cual se utilizarán los índices a, b, \dots . Los orbitales de espín sobrantes con energías más altas, son *virtuales* o no-ocupados, los cuales nombramos con los índices r, s, \dots . El principal interés es el de obtener expresiones para las energías orbitales ϵ_a y ϵ_r , además de conocer el significado físico de estas energías orbitales.

La energía orbital ϵ_a representa la energía de un electrón en el orbital de espín Ψ_a , es la energía cinética y de atracción del núcleo más la interacción de Coulomb y de intercambio con cada uno de los $N-1$ electrones sobrantes en los $N-1$ orbitales de espín Ψ_b , en donde $b \neq a$. El resultado para la energía ϵ_r para la energía de un orbital de espín virtual

incluye la energía cinética y de la atracción nuclear de un electrón en Ψ_r , como se esperaba, pero incluye las interacciones de Coulomb y de intercambio para todos los N electrones del estado base de H-F, i.e., interacciones con los N electrones en los orbitales de espín. Esto es como si se hubiera añadido un electrón a la función Ψ para producir un estado electrónico de $(N+1)$ electrones y ε_r representara la energía de este electrón extra. Generalmente las energías orbitales ε_a son negativas y los potenciales de ionización son positivos. a continuación enunciamos el teorema de Koopman.

II.3.3 TEOREMA DE KOOPMAN

Dado un determinante simple de H-F de N -electrones $|\psi_0\rangle$ con energías orbitales ocupadas y virtuales ε_a y ε_r , entonces el potencial de ionización para producir un determinante simple de $(N-1)$ electrones $|\psi_a\rangle$ con espines orbitales idénticos, obtenidos por remover un electrón del orbital de espín ψ_a , y la afinidad electrónica para producir un determinante simple de $(N+1)$ electrones $|\psi_r\rangle$ con orbitales de espín idénticos, obtenidos por sumar un electrón al orbital de espín χ_r , son justamente $-\varepsilon_a$ y $-\varepsilon_r$, respectivamente. En resumen el teorema de Koopman da una forma de calcular aproximadamente el potencial de ionización y la afinidad electrónica.

II.3.4. EL HAMILTONIANO DE HARTREE-FOCK

Hasta ahora la aproximación de H-F ha sido considerada como una aproximación en la cual el Hamiltoniano es exacto pero la función de onda está aproximada como un determinante de Slater simple. A continuación se bosqueja una forma diferente, pero equivalente de la teoría de H-F, que se enfoca en el Hamiltoniano.

No hemos resuelto la ecuación electrónica exacta de Schrödinger:

$$H|\Phi_0\rangle = E_0|\Phi_0\rangle \quad (2.13)$$

pero se ha utilizado el principio variacional [Szabo, Lowe] para encontrar una aproximación $|\Psi_0\rangle$ a la función $|\Phi_0\rangle$. La pregunta que surge a continuación es: ¿Existe un Hamiltoniano aproximado, para el cual $|\Psi_0\rangle$ sea una eigenfunción exacta?, la respuesta es "sí", y ese Hamiltoniano es el siguiente:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N f(i) \quad (2.14)$$

en donde $f(i)$ es un operador de Fock para el i -ésimo electrón.

$|\Psi_0\rangle$ es una eigenfunción de un Hamiltoniano de H-F con un eigenvalor que es igual a la suma de energías orbitales ϵ_a , y cualquier determinante simple formado a partir del conjunto $\{\psi_i\}$ de eigenfunciones del operador de Fock f , es una eigenfunción de H_0 con eigenvalor igual a la suma de las energías orbitales de los espines orbitales incluidos en el determinante.

En el contexto de teoría de perturbaciones, se puede obtener un conjunto de eigenfunciones para un Hamiltoniano sin perturbar H_0 , el cual puede formar la base para una expansión de perturbaciones de la energía exacta [2]:

$$\epsilon_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + \dots \quad (2.15)$$

la energía sin perturbar de orden cero es justamente:

$$E_0^{(0)} = \sum_a \epsilon_a \quad (2.16)$$

en donde:

$$H_0 |\Psi_0\rangle = E_0^{(0)} |\Psi_0\rangle \quad (2.17)$$

si:

$$H = H_0 + V \quad (2.18)$$

entonces la perturbación V es de la forma:

$$\begin{aligned} V &= H - H_0 \\ &= \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^N f(i) \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^N v^{HF}(i) \end{aligned} \quad (2.19)$$

O bien, solo la diferencia entre la interacción exacta electrón-electrón y la suma de los potenciales de H-F Coulombianos y de intercambio. Ahora es posible evaluar la energía de H-F como:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle \\ &= \sum_a \epsilon_a + \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \end{aligned} \quad (2.20)$$

En donde $\langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle$ ha sido definida como la energía de primer orden en la expansión (2.15) para la energía exacta.

II.3.5. HARTREE-FOCK RESTRINGIDO DE CAPA CERRADA.

A lo largo de este texto se han visto las ecuaciones de H-F desde un punto de vista formal en términos de un conjunto general de orbitales de espín $\{\psi_i\}$. Ahora ya estamos en posición de considerar los cálculos de las funciones de onda de H-F, y de ser más específicos acerca de la forma de los orbitales de espín. Existen dos tipos de orbitales de espín: los restringidos, los cuales deben tener la misma función espacial para el espín α (espín hacia arriba) y β (espín hacia abajo); y los orbitales de espín sin-restricciones, que tienen diferentes funciones espaciales para α y β .

Cabe señalar que en la tesis los cálculos realizados fueron con funciones de onda de H-F restringidas y, específicamente, se consideraron solo cálculos de capa cerrada. Los estados moleculares tienen en consecuencia solo un número par N de electrones por pares de tal forma que $n=N/2$ orbitales espaciales están doblemente ocupados. En esencia esto restringe la discusión a los estados base de capa cerrada.

II.3.6 LAS ECUACIONES DE ROOTHAAN.

El cálculo de orbitales moleculares es equivalente al problema de resolver la ecuación espacial integro-diferencial (2.11). Esta se podría tratar de resolver numéricamente, más, una de las contribuciones de Roothaan fue demostrar cómo, por medio de la introducción de un conjunto de funciones base bien conocidas, la ecuación diferencial podía ser convertida a un conjunto de ecuaciones algebraicas y ser resueltas por medio de técnicas para matrices estándar.

En 1951 Roothaan [2] propuso que los orbitales de H-F se representarían como combinaciones lineales de un conjunto completo de funciones conocidas llamadas *funciones base*.

II.3.7. FUNCIONES BASE

Comencemos por representar a los orbitales moleculares (ϕ) como combinaciones lineales de orbitales atómicos. Los orbitales atómicos (AO) se encuentran localizados en el núcleo y los representamos con la letra χ , entonces los orbitales moleculares son de la forma:

$$\phi_i = \sum_j C_{ij} \chi_j \quad (2.21)$$

en donde las constantes C_{ij} se encuentran sin determinar.

Lo siguiente es introducir un conjunto de K funciones base conocidas $\{\phi_\mu(\mathbf{r})|\mu=1,2,\dots,K\}$ y expandir los orbitales moleculares desconocidos en la expansión lineal siguiente:

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (2.22)$$

Si el conjunto $\{\phi_\mu\}$ fuera completo, esto sería una expansión exacta, y se podría utilizar cualquier conjunto completo $\{\phi_\mu\}$. Desafortunadamente las bases se encuentran restringidas a ser finitas debido a razones computacionales prácticas. Es por esto que resulta de suma importancia seleccionar una base lo suficientemente expandida para que pueda representar lo más exactamente posible los orbitales moleculares $\{\Phi_i\}$, particularmente para aquellos orbitales moleculares $\{\Phi_a\}$ que están ocupados en $|\Phi_0\rangle$ y determinan el estado base de energía E_0 . Mientras el conjunto base sea más y más completo, la expansión (2.22) da una representación más exacta de los orbitales moleculares, esto es, los orbitales moleculares convergen a aquellos de la ecuación (2.11), que son las eigenfunciones verdaderas del operador de Fock.

De la ecuación (2.22), el problema de calcular los orbitales moleculares de H-F se reduce al problema de calcular el conjunto de coeficientes de expansión $C_{\mu i}$. Se puede obtener una ecuación matricial para los $C_{\mu i}$ por medio de la sustitución de la expansión (2.22) en la ecuación de H-F (2.11), utilizando el índice v , tenemos:

$$f(1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_\nu(1) = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_\nu(1) \quad (2.23)$$

Y multiplicando por $\phi_\mu^*(1)$ en la izquierda e integrando, transformamos la ecuación integro-diferencial de H-F en una ecuación matricial de la siguiente forma:

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\tau_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\tau_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \quad (2.24)$$

Ahora se necesita definir dos matrices:

1. La *matriz de traslape* \mathbf{S} tiene los siguientes elementos:

$$S_{\mu\nu} = \int d\tau_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \quad (2.25)$$

y es una matriz Hermitiana de $K \times K$, integrada por las funciones base $\{\phi_\mu\}$, asumiendo que son normalizadas y linealmente independientes, pero que

en general no son ortogonales unas a otras y entonces se traslapan con una magnitud $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$, esto quiere decir que los elementos de la diagonal en \mathbf{S} son la unidad y los de fuera de la diagonal son menores que 1.

2. La *matriz de Fock* \mathbf{F} tiene los siguientes elementos:

$$F_{\mu\nu} = \int dr_i \phi_\mu^*(\mathbf{r}_i) f(\mathbf{r}_i) \phi_\nu(\mathbf{r}_i) \quad (2.26)$$

la cual también es una matriz Hermitiana de $K \times K$, y cualquier conjunto de funciones de un electrón definen la representación matricial de este operador. La matriz de Fock \mathbf{F} es la representación del operador de Fock con un conjunto de funciones base $\{\phi_\mu\}$

Ahora utilizando estas dos definiciones de \mathbf{F} y \mathbf{S} , se puede escribir la ecuación integrada de H-F como:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad \begin{array}{l} i=1,2,\dots,K \\ \mu=1,2,\dots,K \end{array} \quad (2.27)$$

Y estas son las *ecuaciones de Roothaan*, las cuales pueden ser escritas más compactamente como la simple ecuación de matrices:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (2.28)$$

En donde \mathbf{F} es la matriz de Fock, \mathbf{C} es una matriz cuadrada de $K \times K$ de los coeficientes de expansión $C_{\mu i}$, \mathbf{S} es la matriz de traslape y ε es la matriz diagonal de las energías orbitales ε_i . En este punto el problema de determinar los orbitales moleculares de H-F $\{\psi_i\}$ y las energías orbitales ε_i , envuelve la resolución de la ecuación matricial $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon$. Para proseguir, se necesita una expresión explícita para la matriz de Fock. Es necesario entonces introducir el concepto de matriz de densidad.

II.3.8. LA DENSIDAD DE CARGA.

Si se tienen un electrón descrito por la función espacial $\psi_a(\mathbf{r})$, entonces la probabilidad de encontrar a ese electrón un elemento de volumen $d\mathbf{r}$ en un punto \mathbf{r} es $|\psi_a(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$. La función de distribución de probabilidad (densidad de carga) es $|\psi_a(\mathbf{r})|^2$. Si se tiene una molécula de capa cerrada descrita por una función de onda de un determinante simple, con cada orbital molecular ψ_a que contenga dos electrones, entonces la densidad de carga total es justamente:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 \quad (2.29)$$

de tal forma que $\rho(\mathbf{r})$ es la probabilidad de encontrar un electrón en $d\mathbf{r}$ en \mathbf{r} . La integral de esta densidad de carga es justamente el número total de electrones:

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 = 2 \sum_a^{N/2} 1 = N \quad (2.30)$$

Para un determinante simple, estas ecuaciones muestran que la densidad de carga total es solo una suma de densidades de carga para cada uno de los electrones.

Cuando se inserta la expansión de moleculares orbitales (2.22) en la expresión (2.29) para la densidad de carga, ocurre lo siguiente:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= 2 \sum_a^{N/2} \psi_a^*(\mathbf{r}) \psi_a(\mathbf{r}) \\ &= 2 \sum_a^{N/2} \sum_{\nu} C_{\nu a}^* \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \sum_{\mu} C_{\mu a} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \right] \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.31)$$

surge la necesidad de definir una *matriz de densidad* o, como algunas veces es llamada, una *matriz de densidad de carga de orden de enlace*:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (2.32)$$

Después de estas definiciones podemos indicar una manera intuitiva de cómo opera el procedimiento de Hartree-Fock. Primeramente se adivina una matriz de densidad \mathbf{P} , i.e., se adivina la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ que describe las posiciones de los electrones. El segundo paso es utilizar esta densidad de carga para calcular un potencial efectivo de un solo electrón $v^{\text{HF}}(\mathbf{r}_1)$. Después de esto se tiene un Hamiltoniano efectivo de un solo electrón (el operador de Fock), y se puede resolver una sola ecuación de Schrödinger para determinar los estados $\{\psi_i\}$ de un electrón

en un potencial efectivo. Los nuevos orbitales moleculares ψ_i pueden ser utilizados entonces para obtener una mejor aproximación de la densidad, utilizando por ejemplo la ecuación (2.29). En esta nueva densidad de carga se puede calcular un nuevo potencial de H-F y repetir el procedimiento hasta que el potencial de H-F ya no cambie. Esta es la razón por la cual las ecuaciones de H-F son llamadas comúnmente las ecuaciones del *campo autoconsistente* (SCF).

II.3.9. EXPRESIÓN PARA LA MATRIZ DE FOCK.

La matriz de Fock \mathbf{F} es la representación matricial del operador de Fock de la ecuación (2.12), en la base $\{\phi_\mu\}$, i.e.,

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \int dr_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) + \sum_a^{N/2} \int dr_1 \phi_\mu^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \phi_\nu(1) \\ &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N/2} (2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu)) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Si ahora insertamos la expansión lineal para los orbitales moleculares (2.22), en los términos de dos electrones obtendremos:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) \frac{1}{2} (\mu\lambda|\sigma\nu) \right] \\ &= H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (2.34)$$

En donde $G_{\mu\nu}$ es la parte de dos electrones de la matriz de Fock. Esta es nuestra expresión final para la matriz de Fock. Esta contiene una parte mono-electrónica H^{core} , la cual es arreglada dado el conjunto base, y una parte con dos electrones \mathbf{G} , que depende de la matriz de densidad \mathbf{P} y un conjunto de integrales de dos electrones:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int dr_1 dr_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda^*(2) \phi_\sigma(2) \quad (2.35)$$

Debido a su número tan grande, la evaluación y manipulación de estas integrales de dos electrones es la mayor dificultad en el cálculo de H-F.

II.3.10. ORTOGONALIZACIÓN DE LAS BASES.

Los conjuntos base que se utilizan en los cálculos moleculares no son conjuntos ortonormales. Las funciones base están normalizadas, pero no son ortogonales entre sí. Esto da como consecuencia la matriz de traslape en las ecuaciones de Roothaan. Para poner las ecuaciones de Roothaan en la forma usual de matrices de eigenvalores, necesitamos

considerar procedimientos para la ortogonalización de las funciones base.

Si tenemos un conjunto de funciones $\{\phi_\mu\}$ que no son ortogonales, es decir:

$$\int dr \phi_\mu^*(r) \phi_\nu(r) = S_{\mu\nu} \quad (2.36)$$

Entonces siempre será posible definir una matriz de transformación \mathbf{X} (no unitaria) de tal forma que un conjunto transformado de funciones $\{\phi'_\mu\}$ dadas por:

$$\phi'_\mu = \sum_\nu X_{\nu\mu} \phi_\nu \quad \mu=1,2,\dots,K \quad (2.37)$$

formen un conjunto ortonormal de la forma:

$$\int dr \phi'_\mu^*(r) \phi'_\nu(r) = \delta_{\mu\nu} \quad (2.38)$$

Para encontrar las propiedades de \mathbf{X} , sustituimos la transformación (2.37) en (2.38) para obtener:

$$\delta_{\mu\nu} = \sum_\lambda \sum_\sigma X_{\lambda\mu}^* S_{\lambda\sigma} X_{\sigma\nu} \quad (2.39)$$

Esta última ecuación puede ser escrita como la ecuación matricial siguiente:

$$\mathbf{X}' \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1} \quad (2.40)$$

y ésta define la relación que la matriz \mathbf{X} debe satisfacer los orbitales transformados que formarán un conjunto ortonormal. \mathbf{X} debe ser no singular, esto quiere decir, que debe tener una matriz inversa \mathbf{X}^{-1} .

Cuando nosotros trabajamos con las funciones ortonormales $\{\phi'_\mu\}$, eliminamos la matriz de traslape \mathbf{S} de las ecuaciones de Roothaan, las cuales pueden ser resueltas solo con la diagonalización de la matriz de Fock. Esto significaría de cualquier forma, tener que calcular todas las integrales de dos-electrones utilizando los nuevos orbitales o también haciendo la transformación de las integrales viejas $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ a las nuevas $(\mu'\nu'|\lambda'\sigma')$. En la práctica este procedimiento consume mucho tiempo, y se puede resolver el mismo problema en una forma más eficiente. Esta forma considera una nueva matriz de coeficientes \mathbf{C}' relacionada con la matriz de coeficientes vieja \mathbf{C} por medio de:

$$\mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C} \quad \mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}' \quad (2.41)$$

en donde damos por hecho que \mathbf{X} tiene un inverso. Sustituyendo $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$ en las ecuaciones de Roothaan obtenemos:

$$\mathbf{F} \mathbf{X} \mathbf{C}' = \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{C}' \epsilon \quad (2.42)$$

multiplicando a la izquierda por \mathbf{X}^\dagger nos da:

$$(\mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}) \mathbf{C}' = (\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X}) \mathbf{C}' \epsilon \quad (2.43)$$

y si definimos una nueva matriz \mathbf{F}' :

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X} \quad (2.44)$$

y utilizando la ecuación (2.40), entonces:

$$\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \epsilon \quad (2.46)$$

Estas son las ecuaciones de Roothaan transformadas, las cuales pueden ser resueltas para \mathbf{C}' por medio de la diagonalización de \mathbf{F}' . Dada \mathbf{C}' , entonces \mathbf{C} puede ser obtenida de la ecuación (2.41) para resolver las ecuaciones de Roothaan $\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \epsilon$ para \mathbf{C} y ϵ . Las matrices primadas intermedias son justamente la matriz de Fock y los coeficientes de expansión en la base ortogonalizada, i.e.:

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad i=1,2,\dots,K$$

$$F_{\mu\nu}' = \int dr_i \phi_{\mu}'^*(1) f(1) \phi_{\nu}'(1) \quad (2.46)$$

II.4 EL PROCEDIMIENTO DE CAMPO AUTOCONSISTENTE (SCF).

Un ejemplo de método de primeros principios es el método de campo autoconsistente (SCF) y es, por mucho, el método más utilizado para el cálculo de moléculas y átomos. Con toda la teoría de fondo que se ha desarrollado, estamos ya en la posición de describir el procedimiento de cómputo, para obtener las funciones de onda de H-F restringidas de capa cerrada para las moléculas, esto es, las funciones de onda $|\psi_0\rangle$. El procedimiento de campo autoconsistente es el siguiente:

1. Se especifica la molécula (un conjunto de coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}_A\}$, números atómicos $\{Z_A\}$, y el número de electrones N) y un conjunto base $\{\phi_\mu\}$.
2. Se calculan todas las integrales moleculares requeridas.
3. Se diagonaliza la matriz de traslape \mathbf{S} y se obtiene la matriz de transformación \mathbf{X} .
4. Se supone una densidad de matriz \mathbf{P} .
5. Se calcula la matriz \mathbf{G} que es parte del operador de Fock a partir de la matriz de densidad \mathbf{P} y de las integrales de dos electrones $(\mu\nu|\lambda\sigma)$.
6. Se suma \mathbf{G} al Hamiltoniano de capa para obtener la matriz de Fock $\mathbf{F} = \mathbf{H}^{\text{core}} + \mathbf{G}$.
7. Se calcula la matriz transformada de Fock $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}$.
8. Se diagonaliza \mathbf{F}' para obtener \mathbf{C}' y ϵ .
9. Calcular $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$.
10. Formar una nueva matriz de densidad \mathbf{P} a partir de \mathbf{C} utilizando la ecuación (mat.dens.).
11. Determinar cuando converge el procedimiento, i.e., determinar cuándo la nueva matriz de densidad del paso (10) es la misma que la matriz de densidad anterior. Si el procedimiento no ha convergido, regresar al paso (5) con la nueva matriz de densidad.
12. Si el procedimiento ha convergido, entonces utilizar la solución resultante, representada por $\mathbf{C}, \mathbf{P}, \mathbf{F}$, etc., para calcular los valores de expectación y otras cantidades de interés.

Lo que se ha hecho en el procedimiento anterior es determinar una función de onda electrónica $|\psi_0\rangle$ (y también una energía electrónica E_0) para una colección de N electrones en el campo de un conjunto de M puntos de carga. Al agregar la repulsión nuclear clásica a la energía electrónica tendremos una energía total como una función de un conjunto de coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}_A\}$. Por medio de la repetición del cálculo para diferentes coordenadas nucleares se puede explorar la superficie de energía potencial para el movimiento nuclear. Un cálculo común es encontrar el conjunto $\{\mathbf{R}_A\}$ el cual minimiza esta energía total; este es un cálculo del equilibrio geométrico de una molécula.

Una vez que se ha escogido un conjunto de coordenadas nucleares, el cálculo del determinante de funciones de onda se encuentra completamente especificado por el conjunto de funciones base $\{\phi_\mu\}$. Este es un ejemplo de un cálculo *ab initio* en el cual no se hace ninguna aproximación a las integrales. Actualmente los conjuntos base que más se utilizan son los que tienen funciones tipo Slater y tipo Gaussianas. La mayoría de los cálculos poliatómicos utilizan orbitales Gaussianos debido a la velocidad a la que se pueden evaluar las integrales.

II.5 LA ENERGÍA TOTAL.

Después de haber resuelto la ecuación (2.11) para cada uno de los electrones del átomo, ¿cómo se puede encontrar la energía total del elemento o molécula que se estudia?, si se suman las energías $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_n$ se obtendrá un resultado equivocado, ya que al resolver las ecuaciones de la forma (2.11) el potencial incluye, en forma de promedio, la energía de repulsión entre los electrones 1 y 2, 1 y 3, ... 1 y n. Para ε_2 cuando se resuelve la ec. de Schrödinger se incluyen las repulsiones entre los electrones 2 y 1, 2 y 3, ... 2 y n. Si se toma la suma $\sum \varepsilon_i$, se contaría doblemente cada repulsión electrónica dos veces, es por esto que para obtener la **energía total E** del átomo, se le debe restar el promedio de las repulsiones entre los electrones, a la suma de las energías orbitales, obteniéndose la siguiente ecuación para la energía total:

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} J_{ij} \quad (2.47)$$

y se ha usado la notación J_{ij} para las integrales de Coulomb [13].

II.6 PSEUDOPOTENCIALES

Dentro de los métodos *ab initio*, el método de pseudo-potenciales de energía-total permite realizar cálculos de sistemas con cientos de átomos, opción que se irá incrementando en al menos un factor de 10 en los próximos cinco años, el incremento en esta eficiencia se debe al crecimiento de la tecnología computacional, y aunque el costo-máquina en la realización de estos cálculos es elevado, resulta mucho más rápido modelar cuánticamente nuevos materiales, que llevar a cabo el desarrollo experimental de los mismos.

El teorema de Bloch establece que las funciones de onda electrónicas pueden expandirse utilizando un conjunto discreto de ondas planas, pero sería necesario un conjunto base de ondas planas extremadamente grande para ejecutar un cálculo con todos los electrones, y mucho tiempo de cómputo para calcular las funciones de onda electrónicas. La aproximación de pseudopotenciales permite expandir las funciones de onda electrónicas utilizando un número de ondas planas mucho menor.

La mayoría de las propiedades físicas de los sólidos son mucho más dependientes de los electrones de valencia que de los electrones de

coraza. La aproximación de pseudopotenciales explota este recurso quitando los electrones de la coraza y remplazándolos (tanto a ellos como a su fuerte potencial iónico) por un potencial más débil que actúa en un conjunto de pseudo funciones de onda, en vez de actuar en las verdaderas funciones de onda de valencia, quienes oscilan rápidamente en la región ocupada por los electrones de la coraza debido al fuerte potencial iónico en esta región. El pseudopotencial es construido de tal forma que las propiedades de dispersión para las pseudo funciones de onda son idénticas a las propiedades de dispersión de los iones y electrones de la coraza, solo que en la región de la coraza las pseudo funciones no tienen nodos radiales. Fuera de ésta región, el potencial iónico y el pseudopotencial son indistinguibles, de tal forma que las funciones de onda de valencia y las pseudo funciones son iguales, no solo en sus dependencias espaciales, sino también en sus magnitudes absolutas, y así es posible asegurar que generan densidades de carga idénticas [3].

La forma más general de un pseudopotencial es:

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm| \quad (2.48)$$

en donde $|lm\rangle$ son los armónicos esféricos y V_l es el pseudopotencial para el momento angular l . El pseudopotencial que utiliza el mismo potencial para todos los componentes del momento angular de la función de onda, es llamado *pseudopotencial local*, y depende únicamente de la distancia al núcleo. Cuando se utilizan *pseudopotenciales no locales*, con diferentes potenciales para cada componente del momento angular de la función de onda, la dispersión de la coraza iónica logra describirse de una mejor forma.

II.7 MÉTODOS DE TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.

En la mayoría de los casos, como ya se ha mencionado, las soluciones a la ecuación de Schrödinger son muy complicadas. Los métodos basados en funcionales de la densidad (DFT), provienen de los 20's, cuando se investigaba en mecánica cuántica el modelo de Thomas-Fermi-Dirac, y del trabajo fundamental de Slater en los 50's. La aproximación DFT está basada en una estrategia que modela la correlación electrónica por medio de funcionales generales de la densidad electrónica. La teoría de DFT representa un procedimiento que resuelve la ecuación de Schrödinger con mayor simplicidad que los métodos de primeros principios que recurren al uso exclusivo de la función de onda. Esta nueva técnica se puede usar para el cálculo de estructuras moleculares, así como de propiedades electrónicas de sistemas en su estado basal.

Los métodos de funcionales de la densidad deben sus orígenes modernos a la teoría desarrollada por Hohenberg y Kohn en 1964, y por Kohn y Sham en el año de 1965. Hohenberg y Kohn mostraron que la energía total, incluyendo intercambio de correlación de un gas de electrones (considerando la presencia de un potencial estático externo), es un funcional de la densidad electrónica. El valor mínimo del funcional de energía total es el estado base de energía del sistema, y la densidad que da este valor mínimo es la correspondiente al estado base de una sola partícula. Kohn y Sham (K-S) mostraron cómo es posible reemplazar el problema de muchos electrones, por un conjunto exactamente equivalente de ecuaciones autoconsistentes de un solo electrón. Aunque el teorema no da la forma de este funcional.

En los últimos años los métodos basados en DFT, han ganado popularidad debido a que han alcanzado mayor precisión que la teoría de H-F, con un modesto aumento en costo (mucho menor que las aproximaciones de Moller-Plessett de segundo orden [MP2], para sistemas moleculares de tamaño medio y grandes). Estos métodos han logrado buenos resultados gracias a la introducción de efectos de correlación electrónica.

Los métodos DFT calculan la correlación electrónica por medio de funcionales¹ generales, éstos parten la energía electrónica en varios componentes que son calculados por separado; la energía cinética, la interacción electrónica-nuclear, la repulsión de Coulomb, y un término de correlación e intercambio para la interacción electrón-electrón.

¹Un funcional es definido en matemáticas como una función de función. En DFT, los funcionales son funciones de la densidad electrónica.

A partir de aquí se expondrá cómo surge una ecuación de Schrödinger puramente electrónica que da origen a la versión práctica desarrollada por Kohn y Sham en 1965, incluyendo la aproximación de densidad local.

II.7.1. MATRICES DE DENSIDAD REDUCIDAS

Necesitamos resolver la ecuación electrónica de Schrödinger, que a continuación reescribimos una vez más:

$$[h+V]\psi_R(r)=E(r)\psi_R(r) \quad (2.49)$$

En esta sección se presentará con una nueva notación el concepto de *matriz de densidad reducida*, con el propósito de simplificar la expresión que se obtiene para la energía electrónica en esta teoría.

Este nuevo concepto nos permitirá trabajar con la densidad electrónica, ya que ésta es fundamental en la teoría de funcionales de la densidad porque nos permite encontrar la solución a la ecuación de onda electrónica, en forma relativamente directa y con poca pérdida de exactitud.

Para lograr este propósito resulta necesario considerar el hamiltoniano \hat{H}_{NV} para un sistema de N electrones sujetos a un potencial externo $V(r)$ que, en el caso molecular, resulta ser el potencial producido por los núcleos fijos.

$$\hat{H}_{NV} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu} \nabla_{\mu}^2 + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{v=1}^N V(r_v) + \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}}$$

$$V(r_v) = - \sum_k \frac{Z_k}{r_{vk}} \quad (2.50)$$

El siguiente paso es calcular el valor esperado del operador hamiltoniano, que es la energía electrónica correspondiente al sistema que está descrito por la función de onda aproximada ψ_R :

$$E(R) = \langle \psi_R | \hat{H}_{NV} | \psi_R \rangle = \int \psi_R^*(r_1, \dots, r_N) \hat{H}_{NV} \psi_R(r_1, \dots, r_N) dv_1 \dots dv_N \quad (2.51)$$

en la expresión anterior, se asume que cada r lleva implícita cuatro variables, tres espaciales y una de espín.

Ahora definiremos en forma breve y concreta, las matrices de densidad reducidas de orden m , basándonos en la función de onda del sistema ψ_R , de la siguiente forma:

$$\Gamma^{(m)}(r_1', r_2', \dots, r_m' | r_1, r_2, \dots, r_m) = \frac{N!}{(N-m)!} \int \psi_R^*(r_1', r_2', \dots, r_m', r_{m+1}, \dots, r_N) \psi_R(r_1, r_2, \dots, r_m, r_{m+1}, \dots, r_N) dv_{m+1} \dots dv_N \quad (2.52)$$

El elemento diagonal de la matriz reducida de orden m (que se obtiene al hacer $r_1'=r_1, r_2'=r_2, \dots, r_m'=r_m$) se interpreta físicamente como la probabilidad de encontrar al electrón 1 en el volumen dv_1 , centrado en el punto r_1 , y así sucesivamente hasta el electrón m -ésimo mientras los electrones restantes ocupan posiciones arbitrarias. La matriz reducida de segundo orden adopta la forma:

$$\Gamma^{(2)}(r_1', r_2' | r_1, r_2) \equiv N(N-1) \int \psi_R^*(r_1', r_2', r_3, \dots, r_N) \psi_R(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dv_3 \dots dv_N \quad (2.53)$$

y la matriz de primer orden es:

$$\begin{aligned} \Gamma^{(1)}(r_1' | r_1) &\equiv N \int \psi_R^*(r_1', r_2, \dots, r_N) \psi_R(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dv_2 dv_3 \dots dv_N \\ &= \frac{1}{(N-1)} \int \Gamma^{(2)}(r_1', r_2' | r_1, r_2) dv_2 \end{aligned} \quad (2.54)$$

Nótese que la matriz reducida de orden 1 se obtuvo a partir de la matriz de orden 2 mediante integración. En general, una matriz reducida de orden $m-1$ se puede obtener a partir de la matriz de orden m mediante una integración adicional.

La parte diagonal de la matriz reducida de primer orden denota la densidad de partículas ρ :

$$\rho(r) = \Gamma^{(1)}(r | r) \quad (2.55)$$

a su vez, la densidad $\rho(r)$ se ha normalizado de tal forma que dé como resultado el número de electrones N que participan en el sistema, esto es:

$$\int \rho(r) dv = N \quad (2.56)$$

Una vez que se han definido las matrices reducidas, se procede a expresar el valor esperado de la energía (2.51) en términos de las matrices de primer y segundo orden, pero escribiendo la matriz reducida de orden 2 en términos de la de orden 1 y elementos diagonales, de la siguiente forma:

$$E(R) = \frac{1}{2} \int \delta(r_1' - r_1) \nabla_1^2 \Gamma^{(1)}(r_1' | r_1) d v_1 + \int V(r_1) \rho(r_1) d v_1 + \frac{1}{2} \int \frac{1}{r_{12}} \Gamma^{(2)}(r_1', r_2' | r_1, r_2) d v_1 d v_2 + \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (2.57)$$

con la matriz reducida de orden 2 de la siguiente forma:

$$\Gamma^{(2)}(r_1 | r_2) = \rho(r_1) \rho(r_2) - \Gamma^{(1)}(r_1 | r_2) \Gamma^{(1)}(r_2 | r_1) \quad (2.58)$$

La importancia de que la energía adopte una forma funcional en términos de matrices reducidas, de primer orden, es que ahora dicha energía depende de tan solo dos variables (r_1 y r_2), a diferencia de utilizar la función de onda que depende de N variables (de r_1 hasta r_N), como por ejemplo en la expresión (2.51)

Finalmente, de la expresión (2.57) surge en forma natural la pregunta de si es posible simplificar, aún más, tal ecuación de manera que se pueda escribir en función del término más simple que existe en el conjunto de matrices reducidas, que es la densidad electrónica $\rho(r)$. La respuesta a esta pregunta se da en la siguiente sección.

II.7.2. TEOREMAS DE HOHENBREG Y KOHN.

De acuerdo a la sección anterior, la energía resulta ser un funcional de las matrices reducidas de orden uno y dos. Sin embargo, la energía del estado base también es un funcional de la *densidad electrónica*. A continuación se presentan los teoremas que fundamentan tal aseveración [18].

El teorema I determina una relación biunívoca entre la densidad del estado base de un sistema y el potencial externo respectivo, siempre y cuando el estado base sea *no degenerado*.

TEOREMA I

Si ψ_1 es la función de onda del estado base de un sistema con N electrones que se encuentran bajo la influencia del potencial externo V_1 , y ψ_2 es la función de onda del estado base del sistema con potencial

externo V_2 , entonces las densidades correspondientes ρ_1 y ρ_2 son diferentes.

Como consecuencia de este teorema, se puede deducir que la energía del estado base es un funcional de la densidad electrónica. Tal resultado se formaliza mediante el siguiente corolario.

COROLARIO

Dado que la energía del estado base E_0 es un funcional del potencial externo V , entonces también es un funcional de la densidad electrónica ρ del estado base, es decir:

$$E_0 = E_0(\rho) \tag{2.59}$$

TEOREMA II

La densidad del estado base de un sistema será aquella que minimice al funcional de la energía.

Nótese que este segundo teorema nos permite obtener la densidad electrónica del estado base de un sistema, minimizando el funcional de energía $E^{\text{HK}}[\rho]$.

Regresando a la ecuación (2.57), observamos que la densidad sólo aparece en forma explícita en el segundo término. No obstante, utilizando el corolario antes mencionado, resulta que toda la expresión es un funcional de la densidad. Por lo tanto tenemos que:

$$E^{\text{HK}}[\rho] = F^{\text{HK}}[\rho] + \int V(r) \rho(r) dv \tag{2.60}$$

donde F^{HK} es conocido como el funcional universal de Hohenberg-Kohn, debido a que tiene la misma forma para cualquier sistema electrónico, y no involucra al potencial externo en forma explícita.

Con la expresión (2.60) se responde a la interrogante planteada en la sección anterior sobre una expresión para la energía del estado base, exclusivamente en términos de la densidad electrónica ρ . Ello queda demostrado con los teoremas I y II, además del corolario.

II.7.3. EL MÉTODO DE KOHN Y SHAM.

De acuerdo a las sección anterior, la energía del estado base de un sistema de N electrones que se encuentran bajo la influencia de un potencial externo V (asumiendo núcleos fijos) es un funcional único de la densidad electrónica. Esto implica que tanto la energía cinética como la potencial son funcionales de ρ , es decir:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)V(\rho)dv \quad (2.61)$$

con $F[\rho]$ de la siguiente forma:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.62)$$

donde V_{ee} representa la interacción entre electrones y T la energía cinética de los mismos.

El objetivo de esta sección es expresar la energía total en términos de sus componentes, y definir la importante contribución energética de intercambio y correlación dentro del esquema DFT de acuerdo a como lo hacen Kohn y Sham [6].

Según el teorema II, la densidad exacta ρ minimiza el funcional de la energía entonces, la energía debe satisfacer la ecuación de Euler, en otras palabras:

$$\frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho} = 0 \quad (2.63)$$

$$V(r) + \frac{\partial F[\rho]}{\partial \rho(r)} = 0 \quad (2.64)$$

Debemos recordar que la densidad debe cumplir con la restricción de la ecuación (2.55) y por lo tanto debe ser incluida en la ecuación (2.63) a través de un multiplicador de Lagrange ε . Al realizar tal proceso obtenemos la llamada ecuación de Euler-Lagrange, que matemáticamente representa la condición para encontrar la densidad exacta que minimiza al funcional de la energía:

$$\varepsilon = V(r) + \frac{\partial F[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.65)$$

El método de Kohn y Sham consiste en introducir los términos de intercambio y correlación inherentes al sistema de la manera más sencilla posible. Para ello, supongamos un sistema de N electrones interactuantes donde el movimiento de una partícula afecta el movimiento de las demás. La energía cinética de este sistema, por conveniencia, la denotaremos por T . Ella está dada en la forma:

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i^N n_i \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.66)$$

donde φ_i es el orbital i -ésimo y n_i su número de ocupación con valor posible entre 0 y 1. De acuerdo con la teoría de Hohenberg y Kohn, T es un funcional de la densidad electrónica total:

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.67)$$

Como $0 \leq n_i \leq 1$ entonces existe la posibilidad de tener más de N orbitales parcialmente llenos que describen a la función de onda del sistema bajo consideración. Kohn y Sham hacen que todos los números de ocupación n_i sean iguales a 1 para N orbitales "ideales" y cero para los demás con objeto de introducir una versión electrónica ψ , la cual ahora se puede expresar como un solo determinante de Slater compuesta por los N orbitales ideales.

Para el caso especial en el que $n_i=1$, las ecuaciones (2.66) y (2.67) para T y ρ se vuelven:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.68)$$

$$\rho(r) = \sum_i^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.69)$$

Estas expresiones corresponden al mismo sistema de N electrones anteriores pero no interactuando entre sí, puesto que se restringe a los N electrones a ocupar N orbitales.

La idea clave del método de Kohn y Sham es hacer que T_s sea la componente principal de la energía cinética. Para implementar esta idea se reescribe la ecuación (2.62) en la forma:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.70)$$

donde se define el término E_{xc} como:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.71)$$

y J representa la conocida energía de interacción clásica entre electrones.

Nótese que dada la naturaleza de T y T_s , la diferencia entre ellas define una energía de correlación dinámica (cinética). Mientras que la diferencia entre V_{ee} y J define una energía de intercambio y correlación estática. Sustituyendo $F[\rho]$ dada por la expresión (2.70), la ecuación de Euler-Lagrange (2.65) se vuelve:

$$\varepsilon = V_{eff}(r) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.72)$$

donde el potencial efectivo V_{eff} de Kohn y Sham es definido por:

$$\begin{aligned} V_{eff}(r) &= V(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \\ &= V(r) + \int dv' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + V_{xc}(r) \end{aligned} \quad (2.73)$$

y el potencial de intercambio y correlación es:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.74)$$

Para resumir esta sección podemos decir que el método de Kohn y Sham permite expresar la función de onda electrónica en forma simple, representándola tan solo por un determinante de Slater compuesto por N orbitales. Otro hecho importante es la introducción de las contribuciones de intercambio y correlación, como funcionales de la densidad, dentro del hamiltoniano correspondiente al sistema, con lo cual se evita trabajar no solo con términos que consideran la correlación en forma perturbativa sino también, con funciones de onda que involucran un gran número de determinantes compuestos por orbitales parcialmente llenos. En consecuencia, es de esperarse que los cálculos involucrados al resolver la ecuación de Schrödinger se simplifiquen y se vuelvan menos costosos desde el punto de vista computacional. No obstante cabe señalar que aún se desconoce la forma explícita del funcional de intercambio y correlación y que, ahora, la función de onda así como la densidad electrónica son las variables fundamentales dentro de la nueva metodología.

II.7.4. ECUACIONES DE KOHN Y SHAM

Ya que la función de onda y la densidad electrónica juegan un papel importante dentro del método de Kohn y Sham, en esta sección se derivan las ecuaciones de estos dos investigadores en forma explícita, las cuales nos permiten encontrar los N orbitales "ideales", referidos anteriormente y que conforman tanto a la función de onda como a la densidad electrónica.

Primeramente retomamos la ecuación para la energía $E[\rho]$ dada en la ecuación (2.61) e introduciendo la expresión para $F[\rho]$ dada por (2.70), entonces se obtiene que:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V(r)\rho(r)dv \quad (2.75)$$

A continuación se desea escribir la energía de Kohn y Sham en términos de orbitales. Para ello nos valemos del hecho de que la función de onda tiene forma de determinante:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \varphi_n(r_1) & \varphi_n(r_2) & \dots & \varphi_n(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.76)$$

donde el vector r_i denota la posición del electrón i -ésimo y el subíndice n el estado cuántico del espín-orbital φ_n . El expresar la función de onda por un solo determinante de Slater, implica la posibilidad de que los N electrones puedan ocupar cualquiera de los N orbitales. Suponemos que todos los espín-orbitales son ortonormales con objeto de asegurar un conjunto base a partir del cual se puede expresar la función de onda del sistema, es decir:

$$\int \varphi_i^*(r)\varphi_j(r)dv = \delta_{ij} \quad (2.77)$$

Dada la energía de Kohn y Sham en la forma (2.75) y la función de onda (2.76), procedemos a calcular el valor esperado de la energía dado como:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.78)$$

Dicha expresión en términos de orbitales electrónicos es:

$$E = \sum_i \int \varphi_i^*(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \varphi_i(r) dv + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V(r) \rho(r) dv \quad (2.79)$$

con la densidad ρ dependiendo a su vez, de orbitales electrónicos en la forma :

$$\rho(r) = \sum_i^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.80)$$

En la ecuación (2.79), el primer término representa la energía T_s del sistema de electrones no interactuantes dada por (2.68) mientras que los funcionales J , E_{xc} y V dan lugar al potencial efectivo V_{eff} que aparece en (2.73). Las ecuaciones (2.79) y (2.80) determinan la energía del estado base en términos exclusivos de orbitales electrónicos.

Ahora bien, el principio variacional de Hohenberg y Kohn nos permite obtener la densidad electrónica del estado base siempre y cuando se minimice el funcional de la energía. Ello se puede traducir en términos de orbitales como:

$$\frac{\delta E[\varphi]}{\delta \varphi} = 0 \quad (2.81)$$

Si tomamos en cuenta la restricción de ortonormalidad de los orbitales a través de multiplicadores de Lagrange ε_{ij} , entonces se llega a la correspondiente ecuación de Euler-Lagrange para tales orbitales:

$$\frac{\delta \left[E[\varphi] + \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ij} \int \varphi_i^*(r) \varphi_j(r) dv \right]}{\delta \varphi} = 0 \quad (2.82)$$

La expresión (2.82) da el conjunto de condiciones necesarias y suficientes para encontrar los N orbitales que minimizan la energía del estado base de nuestro sistema. Al llevar a cabo las derivadas funcionales con respecto a los orbitales φ , la expresión (2.82) se convierte en:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff} \right] \varphi_i = \sum_j^N \varepsilon_{ij} \varphi_j \quad (2.83)$$

Y mediante una transformación unitaria los orbitales diagonalizan a la matriz ε_{ij} . Como resultado final, se obtienen N ecuaciones tipo Schrödinger que deben satisfacer los N orbitales electrónicos:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}} \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.84)$$

Estas ecuaciones resultan ser bastante complejas puesto que son ecuaciones integro-diferenciales y además están acopladas entre sí. El acoplamiento surge en el potencial V_{eff} al depender éste de la densidad electrónica ρ la cual, a su vez, depende de los orbitales electrónicos restantes. No obstante a la complejidad, las ecuaciones anteriores, ahora denominadas ecuaciones de Kohn y Sham, pueden resolverse por medio de una técnica iterativa. Para ello, se propone un conjunto de orbitales aproximados que se insertan en (2.84) con el objeto de establecer el potencial V_{eff} (que depende de ρ y ésta a su vez de los orbitales). Una vez resuelto el conjunto de N ecuaciones se obtiene un conjunto nuevo de orbitales mejorados que son utilizados nuevamente en (2.84) para encontrar otro conjunto aún mejor que el anterior, y así sucesivamente hasta que la diferencia entre uno y otro conjunto de orbitales sea menor a un cierto umbral o, equivalentemente, hasta alcanzar autoconsistencia entre el campo V_{eff} y los orbitales obtenidos.

Mediante este procedimiento se obtienen los N orbitales “ideales” mencionados con anterioridad conocidos bajo el nombre de orbitales de Kohn y Sham.

Finalmente hay que hacer notar dos puntos importantes. El primero, es la participación de todos los electrones en el potencial efectivo V_{eff} da lugar a un campo promedio dentro del cual se mueve el electrón bajo consideración. De ahí que la ecuación (2.84) se puede ver como una ecuación de un solo electrón (donde se promediaron los efectos de todos los demás). Como segundo punto, el potencial efectivo V_{eff} se encuentra actualmente indeterminado puesto que no se ha especificado la forma funcional del término de intercambio-correlación E_{xc} . Sin duda alguna, llegar a conocer la forma de E_{xc} es un reto formidable ya que equivaldría a resolver el problema de N-cuerpos en forma exacta. No obstante a ello, existen aproximaciones lo suficientemente aceptables que permiten aplicar el método a problemas reales. En las siguientes secciones se describen las aproximaciones más comunmente usadas en la literatura para E_{xc} .

II.8 LA APROXIMACIÓN DE DENSIDAD LOCAL PARA LA ENERGÍA DE INTERCAMBIO

El método más simple para describir la energía de correlación - intercambio de un sistema electrónico es utilizando la aproximación de densidad local (LDA), la cual es universalmente usada en los cálculos pseudopotenciales de energía total. En este tipo de aproximación, la energía de correlación e intercambio de un sistema es construida asumiendo que la energía de correlación e intercambio por cada electrón en un punto \mathbf{r} de un gas de electrones, $E_{xc}(\mathbf{r})$, es igual a la energía de correlación e intercambio por electrón en un gas de electrones homogéneo que tiene la misma densidad ρ que el gas de electrones en el punto \mathbf{r} .

Asumiendo que los términos de intercambio y correlación pueden ser separados de la siguiente forma:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (2.85)$$

en esta sección se deriva una expresión para el funcional de intercambio $E_x[\rho]$. Para ello, procedemos a representar los orbitales electrónicos en la forma más simple posible es decir, en términos de ondas planas confinadas en una región del espacio:

$$(2.86)$$

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{\exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})}{V^{1/2}}$$

donde V es el volumen de espacio dentro del cual el electrón se encuentra confinado, y \mathbf{k}_i el vector de onda asociado a tal partícula. Nuestro objetivo es llegar a una expresión de la densidad electrónica ρ en términos del momento máximo k_{\max} , $\rho = \rho(k_{\max})$ y también para el caso de la energía de intercambio $E_x = E_x(k_{\max})$. Tal proceso nos permitirá entonces, establecer una relación entre E_x y ρ a través del eslabón k_{\max} . Así se logrará obtener el funcional $E_x(k_{\max}) = E_x(k_{\max}(\rho)) = E_x[\rho]$.

Primeramente escribimos la matriz de densidad de primer orden dada en (2.54), bajo la representación de ondas planas, para llegar a determinar posteriormente la densidad electrónica ρ .

$$\Gamma^{(1)}(r_1 | r_2) = 2 \sum_i^{N/2} \varphi_i(r_1) \varphi_i^*(r_2) \quad (2.87)$$

$$\Gamma^{(1)}(r_1 | r_2) = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}_i} \exp[i\mathbf{k}_i \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)] \quad (2.88)$$

Si ahora suponemos que se tiene un gran número de electrones, podemos reemplazar la suma de (2.88) por la integral:

$$\Gamma^{(i)}(r_1|r_2) = \frac{1}{4\pi^3} \int \exp[ik \cdot (r_2 - r_1)] d^3k \quad (2.89)$$

Por comodidad trabajamos en coordenadas esféricas, y la ecuación (2.89) se convierte en:

$$\Gamma^{(i)}(r_1|r_2) = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_{\max}} k^2 dk \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp(ik \cdot r_{12}) \sin \Theta d\Theta d\phi \quad (2.90)$$

ya que el elemento diagonal de la matriz de orden uno es la densidad electrónica (ver 2.55) entonces:

$$\Gamma^{(i)}(r|r) = \rho(r) = \frac{4\pi}{4\pi^3} \int_0^{k_{\max}} k^2 dk$$

$$\rho(r) = k_{\max}^3 / (3\pi^3) \quad (2.91)$$

Con esta ecuación se ha logrado encontrar la relación $\rho \leftrightarrow k_{\max}$. A continuación se pretende encontrar la correspondiente relación para E_X a partir de (2.57 y 2.58):

$$E_X = -\frac{1}{4} \int_{r_{12}} \frac{1}{r} \Gamma^{(i)}(r_1|r_2) \Gamma^{(i)}(r_2|r_1) dv_1 dv_2 \quad (2.92)$$

Ya que E_X está descrita en términos de $\Gamma^{(i)}$, procedemos a simplificar la expresión (2.90) para $\Gamma^{(i)}$ al realizar los cambios de variable:

$$r = \frac{1}{2}(r_1 + r_2)$$

$$s = r_1 - r_2 \quad (2.93)$$

Bajo estas nuevas variables, la ecuación (2.90) se transforma a:

$$\Gamma^{(i)}(r_1|r_2) = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_{\max}} k^2 dk \int_0^\pi \exp(it \cos \Theta) \sin \Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\phi \quad (2.94)$$

Donde se hizo $t = k_{\max} r_{12}$. Realizando las integrales y considerando el resultado (2.91) se demuestra que:

$$\begin{aligned}\Gamma^{(i)}(r_1|r_2) &= 3\rho(r)(\text{sen } t - \text{cost})/t^3 \\ &= \rho_1(r, s)\end{aligned}\tag{2.95}$$

Sustituyendo la forma de la matriz reducida de primer orden en la ecuación (2.92) para E_X obtenemos que:

$$E_X = -9\pi \int \rho^2(r) \frac{1}{k^2} dv \left[\int_0^\infty [\text{sen } t - \text{cost}]^2 / t^5 dt \right]\tag{2.96}$$

Lo cual se reduce, después de realizar la integración sobre t , a:

$$E_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) dv\tag{2.97}$$

Esta última expresión representa la aproximación local al término de energía de intercambio. La característica local la debe a que en el transcurso de su derivación los orbitales fueron aproximados por ondas planas, lo cual equivale a considerar un gas de electrones no interactuantes con densidad constante ρ_0 confinado en un pequeño elemento de volumen V . Nótese que dentro de tal elemento de volumen, la densidad puntual, es decir ρ_0 , pasa a depender de la posición, $\rho_0 = \rho(r)$.

Finalmente, el potencial asociado al término de intercambio local (2.97) se puede calcular en la forma:

$$V_X(r) = \frac{\delta E_X}{\delta \rho(r)} = - \left[\frac{3}{\pi} \rho(r) \right]^{1/3}\tag{2.98}$$

Sustituyendo este potencial en las ecuaciones de Kohn y Sham (2.84) y con la ayuda de (2.73) se tiene:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dv + V_X(r) + V_C(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i\tag{2.99}$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dv - \left[\frac{3}{\pi} \rho(r) \right]^{1/3} + V_C(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i\tag{2.100}$$

De aquí en adelante nos referiremos a esta aproximación como la aproximación de densidad local (LDA).

II.9 LA APROXIMACIÓN DE GRADIENTE PARA LA ENERGÍA DE INTERCAMBIO

Cuando se calculan energías totales a nivel atómico usando la aproximación LDA, en general los resultados obtenidos subestiman en aproximadamente 10% los datos experimentales, lo cual no siempre es aceptable. De aquí que, con el objeto de ganar exactitud, se suelen introducir correcciones a la energía de intercambio E_x^{LDA} . Para ello hay que recordar que la aproximación local delimita el valor de la densidad electrónica a puntos dentro del espacio interatómico, asumiendo en general diferentes valores de la densidad en cada punto. Sin embargo, tal aproximación no nos da información sobre el comportamiento de la densidad en vecindades alrededor de dichos puntos. Por lo tanto, es de esperarse que el gradiente de la densidad tome en cuenta las inhomogeneidades de la nube electrónica no contempladas en el esquema local.

En base a lo anterior, resulta conveniente adicionar un término correctivo a la aproximación LDA que dependa del gradiente ρ . Por supuesto, dicho término deberá de tener las mismas dimensiones de energía y nos referimos a él como la corrección inhomogénea.

Para implementar lo anterior, escribimos la energía de intercambio en términos de contribuciones homogéneas (h) e inhomogéneas (i):

$$E_x = - \int \rho^{4/3} [C_h + C_i x^2] dv \quad (2.101)$$

donde C_h y C_i son constantes y x es una variable adimensional por determinar. Tal variable aparece al cuadrado con objeto de compensar la subestimación de energías de intercambio por parte del método LDA. Una primera aproximación a x es considerarla directamente proporcional a $\nabla\rho$ pero "pesada" con respecto al término $\rho^{4/3}$, esto es:

$$x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (2.102)$$

Aunque la forma de la variable x da lugar a un término correctivo sencillo, el potencial que se genera a partir de dicha contribución presenta problemas de divergencia [19]. Becke modifica la expresión (2.102) al formular su funcional para la energía de intercambio de la siguiente forma:

$$x_{\text{Becke}} = x / [1 + 6\beta \text{arcsenh}(x)]^{1/2} \quad (2.103)$$

esta expresión no solo quita la divergencia en E_x sino también, da el comportamiento asintótico correcto bajo la condición de que $C_1 = \beta$. Sustituyendo (2.103) en (2.101) se tiene que:

$$E_x = - \int \rho^{4/3} [C_h + C_1 x_{Becke}^2] dv \quad (2.104)$$

$$E_x = - \int \rho^{4/3} [C_h + \beta x^2 / [1 + 6\beta x \cdot \text{arcsen}(x)]] \quad (2.105)$$

Nótese que el parámetro C_h queda determinado por la ecuación (2.97):

$$C_h = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{4} \right)^{1/3} \quad (2.106)$$

mientras que β es determinado a partir de datos atómicos conocidos usando la técnica de mínimos cuadrados. Así:

$$\beta = 0.0042 au \quad (2.107)$$

Las energías de intercambio atómico obtenidas con la funcional de Becke muestran una desviación relativa con respecto a las energías exactas del 0.1% [Becke]. En consecuencia, la funcional de Becke resulta ser la más usada en cálculos atómicos y moleculares aún cuando existen otras funcionales, en su mayoría del tipo gradiente, pero que brindan menor exactitud. A las expresiones que recurren al uso de gradientes se les conoce como aproximaciones de gradiente generalizado.

II. 10 LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN

Para el cálculo de la energía de correlación se cuenta con varias funcionales. La mayoría de ellas se basan en la densidad $\rho(r)$ como primera aproximación, para después introducir correcciones de tipo gradiente. En otras palabras, se tiende a seguir la misma línea que para intercambio. No obstante, hay que hacer notar que el escaso conocimiento que se tiene del término de correlación, en comparación con el de intercambio, ha dado lugar a una mayor variedad de expresiones que lo representan. Entre las funcionales de correlación ampliamente usadas se encuentran la de Perdew, la de Lee-Yang-Parr y la de Wilson-Levy. Todas ellas dan en general buenas energías a pesar de que se deducen en forma diferente.

En particular, el funcional de Perdew puede utilizarse en un gas de electrones cuya densidad varíe lentamente en átomos, iones e incluso superficies metálicas [Perdew].

El funcional de Lee-Yang-Parr (LYP) [Chengteh] se basa en reescribir la expresión de correlación propuesta por Colle y Salvetti en términos exclusivos de ρ y $\nabla\rho$. Para ello se hace uso de la relación entre la matriz de densidad de orden 2 en términos de la de orden 1, ecuación (2.58), así como de la relación entre la energía cinética Hartree-Fock con la de Thomas-Fermi. La expresión última del funcional LYP para sistemas de capa cerrada, está dada como:

$$E_c = -a \int \frac{1}{1+d\rho^{1/3}} \left[\rho + b\rho^{-2/3} \left[C_F \rho^{5/3} - 2t_w + \left(\frac{t_w}{9} + \frac{\nabla^2 \rho}{18} \right) \right] \exp(-c\rho^{-1/3}) \right] dv$$

mientras que para sistemas de capa abierta se vuelve:

$$E_c = -a \int \frac{\gamma(r)}{1+d\rho^{-1/3}} \left[\begin{array}{l} \rho + 2b\rho^{-2/3} \exp(-c\rho^{-1/3}) \bullet \\ 2^{2/3} C_F \rho_\alpha^{5/3} + 2^{2/3} C_F \rho_\beta^{5/3} - \rho_\alpha + \frac{(\rho_\alpha t_w^\alpha + \rho_\beta t_w^\beta)}{9} + \\ \frac{(\rho_\alpha \nabla^2 \rho_\alpha + \rho_\beta \nabla^2 \rho_\beta)}{18} \end{array} \right] dv$$

donde:

$$t_w(r) = \frac{1}{8} \left[\frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} - \nabla^2 \rho \right]$$

$$a=0.04918 \quad b=0.132 \quad c=0.2533 \quad d=0.349$$

$$\gamma(r) = 2 \left[1 - \frac{\rho_\alpha^2(r) + \rho_\beta^2(r)}{\rho(r)} \right]$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

Una vez propuesto el término de correlación, ya sea el de Perdew, Lee-Yang-Parr o Wilson-Levy, las ecuaciones de campo autoconsistente (2.84), (2.73) y (2.74) requieren del potencial de correlación $\delta E_c/\delta\rho$ para establecer en forma explícita la ecuación a partir de la cual se encontrarán los N orbitales electrónicos correspondientes al sistema. Ya que en esta investigación solo usaremos los funcionales de Lee-Yang-Parr, entonces se dan a continuación sus potenciales de correlación para el caso de capa cerrada:

$$\frac{\delta E_c}{\delta\rho} = -a(F_1'\rho + F_1) - abC_F\rho^{5/3}\left(G_1'\rho + \frac{8G_1}{3}\right) -$$

$$ab\left[G_1'\rho|\nabla\rho|^2 + G_1'(3|\rho|^2 + 2\rho\nabla^2\rho) + 4G_1\nabla^2\rho\right]/4 -$$

$$ab\left[3G_1'\rho|\nabla\rho|^2 + G_1'(3|\nabla\rho|^2 + 6\rho\nabla^2\rho) + 4G_1\nabla^2\rho\right]/72$$

donde:

$$F_1(\rho) = \frac{1}{1+d\rho^{-1/3}}, G_1(\rho) = F_1(\rho)\rho^{-2/3}\exp(-c\rho^{-1/3})$$

y las primas sobre F_1 y G_1 denotan derivadas con respecto a la densidad ρ . En el caso de capa abierta, el funcional de Lee-Yang-Parr es:

$$\frac{\delta E_c}{\delta\rho} = -a(F_2'\rho + F_2) - 2^{2/3}abC_F\left[G_2'(\rho_\alpha^{2/3} + \rho_\beta^{2/3}) + \frac{8G_2\rho_\alpha^{2/3}}{3}\right] -$$

$$ab\left[\rho\nabla^2G_2 + 4\nabla G_2 \cdot \nabla\rho + 4G_2\nabla^2\rho + G_2'(\rho\nabla^2\rho - |\nabla\rho|^2)\right]/4 -$$

$$ab\left[3\rho_\alpha\nabla^2G_2 + 4\nabla\rho_\alpha \cdot \nabla G_2 + 4G_2\nabla^2\rho_\alpha + G_2'(3\rho_\alpha\nabla^2\rho_\alpha + 3\rho_\beta\nabla^2\rho_\beta + |\nabla\rho_\alpha|^2 + |\nabla\rho_\beta|^2)\right]/36$$

donde:

$$F_2(\rho) = \frac{\gamma(r)}{1+d\rho^{-1/3}}, G_2(\rho) = F_2(\rho)\rho^{-2/3}\exp(-c\rho^{-1/3})$$

el potencial de capa abierta se reduce al potencial de capa cerrada cuando $\rho_\alpha = \rho_\beta$.

Una vez que se tienen los términos de intercambio y correlación, las ecuaciones de Kohn y Sham quedan plenamente determinadas. Hay que hacer notar que tales términos pueden ser introducidos de dos maneras en los cálculos. La primera forma es a través de un proceso perturbativo, donde los términos anteriores (o solo el de correlación) se anulan en el proceso de solución autoconsistente para después retomarlos al evaluar la energía final del sistema. La segunda forma

consiste en considerar los términos en el proceso de obtención de la función de onda, sin llegar a despreciarlos en ningún momento. Por supuesto, la primera opción resulta ser computacionalmente más económica, sin embargo la segunda es la más apropiada.

II.11 FUNCIONALES HÍBRIDOS.

En la práctica actual, los cálculos autoconsistentes de DFT de Kohn-Sham son ejecutados de forma iterativa parecida a un cálculo de SCF. Recientemente, Becke ha formulado funcionales que incluyen una combinación de términos de intercambio con H-F y DFT, además correlación con DFT, definiendo conceptualmente E^{xc} como:

$$E_{\text{hibrido}}^{xc} = c_{HF} E_{HF}^x + c_{DFT} E_{DFT}^{xc} \quad (2.108)$$

En donde las c 's son constantes. Por ejemplo, un funcional de Becke de tres parámetros es definido por medio de la siguiente expresión:

$$E_{B3LYP}^{xc} = E_{LDA}^x + c_0 (E_{HF}^x - E_{LDA}^x) + c_x \nabla E_{B88}^x + E_{VWN3}^c + c_c (E_{LYP}^c - E_{VWN3}^c) \quad (2.109)$$

Aquí el parámetro c_0 permite utilizar cualquier mezcla de intercambio local de H-F y LDA. Además, la corrección-gradiente de Becke también está incluida, escalada por el parámetro c_x , este funcional es de gran importancia para nosotros, ya que fue la base para realizar el cálculo de estructura electrónica en el paquete de cómputo llamado Gaussian y que será descrito en el siguiente capítulo.

En el funcional B3LYP, los valores de parámetros son aquellos especificados por Becke, los cuales determinó al ajustar las energías de atomización, los potenciales de ionización, afinidades protónicas y las energías atómicas. Cabe notar que Becke utilizó el funcional de correlación de Perdew-Wang 1991 en su trabajo original, el hecho de que los mismos coeficientes trabajan bien con funcionales diferentes, refleja la justificación física que existe para utilizar la mezcla de H-F y DFT en el término de intercambio señalada por Becke.

Se pueden construir funcionales diferentes en la misma forma por medio de la variación de los componentes; por ejemplo, sustituyendo el funcional de correlación gradiente corregido de Perdew-Wang 1991 por el LYP; y ajustando los valores de los tres parámetros.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS Y HEMEROGRÁFICAS.

1. Mc Weeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2ª Ed., Great Britain, Academic Press, 1992.
2. Szabo and Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, 1ª Ed., USA, Mc Graw-Hill, 1982.
3. M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, *Reviews of Modern Physics*, 64, No. 4, (1992) 1045-1097.
4. J.B. Foresman and A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2ª Ed., Gaussian Inc., USA, 1996.
5. J.R. Chelikowsky and S.G. Louie, *Quantum Theory of Real Materials*, Kluwer Academic Publishers, USA, 1996.
6. R.G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
7. W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solid*, Dover, USA, 1989.
8. *Quantum Mechanics Workbench (CASTEP UI, Gaussian UI, MOPAC UI), Cerius² Modeling Environment, Cerius² Builders*, BIOSYM/Molecular Simulations, USA, 1995.
9. H.F. Schaefer III, *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3, Plenum Press, USA, 1977.
10. J.P. Stewart, *MOPAC Manual*, 6th Ed., Frank J. Sciler Research Laboratory, USA, 1990.
11. Ashcroft and Mermin, *Solid State Physics*, HRW International Editions, Saunders College, Hong Kong, 1987.
12. Blackmore, *Solid State Physics*, 2ª Ed., Cambridge University Press, Great Britain, 1986.
13. I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, 3ª Ed., Allyn and Bacon Inc., USA, 1983.
14. J.R. Chelikowsky and S.G. Louie, *Quantum Theory of Real Materials*, Kluwer Academic Publishers, USA, 1996.
15. J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State*, 2ª Ed., Academic Press, USA, 1991.
16. A.P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*, Oxford Science Publications, Great Britain, 1993.
17. F.L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, Mc Graw-Hill, USA, 1968.
18. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, 864 (1964).
19. F. Herman, J.P. Van Dike and I.B. Ortenburger, *Phys. Rev. Lett.* 22, 807 (1969).
20. A.D. Becke, *Phys. Rev.* A38, 3098 (1988).
21. J.P. Perdew, *Phys. Rev.* B33, 8822 (1986).
22. C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev.* B37, 785 (1988).
23. L.C. Wilson and M. Levy, *Phys. Rev.* B41, 12930 (1990).
24. A. Veillard and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 49, 2415 (1968).
25. E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 38, 2248 (1963).

- 26.A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 70, 407 (1986).
- 27.J.L. Flores Torres, Tesis de Licenciatura: Estudio sobre los efectos de 3 cuerpos en pequeños cúmulos de plata, dirigida por el Dr. Rubén Santamaría Ortiz, México, 1998.
- 28.F. Schwabl, *Quantum Mechanics*, 2ª Edición, Springer, Germany, 1995.
- 29.M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**(1992), 1045-1058.

CAPÍTULO III

CÓDIGOS DE CÓMPUTO

En la actualidad existen técnicas de mecánica cuántica para químicos y físicos que les permiten modelar átomos y moléculas para conocer sus estructuras, energías y propiedades ópticas y eléctricas por medio de simulaciones y cálculos computacionales. Aprovechando los recursos de cómputo y de simulación existentes en la actualidad, los cálculos de la estructura electrónica del PPV que se realizaron en este trabajo de tesis se llevaron a cabo utilizando el visualizador e interface gráfica **Cerius²**, y el código **SIESTA**, ambos se encuentran sustentados por los diferentes métodos de mecánica cuántica que se describieron en el capítulo anterior (cap. II).

Cerius² consta de numerosos módulos de aplicación especializados, dichos módulos cubren una amplia gama de disciplinas en el campo del modelaje molecular y química computacional como por ejemplo:

- ❖ La mecánica molecular.
- ❖ Y la mecánica cuántica.

Ambas técnicas pueden ser utilizadas para ejecutar el mismo intervalo de tareas básicas, incluyendo:

- ❖ Cálculo de la energía de las estructuras moleculares.
- ❖ Optimizaciones geométricas.
- ❖ Cálculo de las frecuencias vibracionales resultantes del movimiento interatómico dentro de la molécula.
- ❖ Cálculo de orbitales moleculares.
- ❖ Cálculo de potenciales, densidades de carga, matrices de densidad, etc.

A continuación se describen las principales disciplinas dentro del modelaje molecular.

III.1 SIMULACIONES DE MECÁNICA MOLECULAR

Este tipo de simulaciones utilizan las leyes de la física clásica para predecir las estructuras y propiedades de las moléculas. Existen muchos y muy variados métodos de mecánica molecular, y cada uno se caracteriza por un campo de fuerza que contiene:

- (a) Un conjunto de ecuaciones definiendo la variación de la energía potencial de una molécula con la localización de sus átomos componentes.
- (b) Una serie de *tipos de átomos* que definen las características de un elemento en un contexto químico particular. El tipo del átomo depende de su hibridación, carga y del tipo de los átomos con los que se encuentra unido.
- (c) Uno o más *conjuntos de parámetros* que ajustan las ecuaciones y los tipos de átomos a los datos experimentales. Los conjuntos de parámetros definen constantes de fuerzas, las cuales son valores utilizados en las ecuaciones y en los datos estructurales, como son las longitudes de enlace y ángulos.

Los métodos de mecánica molecular no consideran explícitamente los electrones en un sistema molecular. En vez de esto, sus cálculos están basados en las interacciones entre núcleos. Los efectos electrónicos se incluyen en un campo de fuerza por medio de su parametrización. Estas aproximaciones hacen a los métodos de mecánica molecular muy baratos, computacionalmente hablando, de aquí que les permita ser utilizados para sistemas muy grandes que contienen muchos miles de átomos. De cualquier forma, existen ciertas limitaciones como:

- ❖ Un campo de fuerza particular puede almacenar buenos resultados solo para un limitado número de clases de moléculas.
- ❖ El hecho de no considerar explícitamente a los electrones, significa que los métodos de mecánica molecular no pueden tratar los problemas químicos en donde predominan los efectos electrónicos.

III.2 SIMULACIONES DE MECÁNICA CUÁNTICA

Las simulaciones de mecánica cuántica son ejecutadas por diferentes códigos en **Cerius²**. La mecánica cuántica establece que la energía y otras propiedades de las moléculas pueden obtenerse por medio de la resolución de la ecuación de Schrödinger: $H\Psi = E\Psi$, como ya se había mencionado en el capítulo anterior.

Se sabe que las soluciones exactas a la ecuación de Schrödinger no existen, más los métodos de mecánica cuántica que utilizan estos códigos se caracterizan por sus aproximaciones matemáticas a estas

soluciones. Las dos clases de métodos de mecánica cuántica más utilizados en **Cerius²** son:

- (1) *Métodos Semi-Empíricos*.- Tal como el Modelo 1 de Austin (AM1) y la técnica de traslape diferencial MNDO, se encuentran implementados en códigos como MOPAC (Molecular Orbital PACKage) y Gaussian, utilizan parámetros derivados de datos experimentales para simplificar los cálculos.
- (2) *Métodos Ab initio*.- Sus cálculos están basados solamente en las leyes de la mecánica cuántica y en los valores de un número pequeño de constantes físicas como la velocidad de la luz, las masas y cargas de los electrones en el núcleo, y la constante de Planck.

Los códigos que se encuentran implementados en **Cerius²** y que se utilizaron para realizar los cálculos, ofrecen ambos métodos. Los métodos semi-empíricos y *ab initio*, los cuales difieren en el costo de cómputo y la exactitud de los resultados.

Los cálculos semi-empíricos casi no tienen costo y dan como resultado descripciones cualitativas muy razonables de los sistemas moleculares, además de predicciones cuantitativas bastante exactas de las energías y estructuras para los sistemas en donde existen buenos conjuntos de parámetros.

En contraste con los cálculos semi-empíricos, los *ab initio* dan predicciones de muy alta calidad y muy bien cuantificados para un amplio intervalo de sistemas. No están limitados a ninguna clase específica de sistema. Los primeros cálculos *ab initio* estaban limitados al tamaño de sistema que podían arreglar, pero los actuales pueden manejar cualquier tipo de átomos, incluyendo metales y pueden investigar moléculas en su estado excitado y en solución.

Resulta importante señalar que para realizar modelos químicos es necesario combinar un procedimiento teórico y un conjunto base. Cada cálculo realizado en alguno de los paquetes de cómputo utilizados, tienen especificados el modelo químico teórico deseado y el sistema molecular que será considerado y cuyos resultados, además de qué clase de cálculos, se desean realizar.

A continuación se describirán cada uno de los códigos de cómputo involucrados en el cálculo de la estructura electrónica del PPV, los cuales se encuentran sustentados por diferentes bases teóricas, que se mencionan en este capítulo, pero que ya se han descrito detalladamente en el capítulo anterior (cap. II).

III.3 MOPAC (Molecular Orbital PACKage)

Es un código de cómputo que utiliza orbitales moleculares semi-empíricos e implementa métodos de aproximación por medio de Hamiltonianos como son el AM1 y MNDO. MOPAC permite calcular energías moleculares, estados excitados, estados de transición y frecuencias vibracionales por el método de campo autoconsistente. Además de los cálculos fundamentales de funciones de onda, ofrece otro intervalo de propiedades que pueden ser calculadas dándole únicamente la función de onda; algunos ejemplos de éstos cálculos son:

- ❖ Cálculo de la geometría, cargas y dipolos.
- ❖ Cálculo de frecuencias vibracionales y modos normales.
- ❖ Cálculo de orbitales, los cuales pueden ser desplegados como mapas de superficie en 3 dimensiones o en forma de planos.
- ❖ Calcula la densidad electrónica, la cual puede ser desplegada tanto en forma tridimensional como en forma de plano.
- ❖ Calcula el potencial electrostático, que también puede ser presentado tridimensionalmente o en forma de plano.
- ❖ Análisis de cargas y población.
- ❖ Cargas del potencial electrostático derivado (ESPD).
- ❖ Análisis orbital de enlace natural (NBO).

Los parámetros fundamentales que definen las características de una corrida en MOPAC son la *tarea* que realizará el paquete (es decir, el objetivo primario del cálculo), y el *método de aproximación* que será utilizado para llevar a cabo la *tarea*.

La *tarea* define el tipo y el objetivo primario de los cálculos de MOPAC que tendrán efecto en la estructura que se analiza, algunas de las tareas disponibles son:

- a) Energía de punto simple.
- b) Optimización de geometría.
- c) Determinación de frecuencias vibracionales.
- d) Explorar superficies de potencial.

Dentro de los métodos que tiene MOPAC para hacer sus cálculos son:

- a) Método de parámetros externos.- Este método incluye los hamiltonianos de los métodos AM1, PM3 Y MNDO, los cuales son autoconsistentes. En el método de parámetros externos se tienen dos opciones más en donde se selecciona el tipo particular del cálculo de Hartree - Fock, el cual puede ser de diferentes tipos:
 - ❖ Cálculo de Hartree - Fock restringido (RHF), para casos de capa cerrada.

- ❖ Cálculo de Hartree - Fock sin restricciones (UHF), para casos de capa abierta.
 - ❖ Selección de orbitales moleculares ocupados (i.e., se deben especificar el número de electrones y el número de orbitales que se ocuparán).
- b) Método de Interacción de Configuración (CI) .
- c) Método General de Interacción de Configuración- Este método cuenta con dos opciones más:
- ❖ Estado excitado para cálculos del primer estado excitado de capa abierta.
 - ❖ Biradical para sistemas con dos electrones sin aparear.

Después de esta descripción podemos señalar que los cálculos en MOPAC para el PPV, se realizaron por el método de campo autoconsistente de Hartree-Fock restringido, utilizando el método de aproximación AM1 (Austin Model 1), el cual es un modelo que simula la repulsión y atracción nuclear en una molécula, a la vez de utilizar parámetros experimentales y poder realizar comparaciones y extrapolaciones partiendo de estos datos.

III.4 GAUSSIAN

Este es un paquete computacional para química, que provee de una gran variedad de métodos moleculares orbitales semi-empíricos y *ab initio*. Al igual que MOPAC, algunas de las tareas que realiza Gaussian son:

- ❖ Cálculo de la energía por punto simple.
- ❖ Optimización de geometría por un mínimo local o un estado de transición.
- ❖ Determinación de frecuencias vibracionales.
- ❖ Cálculo de orbitales moleculares.
- ❖ Cálculo de potenciales, densidades de carga, matrices de densidad, etc.

GAUSSIAN también ofrece diferentes métodos de aproximación para el cálculo de tareas como por ejemplo:

- ❖ Métodos *ab initio*.
- ❖ Métodos semi-empíricos.
- ❖ Métodos de funcionales de densidad.
- ❖ Métodos de estado excitado.
- ❖ Método de campo autoconsistente de H-F.
- ❖ Teoría de perturbaciones de 2° orden de Møller - Plesset.
- ❖ Interacción de configuración cuadrática (simple y doble), etc.

GAUSSIAN utiliza conjuntos base para tener una representación matemática de los orbitales moleculares dentro de una molécula. Es

necesario tener conjuntos base completos para poder aproximar los modelos a los orbitales moleculares reales.

Los **conjuntos base estándar** para el cálculo de estructuras electrónicas, utilizan combinaciones lineales de funciones gaussianas para formar los orbitales. GAUSSIAN ofrece una amplia gama de conjuntos base predefinidos, que pueden ser clasificados por el número y tipos de *funciones base* que contienen. Los conjuntos base le asignan grupos de funciones base a cada átomo dentro de una molécula, para aproximar sus orbitales. Estas funciones base por sí mismas están compuestas por una combinación lineal de funciones gaussianas; estas funciones base son conocidas como *funciones reducidas*, y las funciones gaussianas que las componen se llaman *primitivas*.

Otro tipo de conjuntos base son llamados **conjuntos base mínimos**, ya que contienen solamente el mínimo de funciones base necesarias para cada átomo. Este tipo de conjuntos base utilizan orbitales de tipo atómico de tamaño arreglado. El conjunto base STO-3G es un conjunto base mínimo (aunque no sea el más pequeño posible), este usa tres gaussianas primitivas por cada función base, y por eso es el nombre de "3G". "STO" significa "orbitales tipo Slater" (Slater Type Orbitals), y el conjunto base STO-3G aproxima los orbitales de Slater con funciones Gaussianas.

Los **conjuntos base de valencia dividida**, tal como el 3-21G y el 6-31G forman parte de estos conjuntos base en donde es incrementado el número de funciones base por átomo, y tienen dos (o más) tamaños de funciones base por cada orbital de valencia.

Los conjuntos base de valencia dividida permiten a los orbitales cambiar de tamaño, pero no cambiar de forma. Los **conjuntos base polarizados** quitan esta limitación por medio de la suma de orbitales con momento angular más allá de lo que se requiere para el estado base y descripción de cada átomo. Por ejemplo, los conjuntos base polarizados suman funciones *d* a los átomos de carbón y funciones *f* a los metales de transición, y algunos de ellos le suman funciones *p* a los átomos de hidrógeno.

Dentro de los conjuntos base existe un tipo de funciones que se utilizan llamadas **funciones difusas** y son versiones de tamaño más grande de las funciones tipo *s* y *p*. Las funciones difusas permiten a los orbitales ocupar una región más grande del espacio. Los conjuntos base con funciones difusas son importantes para sistemas en los que los electrones están relativamente lejos del núcleo. El conjunto base 6-31+G(d) es el conjunto base 6-31G con funciones difusas sumadas a los

átomos pesados. El conjunto base 6-31++G(d), suma funciones base a los átomos de hidrógeno también.

Entre los conjuntos base con los que cuenta GAUSSIAN podemos mencionar los siguientes [5]:

- ❖ STO-3G
- ❖ 3-21G
- ❖ 6-31G (d)
- ❖ D95 (dp)
- ❖ LANL2DZ

GAUSSIAN calcula cargas y efectos de espín, analiza población y cargas, cargas de potencial electrostático derivado (ESPD) y analiza enlaces orbitales naturales (NBO).

Para realizar los cálculos de estructura electrónica en Gaussian, el método utilizado fue el RB3LYP, esto significa que se realizaron los cálculos utilizando la Teoría de Funcionales de Densidad estilo Becke de 3 Parámetros (Becke-Style 3-Parameter Density Functional Theory) explicada ampliamente en el capítulo anterior (cap. II), utilizando el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr (LYP) con el conjunto base polarizado 3-21G (6d,7f), que indica que es el conjunto base 3-21G con funciones d y f sumadas a los átomos pesados.

III.5 CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package)

Este paquete computacional implementa la técnica de pseudopotencial de energía total para poder estudiar sistemas moleculares grandes. Este método de primeros principios es utilizado en sistemas periódicos de gran escala, y puede ser aplicado en superceldas para estudiar defectos, superficies/interfaces, y moléculas.

CASTEP es capaz de simular relajación electrónica para estados base en metales, aislantes, o semiconductores. Utilizando estas técnicas, CASTEP puede calcular fuerzas que actúan en átomos y tensión en la celda unitaria. Las fuerzas atómicas pueden ser utilizadas también para encontrar la estructura de equilibrio o para simular dinámicas moleculares.

La base teórica de CASTEP es la *Teoría de Funcionales de Densidad* (DFT), tanto en la aproximación de densidad local (LDA) como en la versión gradiente - corregida de LDA.

La interacción electrón-ion se describe utilizando un concepto de pseudopotencial. Los potenciales para los elementos del segundo renglón de la tabla periódica (C, O, N) y para metales de transición (Ni, Cu, Pd y

demás) han sido generados utilizando la optimización de Lin *et al* [1]. Esta optimización asegura que los potenciales son transferibles¹ y suficientemente suaves. Los pseudopotenciales pueden ser locales o no locales, éstos últimos de acuerdo a la forma de Kleinman-Bylander. La acción de un potencial no-local en una función de onda, puede ser calculada tanto en el espacio recíproco como en el real.

CASTEP está basado en un método de supercelda, en donde todos los estudios se desarrollan en un sistema periódico. No hay limitación en la forma de la supercelda y si el cristal posee un alto punto en un grupo de simetría, se puede utilizar para apresurar los cálculos.

La relajación electrónica es llevada a cabo por medio de la minimización de la energía total. Las funciones de onda son expandidas utilizando un conjunto base de ondas planas, y los coeficientes de expansión son variados en orden para minimizar la energía total. Esta minimización puede llevarse a cabo por medio de la técnica de banda-por-banda cuando cada función de onda se optimiza independientemente, o por medio del método moderno de todas las bandas [2] el cual permite la actualización de todas las funciones de onda.

CASTEP utiliza muestras especiales de puntos k para la integración sobre la zona de Brillouin, transformadas rápidas de Fourier para evaluar elementos de matriz, y simetrización de funciones de onda para cristales con punto de simetría más alto que P1. Para sistemas metálicos, CASTEP introduce ocupaciones parciales para niveles cercanos a la energía de Fermi.

Algunas de las limitaciones en CASTEP debido al uso de LDA es la subestimación de la brecha en los aislantes y la falta de un término de espín-órbita, lo cual no permite estudiar propiedades magnéticas.

CASTEP trabaja con dos tipos de sistemas moleculares:

- a) Sistemas Periódicos.- En donde se necesita crear los cristales usando la opción de Crystal Builder (dentro de Cerius).
- b) Sistemas No-Periódicos.- Para este tipo de sistemas se hace necesario utilizar las técnicas de aproximación por supercelda.

El método utilizado en CASTEP fue el de LDA, la energía de corte para la base de ondas planas fue de 800 (eV), el método de minimización electrónica fue de banda por banda, y la representación del

¹ Esto quiere decir que pueden ser usados por átomos, en ambientes químicos diferentes.

pseudopotencial fue en el espacio recíproco. En cuanto a la optimización de la celda, se ejecutó con un parámetro de celda de variación libre.

III.6 SIESTA

SIESTA es un código de cómputo para ejecutar cálculos de estructura electrónica y simulaciones de dinámica molecular *ab initio* en moléculas cúmulos y sólidos. A diferencia de los paquetes mencionados anteriormente, SIESTA no es un paquete sino un programa de cómputo que se apoya en subprogramas para llevarse a cabo. Este programa se fundamenta en la teoría de funcionales de la densidad y fue desarrollado en varias etapas a partir de programas bien establecidos como los de Richard Martin y Troullier, D. Drabold, etc. por el grupo español formado por: Pablo Ordejón, Emilio Artacho, José Soler, Alberto Rubio y Daniel Sánchez-Portal [3,6,7,8], y aunque SIESTA no cuenta con una interface gráfica para poder observar los resultados derivados de su ejecución, posee una serie de tareas y opciones bien definidas para obtener resultados. Sus principales características son:

- ❖ Utiliza el método estándar autoconsistente de funcionales de densidad de Kohn-Sham en las aproximaciones de densidad local (Local Density Aproximations (LDA)) o de gradiente generalizado (Generalized Gradient Aproximation (GGA)).
- ❖ Los conjuntos base son combinaciones lineales flexibles y generales de orbitales atómicos (Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)). Estos permiten orbitales con momento angular arbitrario, como por ejemplo, polarizados y de múltiple-zeta.
- ❖ Proyecta las eigenfunciones electrónicas y la densidad en una red de espacio real para calcular los potenciales de Hartree y de intercambio-correlación junto con sus elementos de matriz.
- ❖ Junto con el método estándar de eigenestados de Raleigh-Ritz, permite la utilización de combinaciones lineales localizadas de los orbitales ocupados, originando que el tiempo máquina y la memoria se escalen linealmente con el número de átomos. Simulaciones con un considerable número de átomos pueden realizarse con estaciones de trabajo modestas.
- ❖ Está escrito en Fortran 77.

Dentro de los resultados que se obtienen con SIESTA tenemos:

- ❖ Energía cinética.
- ❖ Energía de Hartree.
- ❖ Energía de correlación e intercambio.
- ❖ Energía ion-electrón.
- ❖ Energía ion-ion.
- ❖ Energía total.

- ❖ Eigenvalores u orbitales moleculares.
- ❖ Volumen de celda.
- ❖ Fuerzas atómicas.
- ❖ Momento eléctrico dipolar.
- ❖ Tensores de esfuerzo.
- ❖ Orbitales atómicos y poblaciones de Mulliken.
- ❖ Densidades electrónicas totales.

Y también permite (aunque no todas las opciones son compatibles):

- ❖ Dinámicas moleculares de temperatura-constante.
- ❖ Dinámica de celdas variables (Parrinello-Rahman).
- ❖ Cálculos de espín polarizado.
- ❖ Mapeo-k de la zona de Brillouin.

Para poder correr SIESTA es necesario compilarlo, existen seis parámetros definidos para la ejecución correcta de SIESTA, los cuales son:

- ❖ Parámetros que tienen un significado físico como número de átomos y especies atómicas.
- ❖ Parámetros para definir redes y rutinas de transformadas de Fourier rápidas.
- ❖ Parámetros para definir las rutinas de los funcionales de orden-N.
- ❖ Parámetros para diagonalizar las matrices.
- ❖ Parámetros para la generación de orbitales atómicos y pseudo-potenciales.

Dentro de SIESTA existe un archivo principal de entrada que se encarga de leer los datos físicos del sistema y los parámetros de simulación que serán ejecutados.

Al igual que en Gaussian, es necesario definirle a SIESTA la clase de base [3] que utilizará para realizar los cálculos, dentro de las opciones con que cuenta se encuentran:

- ❖ Orbitales pseudo-atómicos de intervalo-finito (Finite-range Pseudo-Atomic Orbitals (PAO)).
- ❖ Bases extendidas (múltiple-zeta, polarización, y orbitales difusos) [3].
- ❖ Ondas Planas.
- ❖ Orbitales tipo Slater.

Las ventajas que ofrece SIESTA, es el cálculo de estructuras moleculares con los llamados métodos de orden-N.

A los cálculos realizados en SIESTA para el PPV solo tuvimos que especificarle el elemento, su número atómico, el número de átomos en la estructura, y el tipo de coordenadas, que en este caso fueron angstroms, para que SIESTA calculara los eigenvalores y los datos antes mencionados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lin, J.S. et al, *Phys. Rev.*, **B47** 4174 (1995).
2. Gillan, J., *J. Phys. Cond. Matt.*, **1** 689 (1989).
3. D. Sánchez Portal, E. Artacho and J.M. Soler, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996) 3859-3880.
4. J.B. Foresman and A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd Ed., Gaussian Inc., USA, 1996.
5. *Quantum Mechanics Workbench (CASTEP UI, Gaussian UI, MOPAC UI), Cerius² Modeling Environment, Cerius² Builders*, BIOSYM/Molecular Simulations, USA, 1995.
6. P. Ordejón, D.A. Drabold, M.P. Grumbach and R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **48**, 14646 (1993); **51** 1456 (1995). Descripción de los métodos de orden-N implementados en SIESTA.
7. P. Ordejón, E. Artacho and J.M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, 10441, (1996). Descripción de una versión previa de este programa.
8. D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho and J.M. soler, *Int. J. Quantum Chem.*, para ser publicado. Descripción actual del método.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

En los capítulos anteriores hemos descrito algunas de las principales características que tienen los polímeros y, como se mencionó, uno de los aspectos de mayor relevancia del campo es la determinación de los mecanismos de conducción de cargas y la conductividad intrínseca de estos materiales, con el fin de estudiar la estructura electrónica y comprender el comportamiento semiconductor del PPV, hemos desarrollado brevemente las bases teóricas en las cuales se basa nuestro análisis teórico en los diferentes métodos de aproximación en los capítulos II y III.

Ahora bien, para poder llevar a cabo el análisis teórico en este trabajo, resulta importante señalar que únicamente se consideraron los datos similares en cuanto a estructura y aproximaciones, de tal forma que sea válido realizar comparaciones entre los distintos métodos.

Los estudios se llevaron a cabo considerando primeramente, sistemas de oligómeros con una, dos, tres, cuatro y cinco unidades monoméricas con los códigos MOPAC, GAUSSIAN Y SIESTA (descritos en el capítulo anterior), posteriormente se estudió una cadena infinita de monómeros, utilizando los códigos CASTEP y SIESTA para así poder describir cualitativa y cuantitativamente las propiedades electrónicas y la estructura del PPV.

Para facilitar el análisis de los resultados obtenidos, se decidió organizarlos de acuerdo al código utilizado, es decir, se presentan los resultados para los códigos MOPAC, GAUSSIAN, CASTEP y SIESTA por separado. En seguida se lleva a cabo la comparación entre los resultados obtenidos con los diferentes códigos (cuando es posible dicha comparación). Finalmente se realiza la comparación teórico-experimental entre los resultados obtenidos con los cuatro códigos antes mencionados y los datos experimentales.

A continuación se presentan los resultados obtenidos con los diferentes códigos para cada caso aquí estudiado:

IV.1 RESULTADOS DE MOPAC.

Este código realiza cálculos con el método de campo autoconsistente de Hartree-Fock restringido, en la aproximación AM1 (capítulo III). Para la optimización de la geometría, se permitió la relajación de todos los grados de libertad. Con este código se estudiaron la serie de oligómeros del PPV formados a partir de uno, dos, tres, cuatro y cinco anillos fenílicos, y también una cadena periódica e infinita de monómeros, utilizándose como unidad repetitiva "el monómero de fenileno-vinileno", mostrado en la figura 1.15.

El primer resultado que reportamos corresponde a las longitudes de enlace optimizadas para cada uno de los sistemas de oligómeros de PPV y para el polímero o cadena infinita, las cuales se muestran en la tabla I, la nomenclatura correspondiente se indica en la figura 0. Se puede observar a partir de los resultados obtenidos y reportados en la tabla I, que la geometría en este cálculo casi no se ve afectada con la adición de monómeros al sistema, ya que las distancias solo varían en la segunda y/o tercer cifra decimal. También se pueden apreciar los enlaces simples (c4-c7, c8-c9, c12-c15, c16-c17, c20-c23, c24-c25, c28-c31, c32-c33 y c36-c39) ya que tienen longitudes de enlace mayores a las de los enlaces dobles (c7-c8, c15-c16, c23-c24, c31-c32 y c39-c40), este mismo comportamiento ha sido ya reportado en otros trabajos [2]. El comportamiento de las longitudes de enlace para el monómero de la cadena infinita es muy irregular con respecto a las de los sistemas de oligómeros, ya que las distancias son grandes para un doble enlace y pequeñas para un enlace sencillo. Esto sugiere que existe una deslocalización electrónica en todo el monómero a diferencia del caso de los oligómeros en donde la deslocalización parece presentarse solo en los anillos.

Los datos obtenidos para la energía total se presentan en la tabla II, se puede observar que la energía total crece negativamente conforme se adicionan oligómeros al sistema, esto se ve claramente reflejado en la figura 1, en donde se grafican estos datos y se observa la variación lineal de la energía total (E_t) de los oligómeros, como función del número de monómeros (N). En la figura 2 se grafica la variación de E_t/N como función del inverso de N . Extrapolando a cero se obtiene la energía de un monómero en una cadena infinita. La diferencia de energías totales (ΔE) entre el oligómero de un monómero y el monómero de la cadena infinita es igual a 27.3572 eV. Si la energía de un hidrógeno es igual a 13.6 eV, entonces la contribución de los hidrógenos terminales es de $E_{2H}=27.2$ eV. Al restar $\Delta E - E_{2H}$ se obtiene la energía de formación del polímero es igual a $E_c=0.15$ eV. A partir de estos datos y de acuerdo a la variación lineal de la energía, podemos concluir que la contribución de los hidrógenos terminales es constante y afecta poco a la estabilización del polímero.

En la tabla III se muestran los valores del máximo orbital ocupado (HOMO) y el mínimo orbital desocupado (LUMO), así como la diferencia entre ambos, en la figura 3 se grafican estos datos y se puede observar la variación del (HOMO \blacklozenge) y el (LUMO \blacksquare) como función del inverso del número de monómeros y que el ajuste lineal es excelente para ambos orbitales, es decir, que el LUMO decrece como función del número de monómeros mientras que el HOMO crece. Teniendo en cuenta este comportamiento del HOMO y del LUMO, es de esperarse que la brecha prohibida (ΔE) se comporte como se ilustra en la figura 4, es decir, que obedezca a una variación lineal como función del inverso del número de monómeros.

Al analizar los orbitales espaciales HOMO y LUMO de los cinco sistemas de oligómeros calculados con MOPAC (figuras 5A-5N), se puede observar que conforme aumenta la cantidad de monómeros en cada sistema, ellos tienden a concentrarse en el centro de la cadena de monómeros, esto se ve claramente reflejado en la figura 5K ya que en esta figura se encuentran dibujados ambos orbitales (HOMO y LUMO). Asimismo se puede apreciar que los orbitales HOMO tienden a colocarse en las caras de los anillos fenílicos y en los enlaces dobles vinílicos, mientras que los orbitales LUMO se localizan principalmente en los enlaces sencillos y en los lados externos de los anillos.

Las gráficas de densidad de carga para los oligómeros en MOPAC, se muestran en las figuras 6A-6F y en ellas se observa que el tipo de enlace existente entre átomos, es covalente. Como comportamiento general se obtiene que la carga se encuentra distribuida uniformemente en los anillos y en los enlaces de carbono vinílicos. Este resultado nos indica que se puede tratar de un buen semiconductor.

IV.2 RESULTADOS DE GAUSSIAN

Con el código GAUSSIAN se estudiaron los oligómeros del PPV que contienen de uno a cinco anillos fenílicos, al igual que en el caso de MOPAC, éstos se construyeron utilizando como unidad repetitiva el monómero de fenileno-vinileno mostrado en la figura 1.15. Los cálculos se realizaron utilizando el código GAUSSIAN94 [3] a nivel de B3LYP/3-21G (descritos en el capítulo anterior)[4] y para la optimización de su geometría se permitió la relajación de todos los grados de libertad.

En la tabla IV se muestran las longitudes de enlace C-C obtenidas después de optimar la geometría de cada oligómero, siguiendo la nomenclatura indicada en la figura 0. Al observar las longitudes de enlace

se puede apreciar que no existen cambios significativos conforme aumenta el número de monómeros en el sistema, y los cambios que se presentan oscilan entre 0.01 y 0.02 Å. Análogamente a los resultados reportados en la tabla I, en la tabla IV se pueden localizar los enlaces simples (c4-c7, c8-c9, c12-c15, c16-c17, c20-c23, c24-c25, c28-c31, c32-c33 y c36-c39) y los enlaces dobles (c7-c8, c15-c16, c23-c24, c31-c32 y c39-c40) de las estructuras estudiadas.

Los datos obtenidos para la energía total se presentan en la tabla V, se puede observar que al igual que en el caso anteriormente descrito (MOPAC), la energía total crece negativamente conforme se suman oligómeros al sistema, esto se puede apreciar en la figura 7 en donde se grafica la variación de la energía total (E_t) de los oligómeros como función del número de monómeros (N), obteniéndose un ajuste lineal. En la figura 8 se muestra la variación de E_t/N como función del inverso de N ; extrapolando a cero se obtiene la energía de un monómero en una cadena infinita. La diferencia de energías totales (ΔE) entre el oligómero de un monómero y el monómero de la cadena infinita es igual a 31.8387 eV. La contribución de los hidrógenos terminales es de $E_{2H}=27.2$ eV. Al restar $\Delta E - E_{2H}$ se obtiene que la energía de formación del polímero es igual a $E_e=4.63$ eV. A partir de estos datos y de acuerdo a la variación lineal de la energía podemos concluir que la contribución de los hidrógenos terminales es constante, pequeña y afecta poco a la estabilización del polímero.

Los valores del máximo orbital ocupado (HOMO) y el mínimo desocupado (LUMO) así como la diferencia entre ambos se muestran en la tabla VI y se grafican en la figura 9, en ella se puede observar la variación del (HOMO \blacklozenge) y el (LUMO \blacksquare) como función del inverso del número de monómeros y puede apreciarse que el ajuste lineal es excelente para ambos orbitales, esto da origen a un efecto de disminución en la brecha de energías prohibidas conforme el número de monómeros aumenta, y es de esperarse que esta brecha (ΔE) se comporte como se ilustra en la figura 10, obedeciendo nuevamente una variación lineal como función del inverso del número de monómeros.

En las figuras 11A-11K se ilustra la distribución espacial de los orbitales HOMO y LUMO, para los diferentes oligómeros aquí estudiados. Se observa que ambos orbitales se van localizando hacia la parte central de la molécula conforme ésta crece (figura 11K). En general el HOMO se localiza en el doble enlace y en las caras de los anillos, en cambio el LUMO se localiza principalmente en los enlaces sencillos y en los lados externos de los anillos.

Al analizar la densidad de carga para cada uno de los oligómeros del PPV en las figuras 12A-12E, se puede observar que la carga tiende a concentrarse en el centro de los oligómeros, en el caso del trímero y del pentámero, la distribución y concentración de carga es simétrica con respecto al monómero central. Otra característica importante es la presencia de los enlaces covalentes entre los carbonos de los dobles enlaces y entre los carbonos de los anillos fenílicos.

IV.3 RESULTADOS DE CASTEP.

El siguiente paso en nuestro trabajo fue el análisis de una cadena infinita periódica, construida a partir de monómeros de PPV, utilizando para su estudio el código CASTEP [28Payne] en aproximación LDA con los siguientes parámetros: energía de corte para la base de ondas planas $E_{cut} = 800$ eV, las dimensiones de la red para las transformadas rápidas de fourier (FFT) fueron de $72 \times 72 \times 45$, con 11 puntos k . La celda unitaria se construyó con un monómero con simetría P-1, tetragonal con parámetros a y b de 10 Å. El parámetro c se relajó en la dirección z obteniéndose un valor de 6.583 Å, figura 13, que se compara bien con el valor experimental de 6.54 Å[6], [9].

La celda unitaria utilizada en el cálculo de la cadena infinita de monómeros se muestra en la figura 14 y en la tabla VII se reportan las distancias entre los enlaces después de relajar simultáneamente las posiciones atómicas y el parámetro c . Se puede observar que las distancias $c2-c3$, $c5-c6$ del anillo fenílico y la $c7-c8$ del enlace vinílico son muy cercanas a las longitudes de un doble enlace. Las demás distancias del monómero son grandes para un doble enlace y pequeñas para un enlace sencillo [14]. Esto sugiere una vez más que existe una deslocalización electrónica en todo el monómero, a diferencia del caso de los oligómeros en donde la deslocalización parece presentarse solo en los anillos.

El diagrama de bandas calculado para la cadena infinita puede verse en la figura 15 en donde tanto la última banda llena como la primera vacía, tienen la forma esperada para una cadena, la brecha prohibida se presenta en el punto Z y tiene un valor de 1.068 eV. Este valor es pequeño comparado con el experimental de 2.46 eV [7], pero es bastante común que LDA subestime el tamaño de la brecha prohibida. En la figura 16 se grafica la densidad de estados obtenida a partir del diagrama de bandas la cual revela una brecha con comportamiento tipo semiconductor. La distribución espacial de la última banda ocupada se presenta en la figura 17 y puede verse que se localiza sobre la cadena, tal y como se esperaba a partir de la distribución del HOMO calculado anteriormente con los códigos MOPAC (figura 5K), y GAUSSIAN (figura 11K).

Finalmente en la figura 18 se muestra la densidad de carga para un monómero de la cadena infinita. La carga que está localizada en cada uno de los carbonos del anillo fenílico es negativa, y entre ellos se observan los típicos enlaces covalentes que los unen.

IV.4 RESULTADOS DE SIESTA.

El último método utilizado para el análisis de los cinco oligómeros del PPV fue el código SIESTA en la aproximación LDA, utilizando como base una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO). A SIESTA se le proporcionaron las posiciones atómicas para cada uno de los oligómeros (previamente optimizadas por CASTEP), y los tipos de átomos (carbono e hidrógeno). Con éste código también se realizaron los cálculos de energías totales, orbitales HOMO y LUMO, brechas prohibidas y densidad de estados, para los cinco sistemas de oligómeros y para el punto gama del polímero o cadena infinita de PPV.

En la tabla VIII se presentan los datos correspondientes a las longitudes de enlace para los cinco sistemas de oligómeros, y para el polímero calculadas con SIESTA. Se puede observar que las longitudes de enlace prácticamente no cambian conforme aumenta el número de monómeros en el sistema, (análogamente a los resultados que se reportan en las tablas I y IV), y también se pueden localizar los enlaces simples y los enlaces dobles de los sistemas de oligómeros estudiados. En el caso del polímero o monómero de la cadena infinita, las longitudes de enlace calculadas son grandes para un doble enlace y pequeñas para un enlace sencillo al compararlas con las longitudes de enlace de los sistemas de oligómeros. Este comportamiento sugiere una vez más que existe una deslocalización electrónica en todo el monómero a diferencia del caso de los oligómeros en donde la deslocalización parece presentarse solo en los anillos.

En la figura 19 se grafica la energía total (E_t) vs el número de monómeros (N), y en la figura 20 se tiene la gráfica de E_t/N vs $1/N$. Si observamos la tabla IX en donde se reportan los valores para las energías totales, se puede apreciar que el valor extrapolado de la energía total para un monómero en una cadena infinita, difiere únicamente en 0.81 eV del valor previamente calculado por SIESTA, y que ambos resultados son menores que el valor de la energía total para un monómero aislado. Este tipo de comportamiento nos hace pensar que mientras mayor sea el número de unidades monoméricas, la estructura se estabilizará en un estado de menor energía.

Los valores del máximo orbital ocupado (HOMO) y el mínimo orbital desocupado (LUMO), así como la diferencia entre ambos se muestran en la tabla X. En la figura 21 se grafican estos datos y en ella se pueden

observar la variación del (HOMO \blacklozenge) y el (LUMO \blacksquare), como función del inverso del número de monómeros pudiendo apreciarse que el ajuste lineal es muy bueno para ambos orbitales, y que el LUMO decrece como función del número de monómeros mientras que el HOMO crece, esto da origen a un efecto de disminución en la brecha de energías prohibidas conforme el número de monómeros aumenta, y es de esperarse que esta brecha (ΔE) se comporte como se ilustra en la figura 22, obedeciendo a una variación lineal como función del inverso del número de monómeros.

Para finalizar el análisis de resultados con el código SIESTA, en las figuras 23A-23F se presenta la densidad de estados para las cinco unidades de oligómeros y para el polímero. En esta serie de gráficas se puede observar que la brecha prohibida se localiza entre 0 y 2 eV, y que conforme aumenta el número de monómero, la brecha se va cerrando. Desafortunadamente este comportamiento no se puede apreciar para la densidad de estados calculada en el polímero o cadena infinita (figura 23F), y esto se debe a que lo aquí graficado pertenece a la brecha energética para el punto Γ de la primera zona de Brillouin, y no para el punto Z que es donde se presenta la disminución energética en la brecha.

IV.5 COMPARACIÓN ENTRE MÉTODOS.

Una vez realizados los cálculos de la estructura electrónica y energética de los cinco sistemas de oligómeros y de la cadena infinita con los cuatro métodos mencionados basados en diferentes aproximaciones, resulta de gran interés realizar un estudio comparativo. Primeramente se discutirán los resultados obtenidos con los distintos métodos de cálculo para los sistemas discretos de oligómeros y al final de la sección se discutirán los resultados encontrados en los cálculos realizados en la cadena polimérica infinita.

Los oligómeros constituidos a partir de una y hasta cinco unidades fueron estudiados únicamente con los códigos: MOPAC, GAUSSIAN y SIESTA. Al comparar las longitudes de enlace obtenidas para los diferentes oligómeros del PPV con estos métodos (tablas I, IV y VIII), puede observarse que indistintamente del método de cálculo utilizado, conforme aumenta el número de monómeros, la distorsión introducida por el hecho de tratarse de sistemas finitos se localiza únicamente en los extremos. Las longitudes de los enlaces entre carbonos (C7 al C16) en las tablas I, IV y VIII, prácticamente no cambian para los oligómeros de más de 3 monómeros. Esto indica que rápidamente se está alcanzando convergencia en la estructura como función del número de monómeros.

Las variaciones de las longitudes de enlace para los diferentes sistemas de oligómeros con los diferentes métodos de cálculo, se muestran en las figuras 24A-24E en donde claramente se identifican los enlaces

sencillos (que forman picos en la gráfica) y los enlaces dobles (que forman depresiones). Se obtiene que los enlaces sencillos unen a los anillos fenílicos con los dobles enlaces vinílicos (figura 1.15); al aumentar la cantidad de oligómeros en la estructura bajo estudio, se puede apreciar la alternancia periódica de enlaces sencillos y dobles. En este análisis resulta importante mencionar que las longitudes de enlace calculadas no son exactamente iguales y dependen del código utilizado para su cálculo, por ejemplo, con el código SIESTA resultan ser mayores. Este resultado se debe tanto al tipo de base (LCAO) como al pseudopotencial involucrado (Troullier-Martins) utilizado al realizar los cálculos.

Los códigos MOPAC y GAUSSIAN utilizan gaussianas como funciones base y MOPAC es un cálculo de tipo Hartree-Fock, mientras que GAUSSIAN utiliza un funcional híbrido (descrito en el capítulo anterior), sin embargo resulta muy importante señalar que el comportamiento de MOPAC y GAUSSIAN es prácticamente el mismo. Aunque los valores de SIESTA son más grandes, la tendencia a formar enlaces sencillos y dobles se localiza en los mismos puntos y de manera análoga.

Ahora bien, si comparamos las longitudes de enlace de un monómero central del oligómero de 5 unidades calculado con MOPAC, GAUSSIAN y SIESTA (tablas I, IV y VII) con las distancias calculadas con los códigos CASTEP y SIESTA para un monómero cualquiera de la cadena infinita (tablas VII y VIII), se observa que las longitudes de enlace obtenidas son siempre menores para el caso periódico con el código CASTEP.

Dentro de los resultados teóricos que pueden compararse para los cinco oligómeros y la cadena infinita calculados con los códigos MOPAC, GAUSSIAN, CASTEP y SIESTA, están los valores de los ángulos dihedrales¹. La nomenclatura de estos ángulos se define en la figura 0, y sus valores se reportan en la tabla XI; en esta tabla puede observarse que la geometría de los diferentes sistemas estudiados es casi plana ($\pm 6^\circ$), obteniéndose en general una mayor distorsión para los oligómeros calculados con el código MOPAC ($\pm 20^\circ$).

Por último se comparan las brechas de energía prohibidas para los distintos sistemas de oligómeros y para la cadena infinita, al analizar los resultados de la tabla XII se aprecia que el tamaño de la brecha disminuye conforme el número de oligómeros aumenta independientemente del código utilizado. MOPAC sobreestima el valor de la brecha prohibida, esto es de esperarse ya que se trata de un cálculo semiempírico con el método de H-F. CASTEP y SIESTA subestiman el valor de la brecha en el punto Z,

¹ El ángulo dihedral es el que se forma entre los átomos de carbono pertenecientes a los anillos fenílicos y el perteneciente al enlace vinílico.

y esto se justifica porque ambos códigos utilizan la aproximación LDA. GAUSSIAN es el código que proporcionó el valor de la brecha más cercano al valor experimental con una diferencia de únicamente el 4%, este resultado nos indica que el funcional híbrido que utiliza GAUSSIAN proporciona buenos resultados.

IV.6 COMPARACIÓN TEORÍA - EXPERIMENTO.

Una parte fundamental en todo trabajo de tesis, es la comparación teoría-experimento que pueda llevarse a cabo, es por esto que para complementar el análisis teórico de este trabajo, se ha recurrido a ciertos datos experimentales y teóricos reportados en diferentes artículos.

Desde 1970 [10] se ha utilizado el *trans*-estibileno para compararlo estructuralmente con moléculas calculadas teóricamente. El *trans*-estibileno consiste en la unión de dos anillos fenílicos por medio de un doble enlace vinílico [11], esto lo hace muy similar a un dímero de PPV [8], lo que nos permite tener una referencia experimental para comparar nuestros resultados teóricos.

En la tabla XIII se incluyen los valores teóricos [11] y experimentales [8] para cristales de estilbeno, con los cuales se comparan las longitudes de enlace para un dímero de PPV obtenidas con los códigos MOPAC, GAUSSIAN y SIESTA. Al llevar a cabo la comparación teórica con MOPAC se obtienen diferencias del 0.6%, con GAUSSIAN del 0.8% y con SIESTA del 3.8%. En la comparación con el experimento, las mayores diferencias que se encontraron con los diferentes códigos fueron del: 0.5% con MOPAC, 0.8% con GAUSSIAN y 3.7% con SIESTA. Como se puede observar, la discrepancia entre los resultados que calculamos y los valores teóricos y experimentales reportados, no pasa del 4%, este resultado nos permite considerar que nuestros cálculos tienen un buen grado de confiabilidad.

En cuanto a la geometría obtenida, tanto en el caso teórico como experimental se presentan anillos irregulares y planos. Los anillos calculados tienen más acentuada esta irregularidad (*i.e.* la longitud entre sus enlaces cortos y largos es más acentuada).

Experimentalmente existe evidencia de que la torsión para el polímero es de $7^\circ \pm 6^\circ$ [13], mientras que en los cálculos teóricos [11] se reporta que el *trans*-estibileno puede ser considerado coplanar con los anillos fenílicos rotados alrededor de 3° - 7° con respecto al plano de la unión vinílica. De acuerdo a los resultados obtenidos por nosotros (tabla XI) podemos decir que GAUSSIAN y SIESTA tienen una mayor concordancia con el experimento, a diferencia de los resultados obtenidos

con MOPAC, en el que la variación en los ángulos de torsión es mucho mayor.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C.K. Chiang, C.R. Fincher, Jr. Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau y A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 1098.
2. A.J. Epstein, *MRS Bulletin*, V.22, **6** (1997), 16.
3. Gaussian 94 (Revision D.1), M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Ciolowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. People, Gaussian Inc. Pittsburg PA, 1995.
4. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
5. M.C. Payne, E. Tarnow, P.D. Bristowe, J.D. Joannopoulos, *Mol. Simul.* **4** (1989) 79.
6. D. Billaud, F. Saldi, J. Ghanbaja, D. Begin, M. Lelaurain, *Synth. Met.* **35** (1990) 113; F. Saldi, M. Lelaurain, D. Billaud, *Solid State Commun.* **76** (1990) 595.
7. K. Pichler, D.A. Halliday, D.D.C. Bradley, P.L. Burn, R.H. Friend, A.B. Holmes, *J. Phys.: Cond. Matt.* **5** (1993) 7155.
8. J.A. Bouwstra, A. Schouten and J. Kroon, *Acta Cryst.* (1984). **C40**, 428.
9. D. Chen, M.J. Winokur, M.A. Masse and F.E. Karasz, *Phys. Rev.* **B41**, 6759 (1990).
10. C.J. Finder, M.G. Newton and N.L. Allinger, *Acta Cryst.* (1974). **B30**, 411.
11. O. Lhost and J.L. Bredas, *J. Chem. Phys.* Vol.96, No.7, (1992), 5280-5288.
12. D. Beljonne, J. Cornil, J.L. Brédas, R.H. Friend, *Synth. Met.* **76** (1996) 61-65.
13. G. Mao, J.E. Fischer, F.E. Karasz and M.J. Winokur, *J. Chem. Phys.* **98**, (1993).
14. D.R. Lide (Editor-in-Chief), *Handbook of Chemistry and Physics*, 74th Edition, CRC Press, USA, 1993-1994.

TABLA I
LONGITUDES DE ENLACE (Å) (MOPAC)

r	1 unidad	2 unid.	3 unid.	4 unid.	5 unid.	Polimero
c1-c2	1.395	1.395	1.395	1.396	1.396	1.420
c2-c3	1.392	1.391	1.391	1.392	1.392	1.375
c3-c4	1.404	1.406	1.407	1.405	1.405	1.424
c4-c5	1.402	1.402	1.403	1.402	1.409	1.418
c5-c6	1.394	1.395	1.394	1.394	1.394	1.376
c6-c1	1.394	1.395	1.394	1.394	1.398	1.423
c4-c7	1.455	1.452	1.453	1.453	1.455	1.415
c7-c8	1.334	1.344	1.344	1.344	1.349	1.372
c8-c9		1.452	1.451	1.452	1.448	
c9-c10		1.403	1.403	1.403	1.402	
c10-c11		1.390	1.390	1.390	1.384	
c11-c12		1.404	1.405	1.407	1.409	
c12-c13		1.403	1.403	1.403	1.418	
c13-c14		1.389	1.390	1.390	1.389	
c14-c9		1.405	1.406	1.405	1.395	
c12-c15		1.453	1.452	1.451	1.452	
c15-c16		1.334	1.344	1.344	1.348	
c16-c17			1.452	1.451	1.448	
c17-c18			1.403	1.403	1.402	
c18-c19			1.390	1.390	1.378	
c19-c20			1.404	1.405	1.411	
c20-c21			1.402	1.403	1.410	
c21-c22			1.390	1.390	1.397	
c22-c17			1.406	1.405	1.397	
c20-c23			1.454	1.452	1.454	
c23-c24			1.334	1.344	1.348	
c24-c25				1.452	1.448	
c25-c26				1.403	1.407	
c26-c27				1.391	1.385	
c27-c28				1.403	1.398	
c28-c29				1.402	1.416	
c29-c30				1.390	1.400	
c30-c25				1.406	1.404	
c28-c31				1.455	1.451	
c31-c32				1.334	1.345	
c32-c33					1.466	
c33-c34					1.395	
c34-c35					1.383	
c35-c36					1.397	
c36-c37					1.411	
c37-c38					1.386	
c38-c33					1.405	
c36-c39					1.456	
c39-c40					1.334	

Tabla I. Longitudes de enlace optimizadas con el código MOPAC.

FIGURA 0

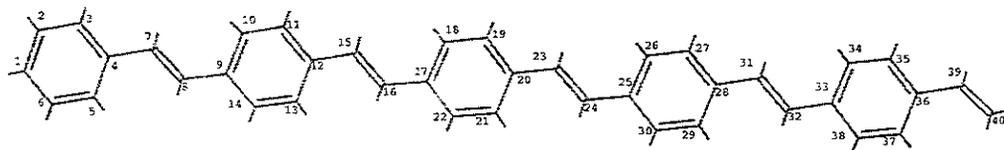


FIGURA 0. Nomenclatura para los oligómeros de PPV.

TABLA II

MOPAC	
U. monoméricas	Energía Total (eV)
1	-1133.37799
2	-2239.44206
3	-3345.50761
4	-4451.57814
5	-5557.17126
Infinito	-8088.31731

Tabla II. Energía Total para los oligómeros de PPV, (MOPAC).

FIGURA 1

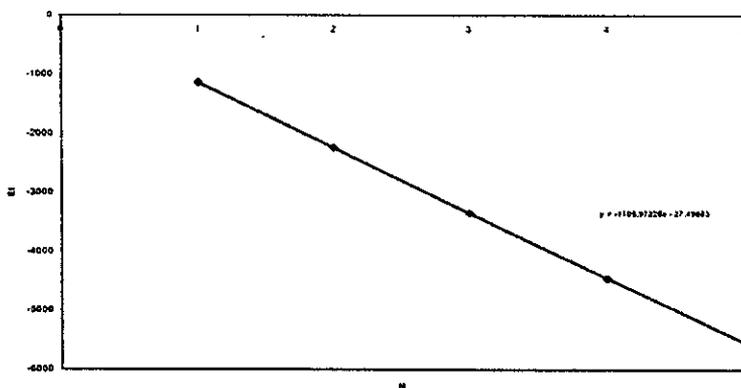


Figura 1. Energía total vs número de monómeros, (MOPAC).

FIGURA 2

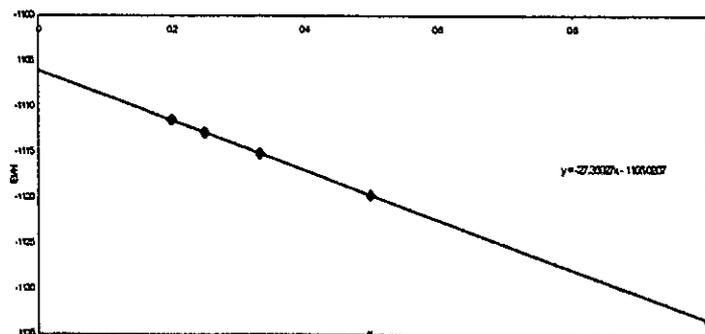


Figura 2. Energía total entre monómeros vs el inverso del número de monómeros, (MOPAC).

TABLA III

ORBITALES (MOPAC)			
Monómeros	HOMO (eV)	LUMO (eV)	(LUMO-HOMO)
1	-9.03166	0.05714	9.0888
2	-8.34589	-0.62382	7.72207
3	-8.13595	-0.86446	7.27149
4	-8.0554	-0.96586	7.08954
5	-7.97892	-1.06477	6.91415
Infinito (ex)	-7.70986	-1.32549	5.38437
infinito (calc)	-10.05484	0.55814	9.49670

Tabla III. Energías de los Orbitales HOMO y LUMO, (MOPAC).

FIGURA 3

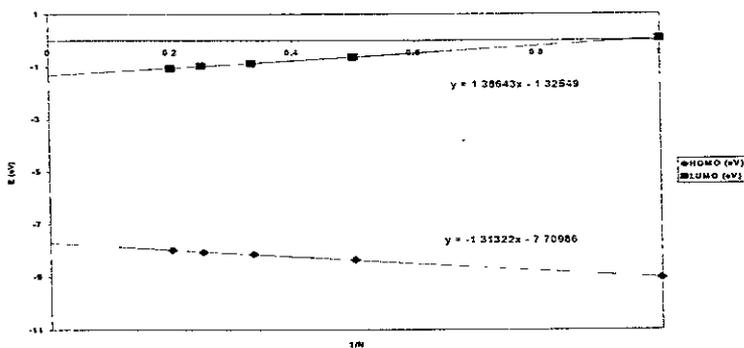


Figura 3. Energía del HOMO y LUMO vs el inverso del número de monómeros, (MOPAC).

FIGURA 4

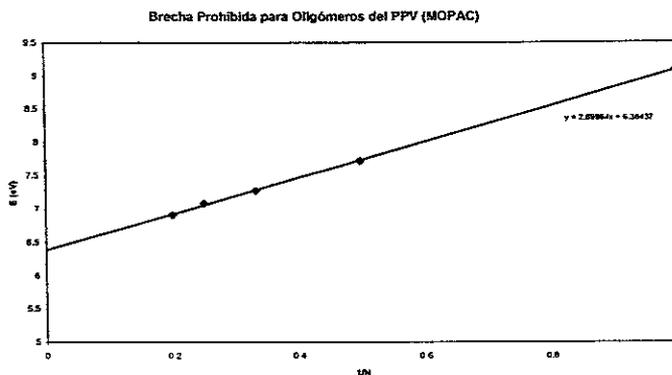


Figura 4. Variación de la diferencia de energías (LUMO-HOMO) como función del inverso del número de monómeros, (MOPAC).

FIGURA 5A

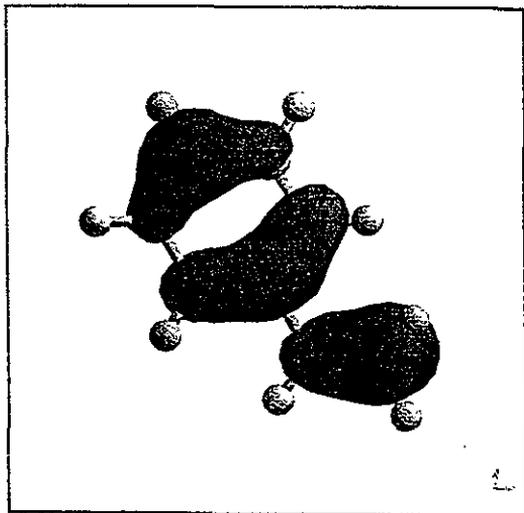


Figura 5A. HOMO, MOPAC, 1 unidad.

FIGURA 5B

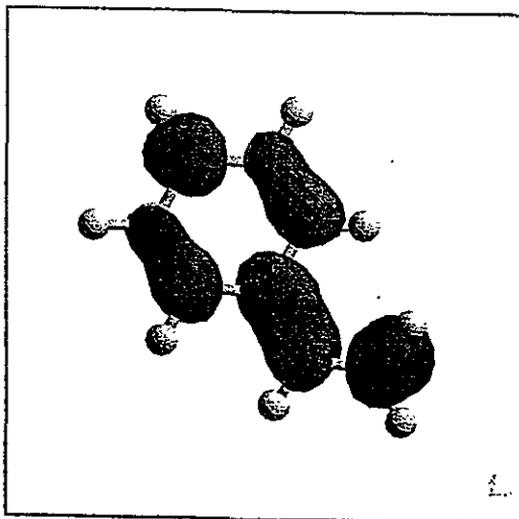


Figura 5B. LUMO, MOPAC, 1 unidad.

FIGURA 5C

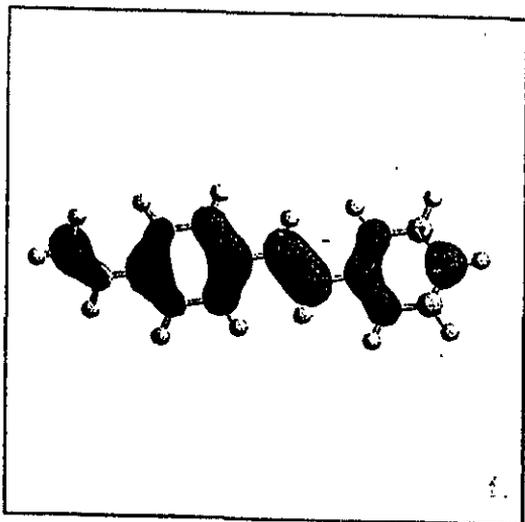


Figura 5C. HOMO, MOPAC, 2 u.

FIGURA 5D

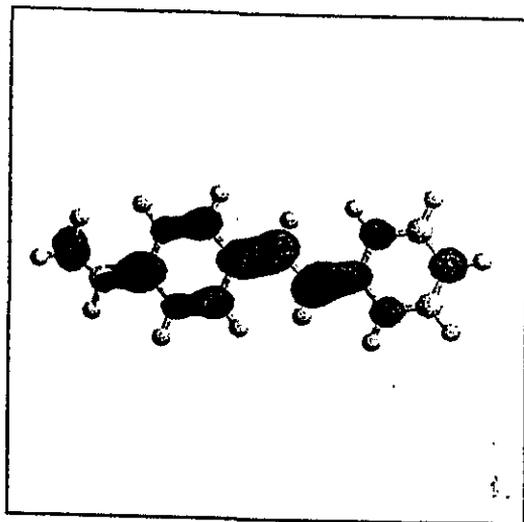


Figura 5D. LUMO, MOPAC, 2 u.

FIGURA 5E

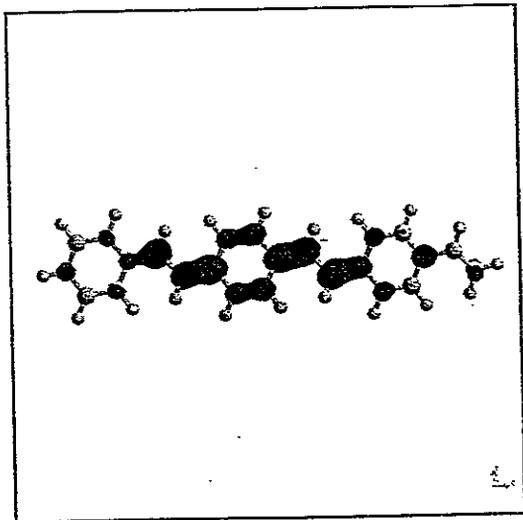


Figura 5E. HOMO, MOPAC, 3 u.

FIGURA 5F

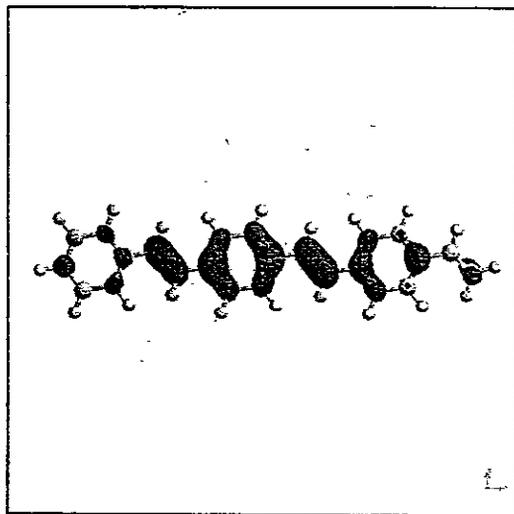


Figura 5F. LUMO, MOPAC, 3 u.

FIGURA 5G

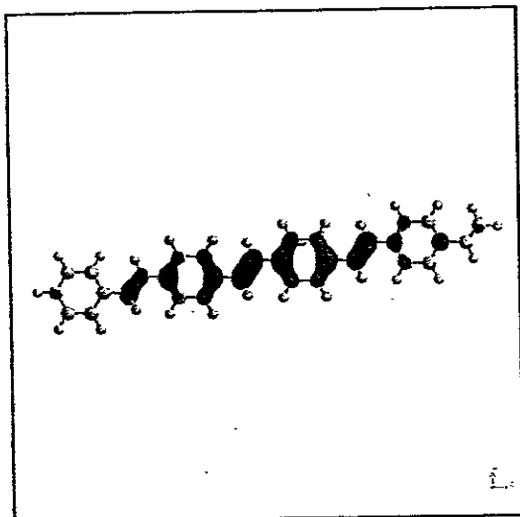


Figura 5G. HOMO, MOPAC, 4 u.

FIGURA 5H

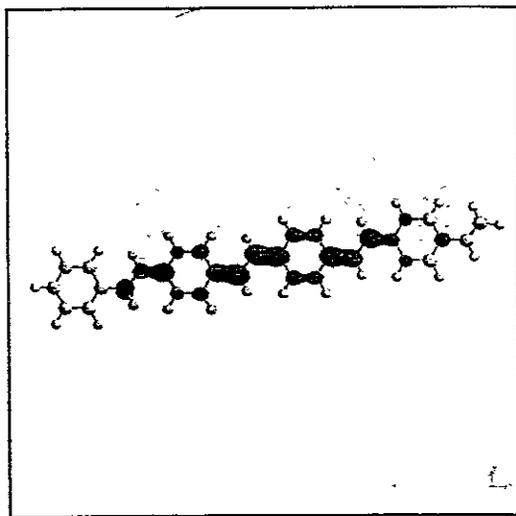


Figura 5H. LUMO, MOPAC, 4 u.

FIGURA 5I

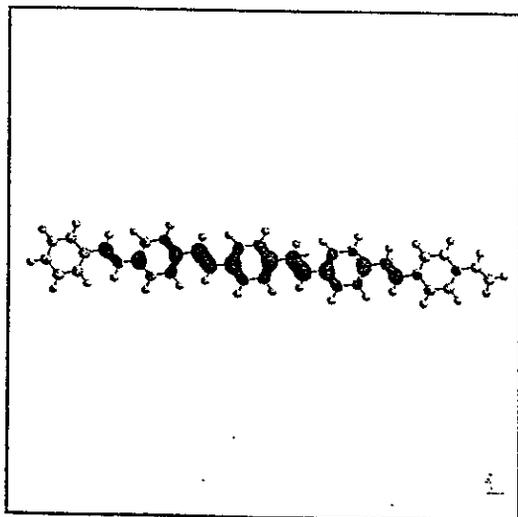


Figura 5I. HOMO, MOPAC,5 u.

FIGURA 5J

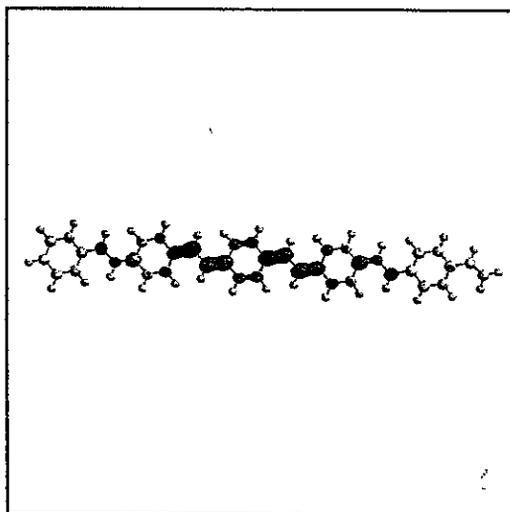


Figura 5J. LUMO, MOPAC,5 u.

FIGURA 5K

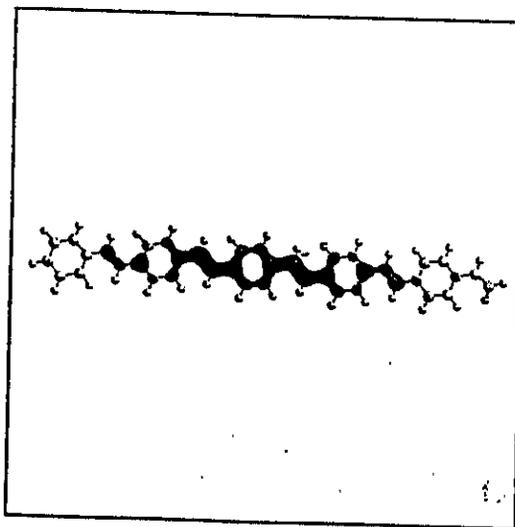


Figura 5K. HOMO y LUMO, MOPAC, 5 U.

FIGURA 5L

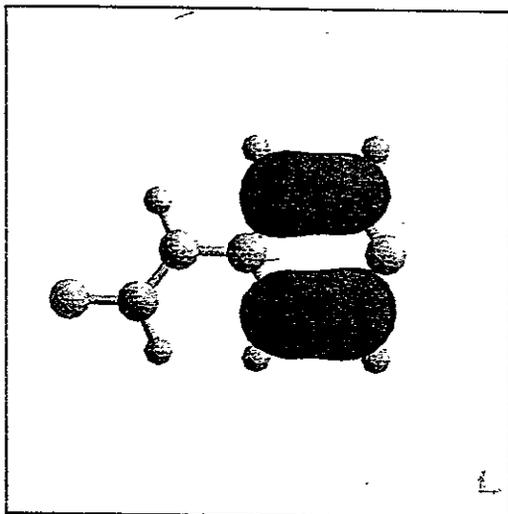


Figura 5L.HOMO,MOPAC,Oligómero infinito.

FIGURA 5M

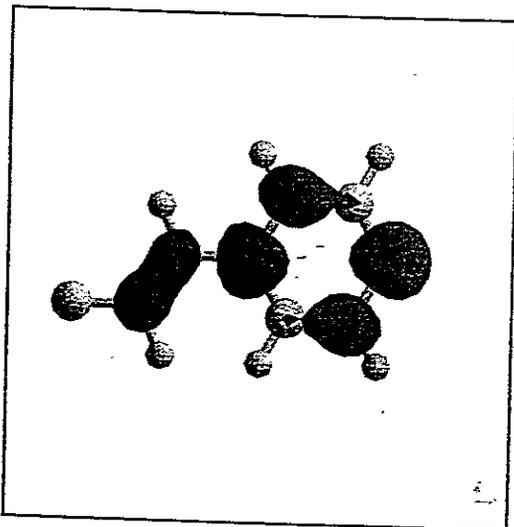


Figura 5M.LUMO,MOPAC,Oligómero infinito.

FIGURA 5N

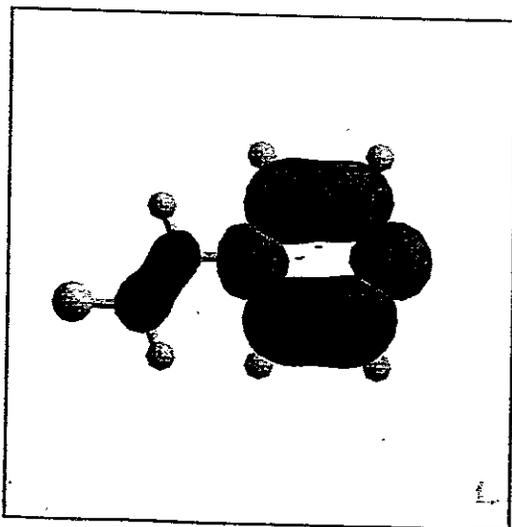


Figura 5N. HOMO y LUMO, MOPAC, Oligómero Infinito.

FIGURA 6A

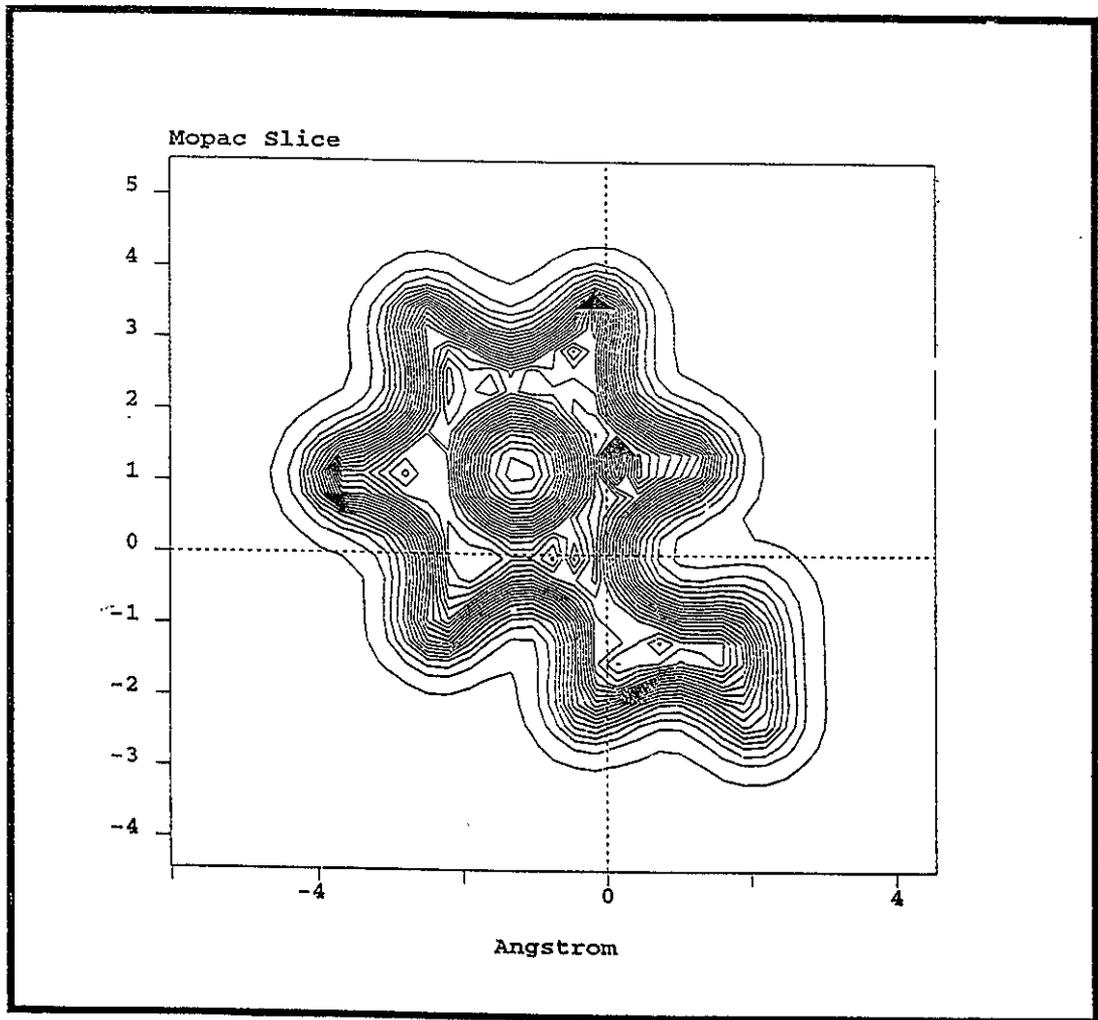


Figura 6A. Densidad de carga para un monómero de PPV, (MOPAC).

FIGURA 6B

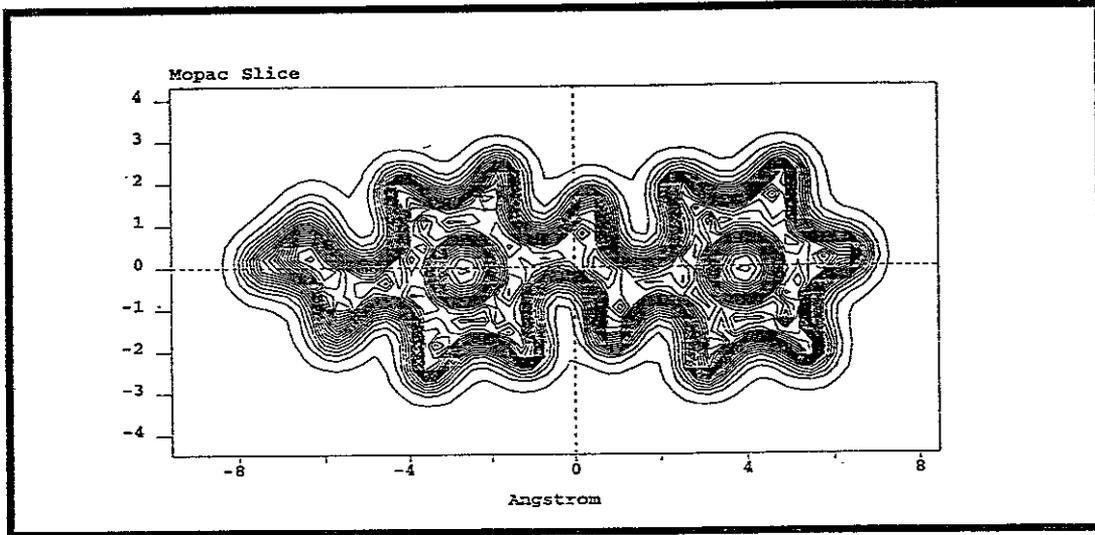


Figura 6B. Densidad de carga para un dímero de PPV, (MOPAC).

FIGURA 6C

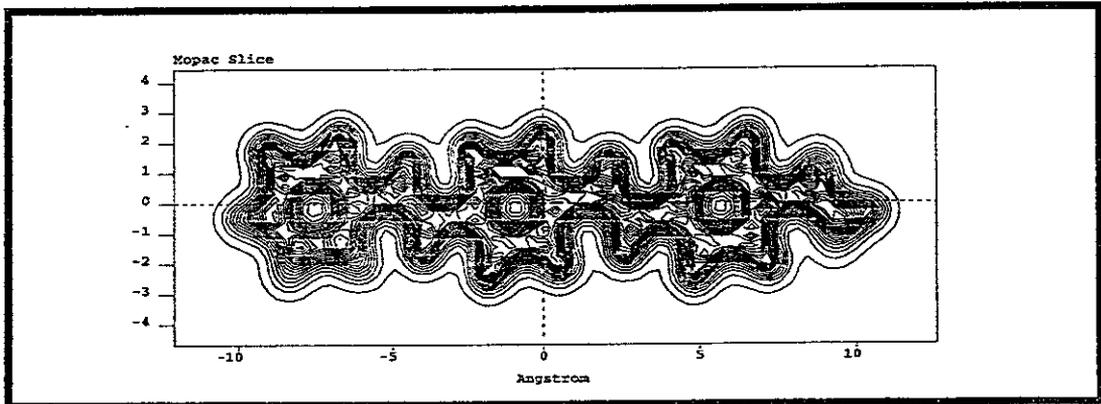


Figura 6C. Densidad de carga para un trímero de PPV, (MOPAC).

FIGURA 6D

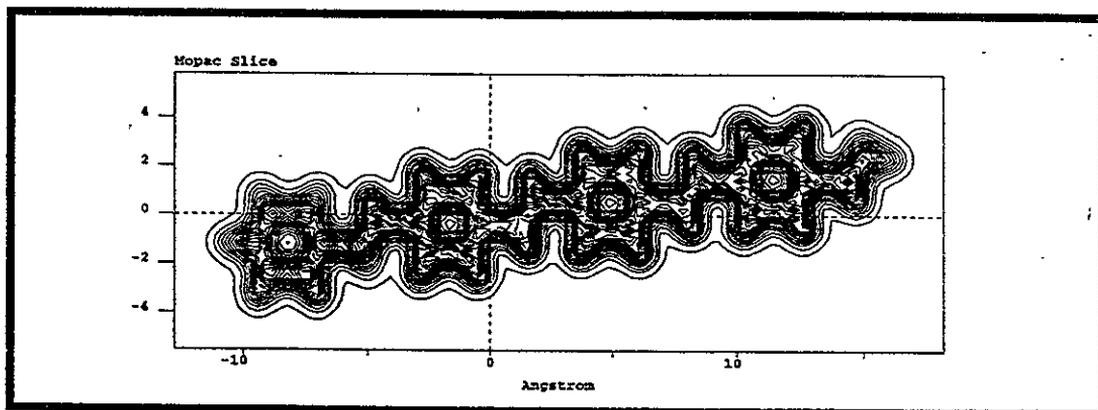


Figura 6D. Densidad de carga para un tetrámero de PPV, (MOPAC).

FIGURA 6E

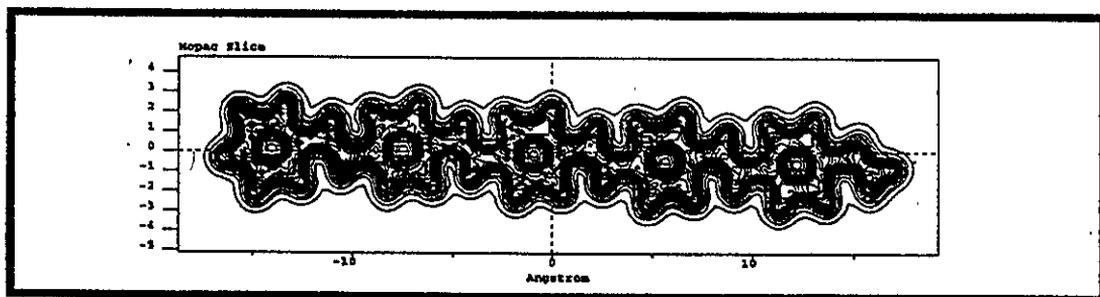


Figura 6E. Densidad de carga para un pentámero de PPV, (MOPAC).

FIGURA 6F

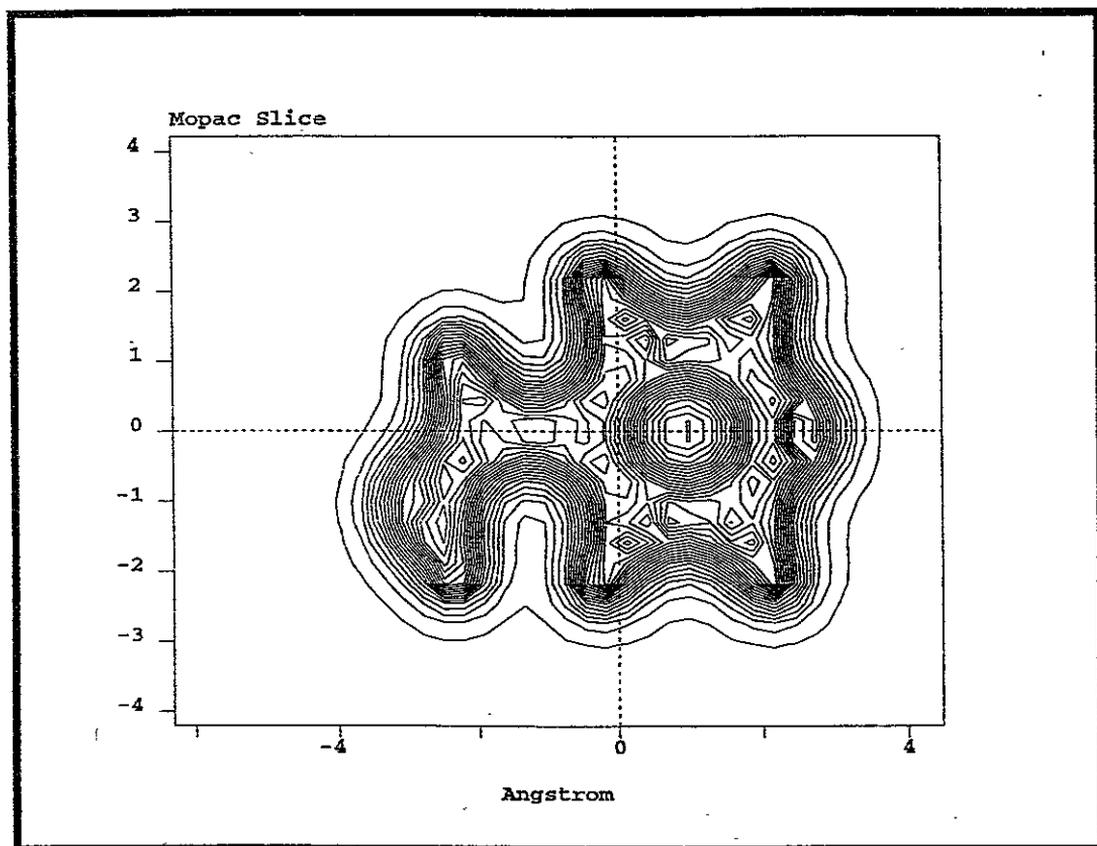


Figura 6F. Densidad de carga para un oligómero infinito de PPV, (MOPAC).

TABLA IV
LONGITUDES DE ENLACE (Å) (GAUSSIAN)

r	1 unidad	2 unid.	3 unid.	4 unid.	5 unid.
c1-c2	1.396	1.396	1.396	1.396	1.396
c2-c3	1.395	1.394	1.393	1.393	1.393
c3-c4	1.406	1.409	1.409	1.409	1.408
c4-c5	1.408	1.410	1.410	1.410	1.410
c5-c6	1.392	1.392	1.391	1.392	1.391
c6-c1	1.399	1.399	1.399	1.399	1.399
c4-c7	1.476	1.468	1.468	1.468	1.468
c7-c8	1.337	1.347	1.348	1.348	1.348
c8-c9		1.466	1.464	1.464	1.464
c9-c10		1.409	1.410	1.410	1.410
c10-c11		1.388	1.387	1.387	1.387
c11-c12		1.409	1.412	1.412	1.412
c12-c13		1.407	1.410	1.410	1.410
c13-c14		1.388	1.387	1.387	1.387
c14-c9		1.411	1.412	1.412	1.412
c12-c15		1.473	1.463	1.463	1.463
c15-c16		1.338	1.349	1.349	1.350
c16-c17			1.464	1.463	1.463
c17-c18			1.409	1.410	1.410
c18-c19			1.388	1.386	1.386
c19-c20			1.409	1.412	1.412
c20-c21			1.407	1.410	1.410
c21-c22			1.388	1.386	1.386
c22-c17			1.412	1.412	1.412
c20-c23			1.472	1.463	1.463
c23-c24			1.388	1.349	1.350
c24-c25				1.464	1.463
c25-c26				1.409	1.410
c26-c27				1.388	1.386
c27-c28				1.409	1.412
c28-c29				1.407	1.410
c29-c30				1.388	1.386
c30-c25				1.412	1.412
c28-c31				1.473	1.463
c31-c32				1.388	1.349
c32-c33					1.464
c33-c34					1.409
c34-c35					1.388
c35-c36					1.409
c36-c37					1.407
c37-c38					1.387
c38-c33					1.412
c36-c39					1.472
c39-c40					1.338

Tabla IV. Longitudes de enlace optimizadas con el código GAUSSIAN.

TABLA V

GAUSSIAN	
U. monoméricas	Energía Total (eV)
1	-8376.23456
2	-16720.23984
3	-25064.25600
4	-33408.27488
5	-41752.29104
Infinito (extra)	-8344.39585

Tabla V. Energía total para los oligómeros de PPV, (GAUSSIAN).

FIGURA 7

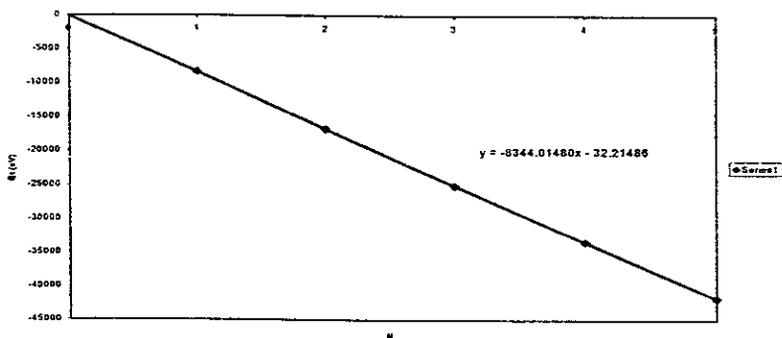


Figura 7. Energía total del oligómero vs número de monómeros, (GAUSSIAN).

FIGURA 8

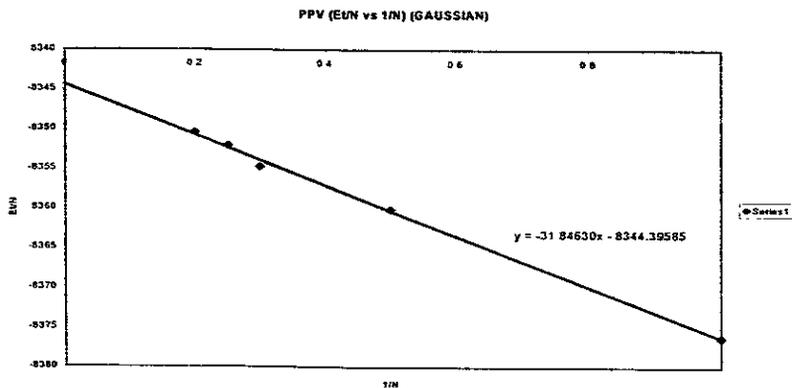


Figura 8. Energía por monómero vs inverso del número de monómeros, (GAUSSIAN).

TABLA VI

ORBITALES (GAUSSIAN)			
Monómeros	HOMO(eV)	LUMO(eV)	(LUMO-HOMO)
1	-6.13768	-0.79342	5.34425
2	-5.47236	-1.59745	3.87491
3	-5.23028	-1.89856	3.33172
4	-5.11632	-2.04462	3.07169
5	-5.04804	-2.13520	2.91284
Infinito (extra)	-4.79446	-2.43819	2.35627

Tabla VI. Energías de los orbitales HOMO y LUMO, (GAUSSIAN).

FIGURA 9

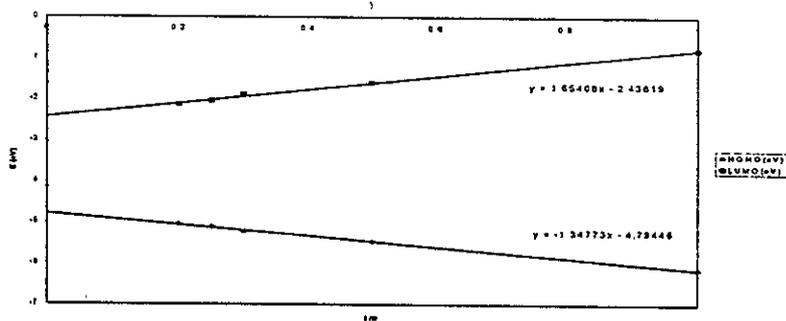


Figura 9. Variación de la energía del HOMO y el LUMO como función del inverso del número de monómeros, (GAUSSIAN).

FIGURA 10

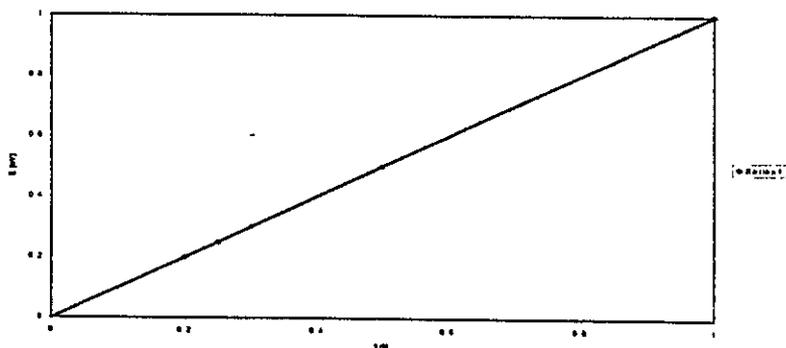


Figura 10. Variación de la diferencia de energías entre el HOMO y el LUMO como función del inverso del número de monómeros, (GAUSSIAN).

FIGURA 11A

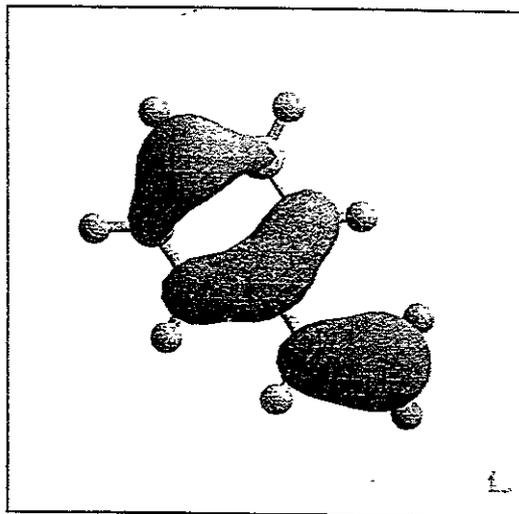


Figura 11A. HOMO, GAUSSIAN, 1 unidad.

FIGURA 11B

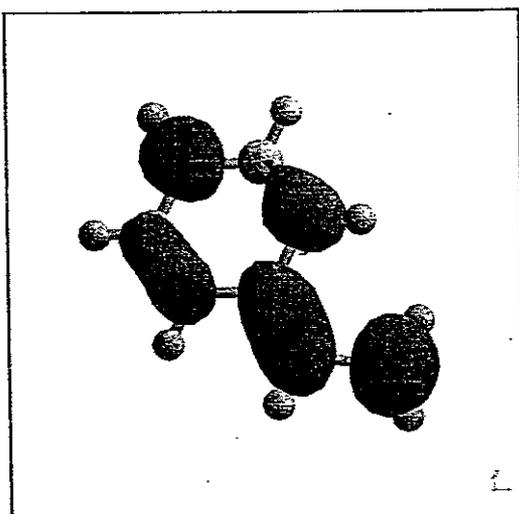


Figura 11B. LUMO, GAUSSIAN, 1 unidad.

FIGURA 11C

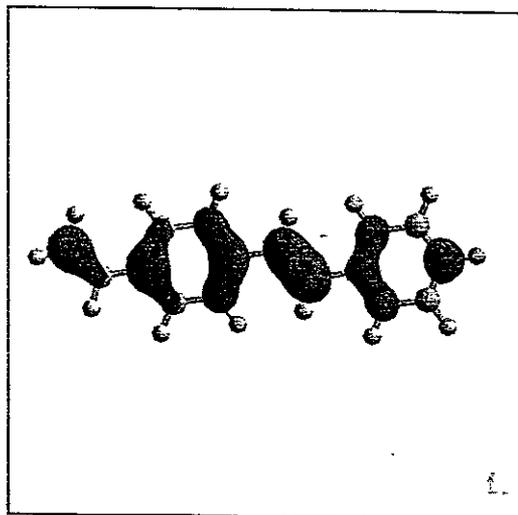


Figura 11C. HOMO, GAUSSIAN, 2 u.

FIGURA 11D

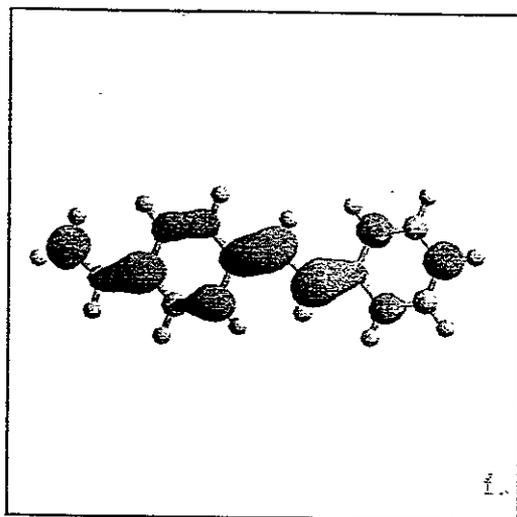


Figura 11D. LUMO, GAUSSIAN, 2 u.

FIGURA 11E

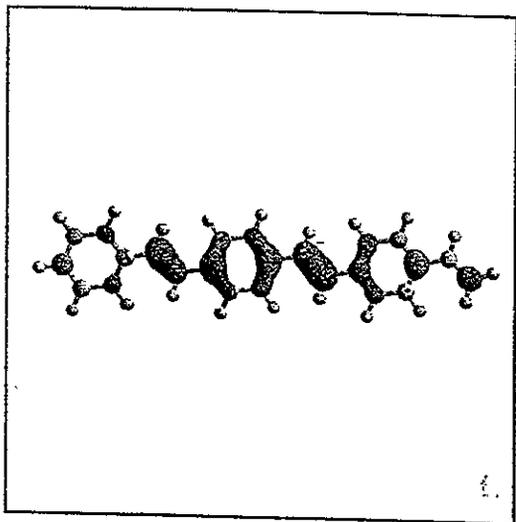


Figura 11E. HOMO, GAUSSIAN, 3 u.

FIGURA 11F

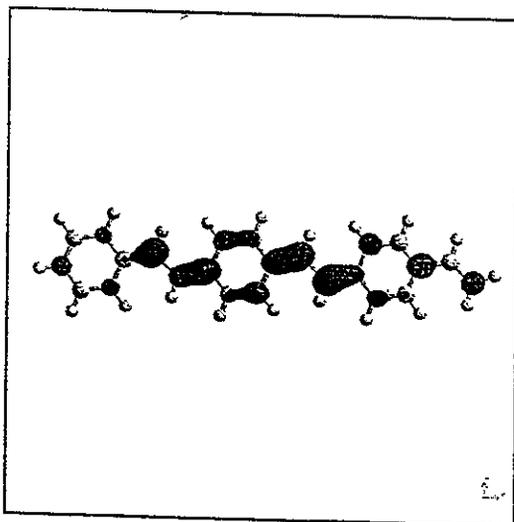


Figura 11F. LUMO, GAUSSIAN, 3 u.

FIGURA 11G

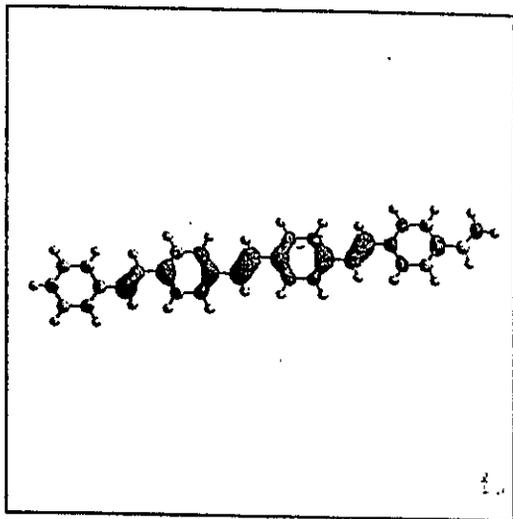


Figura 11G. HOMO, GAUSSIAN, 4 u.

FIGURA 11H

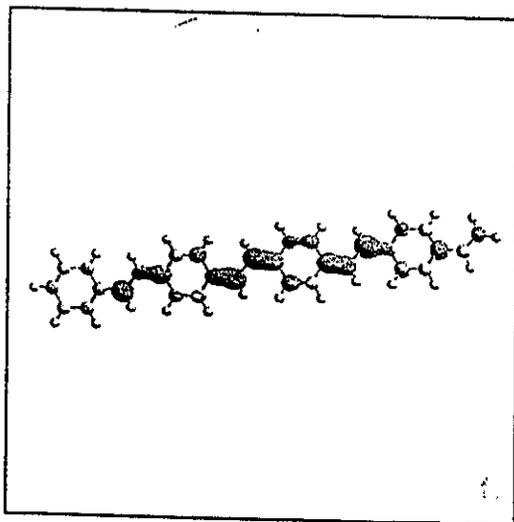


Figura 11H. LUMO, GAUSSIAN, 4 u.

FIGURA 11I

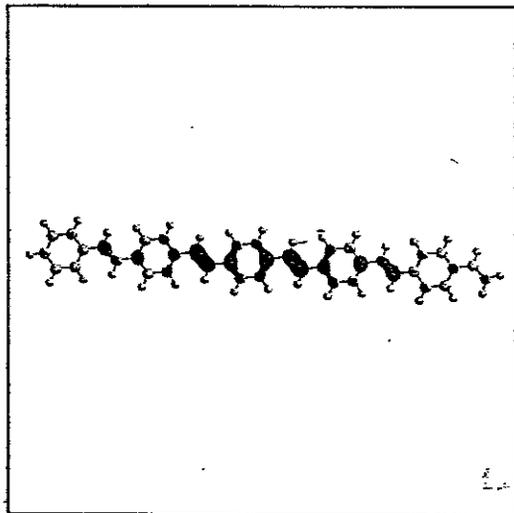


Figura 11I. HOMO, GAUSSIAN,5 u.

FIGURA 11J

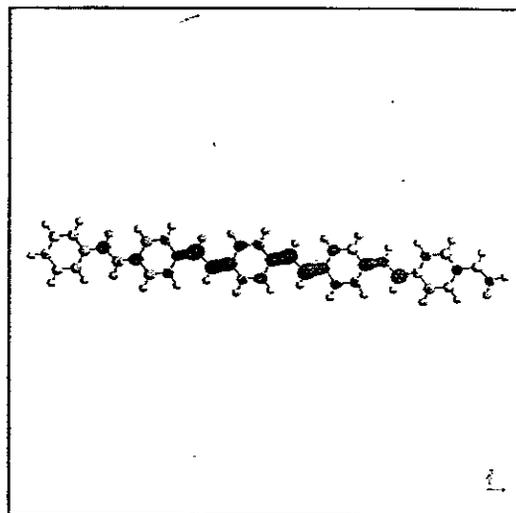


Figura 11J. LUMO, GAUSSIAN,5 u.

FIGURA 11K

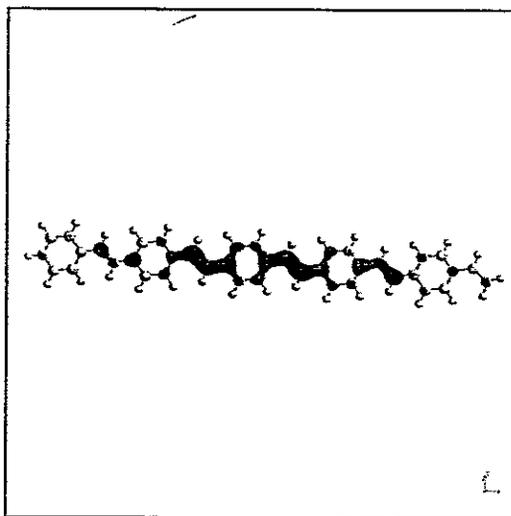


Figura 11K. HOMO y LUMO, GAUSSIAN, 5 U.

FIGURA 12A

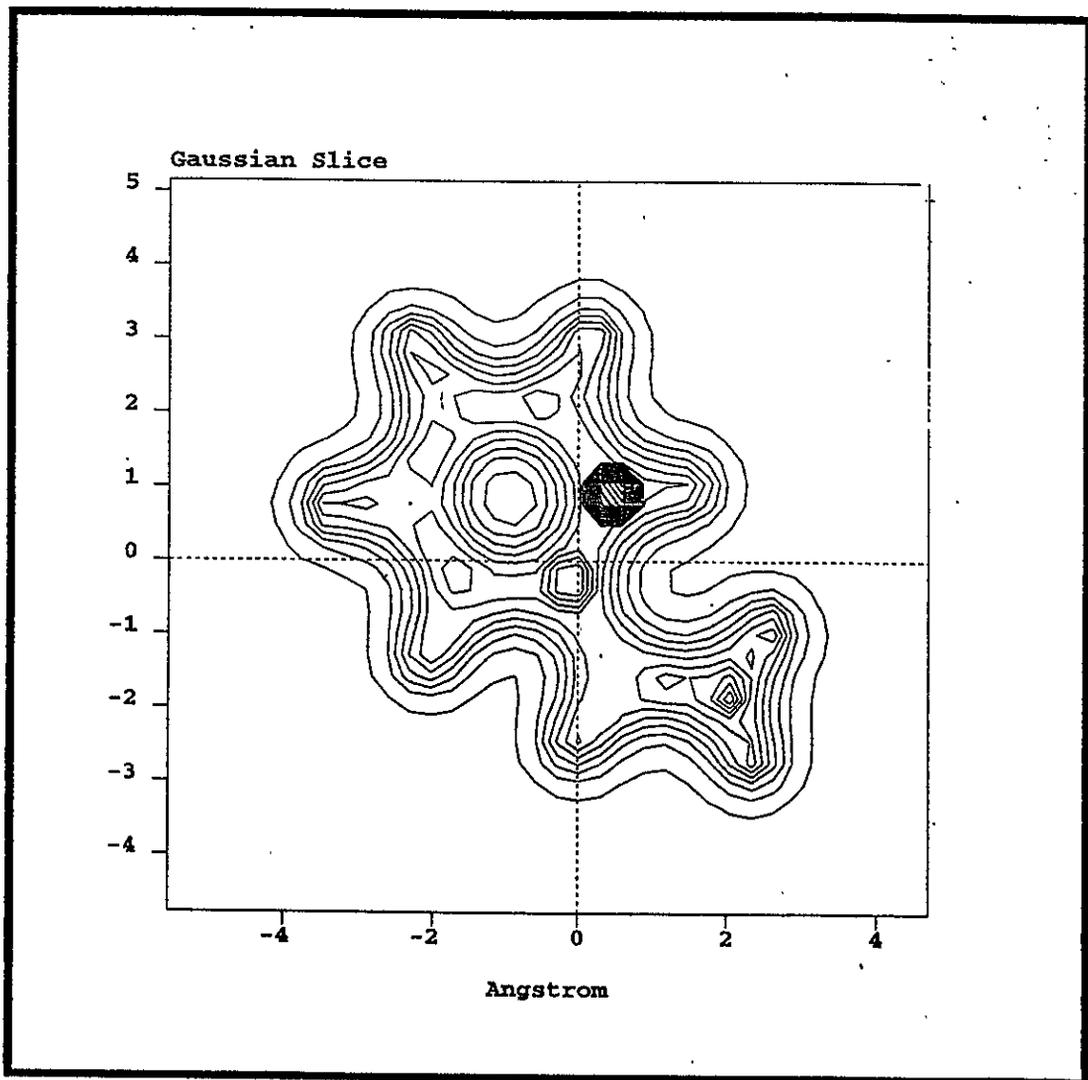


Figura 12A. Densidad de carga para un monómero de PPV, (GAUSSIAN).

FIGURA 12B

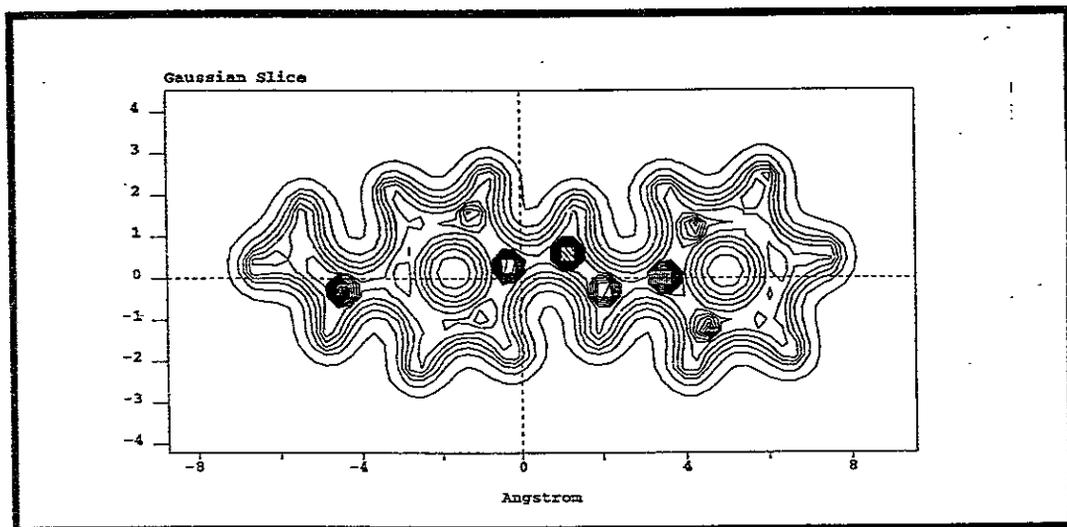


Figura 12B. Densidad de carga para un dímero de PPV, (GAUSSIAN).

FIGURA 12C

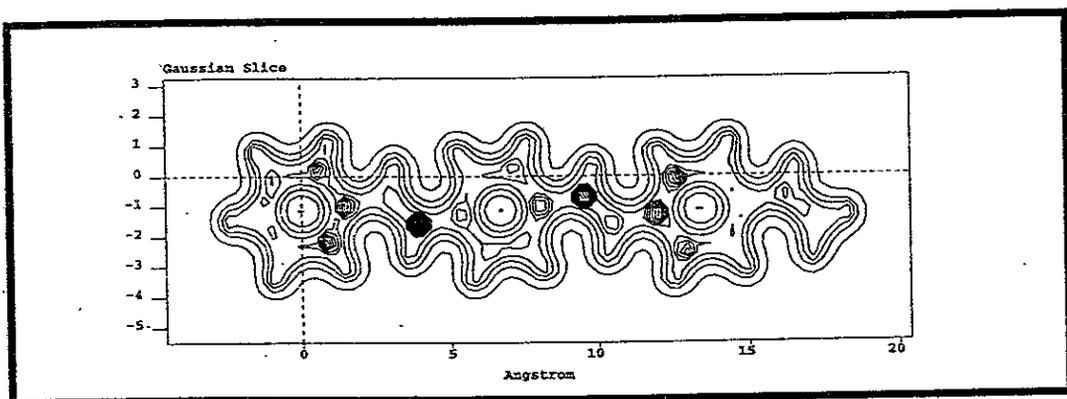


Figura 12C. Densidad de carga para un trímero de PPV, (GAUSSIAN).

FIGURA 12D

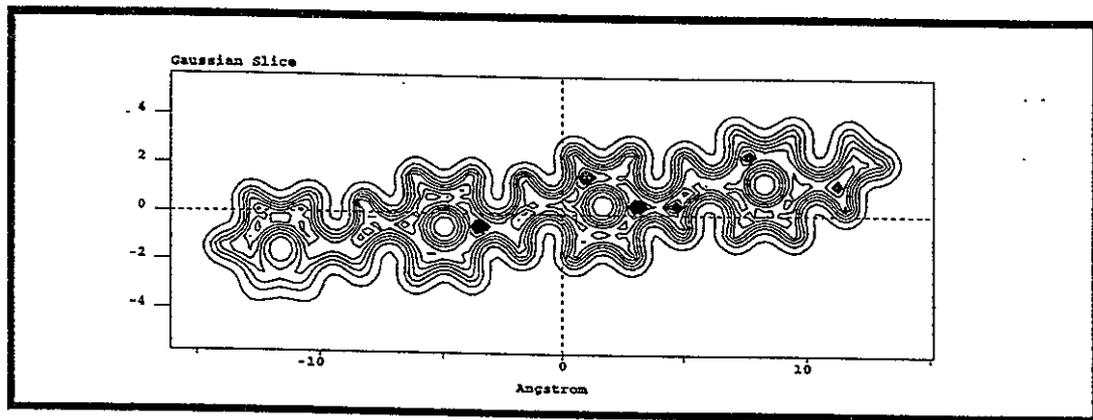


Figura 12D. Densidad de carga para un tetrámero de PPV, (GAUSSIAN).

FIGURA 12E

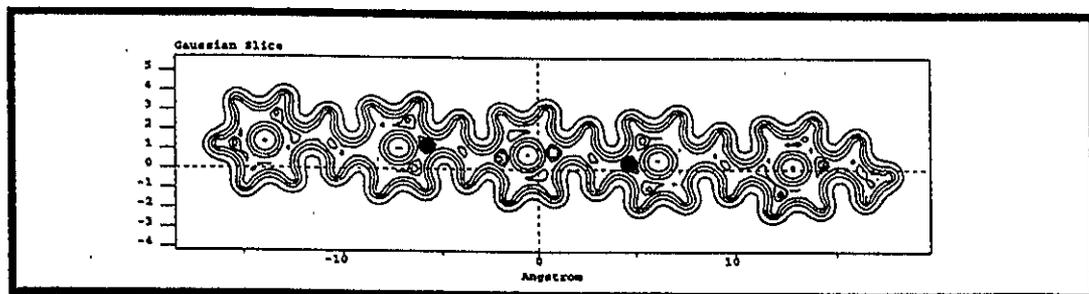


Figura 12E. Densidad de carga para un pentámero de PPV, (GAUSSIAN).

FIGURA 13

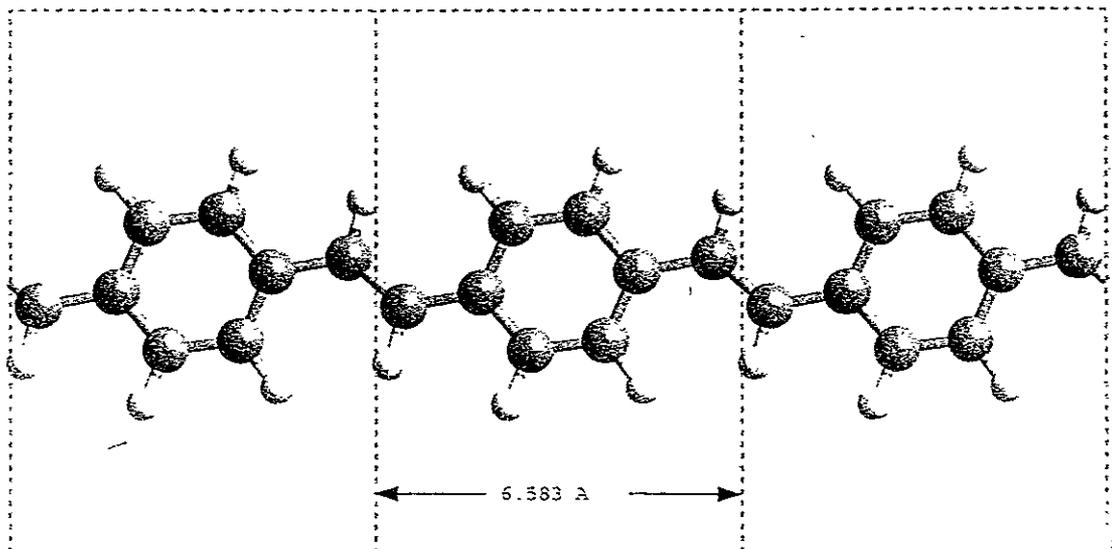


Figura 13. Tres celdas unitarias de la cadena lineal. El parámetro c es el optimado. (CASTEP)

FIGURA 14

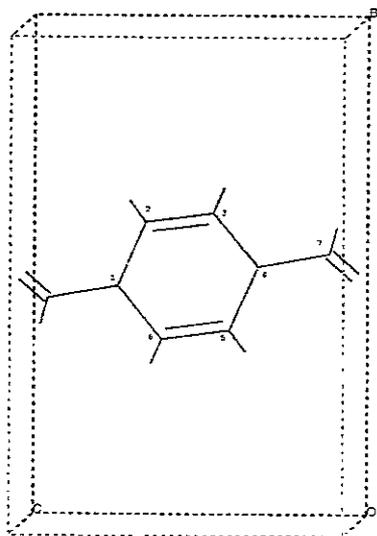


Figura 14. Celda unitaria utilizada en el cálculo de la cadena infinita de PPV, (CASTEP).

TABLA VII

LONGITUDES DE ENLACE (Å) (CASTEP)

r	Monómero de la cadena infinita
c1-c2	1.399
c2-c3	1.361
c3-c4	1.402
c4-c5	1.399
c5-c6	1.361
c6-c1	1.402
c4-c7	1.410
c7-c8	1.349

Tabla VII. Longitudes de enlace para el monómero de la cadena infinita, (CASTEP).

FIGURA 15

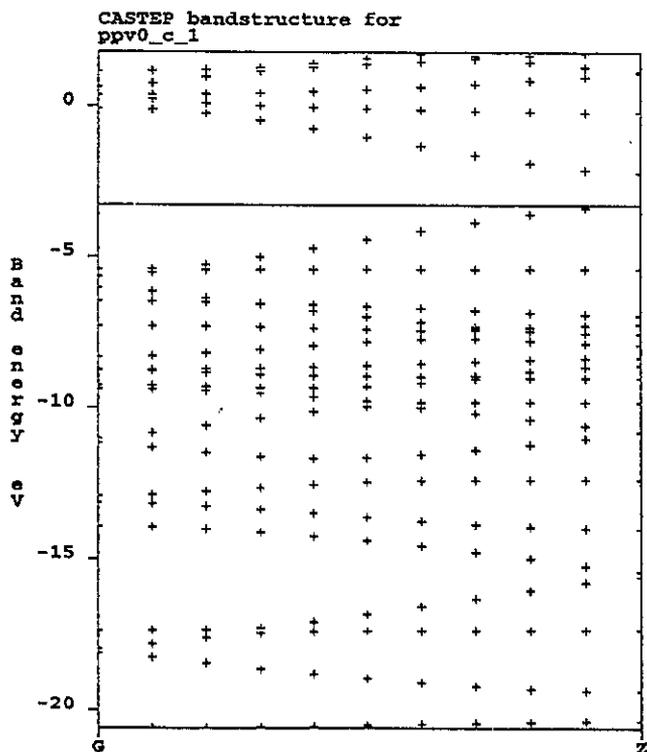


Figura 15. Diagrama de bandas calculado para la cadena infinita, (CASTEP).

FIGURA 16

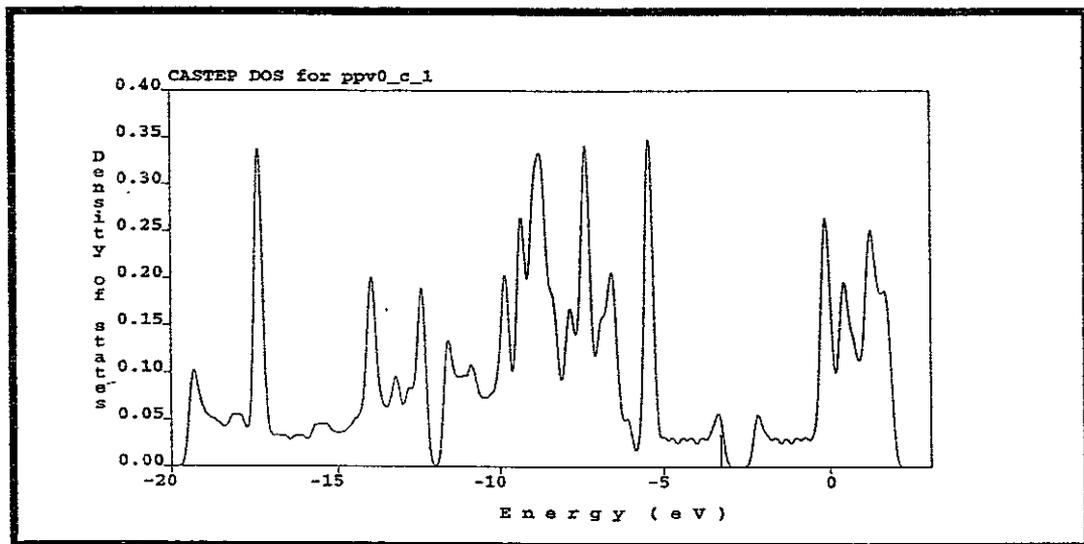


Figura 16. Densidad de estados obtenida a partir del diagrama de bandas, (CASTEP).

FIGURA 17

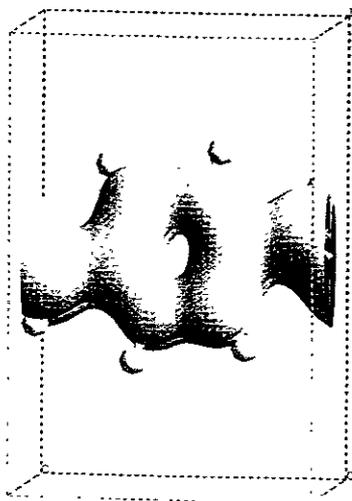


Figura 17. Distribución espacial de la última banda ocupada, (CASTEP).

FIGURA 18

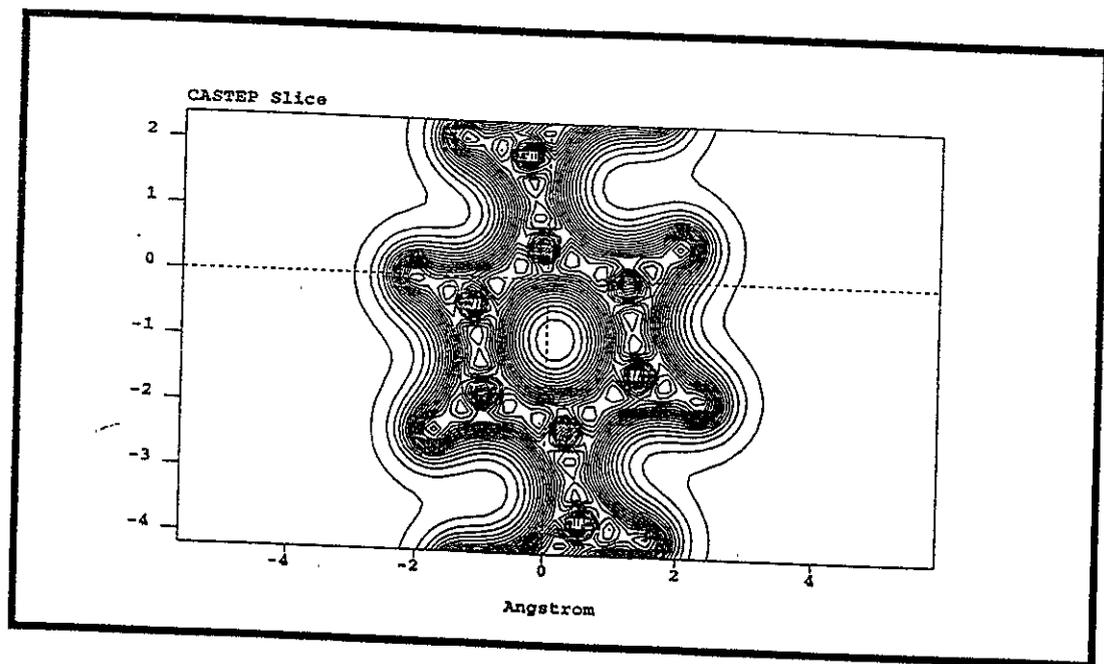


Figura 18. Densidad de carga para un monómero de la cadena infinita, (CASTEP).

TABLA VIII
LONGITUDES DE ENLACE (Å) (SIESTA)

r	1 unidad	2 unid.	3 unid.	4 unid.	5 unid.	Polimero
c1-c2	1.446	1.445	1.441	1.444	1.444	1.454
c2-c3	1.437	1.437	1.438	1.438	1.439	1.409
c3-c4	1.447	1.449	1.446	1.447	1.449	1.452
c4-c5	1.446	1.448	1.448	1.449	1.449	1.454
c5-c6	1.439	1.437	1.436	1.437	1.436	1.409
c6-c1	1.443	1.443	1.446	1.446	1.447	1.452
c4-c7	1.449	1.491	1.485	1.487	1.488	1.445
c7-c8	1.389	1.398	1.396	1.398	1.398	
c8-c9		1.489	1.484	1.484	1.484	
c9-c10		1.452	1.450	1.450	1.450	
c10-c11		1.433	1.430	1.430	1.430	
c11-c12		1.448	1.452	1.452	1.453	
c12-c13		1.449	1.450	1.451	1.451	
c13-c14		1.433	1.431	1.430	1.430	
c14-c9		1.449	1.452	1.451	1.453	
c12-c15		1.493	1.489	1.483	1.483	
c15-c16		1.391	1.402	1.400	1.400	
c16-c17			1.488	1.483	1.483	
c17-c18			1.449	1.451	1.451	
c18-c19			1.433	1.430	1.429	
c19-c20			1.448	1.451	1.453	
c20-c21			1.448	1.450	1.451	
c21-c22			1.433	1.430	1.429	
c22-c17			1.453	1.452	1.453	
c20-c23			1.496	1.482	1.482	
c23-c24			1.390	1.399	1.400	
c24-c25				1.484	1.433	
c25-c26				1.450	1.451	
c26-c27				1.432	1.430	
c27-c28				1.449	1.454	
c28-c29				1.448	1.450	
c29-c30				1.431	1.429	
c30-c25				1.451	1.454	
c28-c31				1.496	1.483	
c31-c32				1.390	1.400	
c32-c33					1.483	
c33-c34					1.449	
c34-c35					1.430	
c35-c36					1.449	
c36-c37					1.448	
c37-c38					1.434	
c38-c33					1.453	

c36-c39					1.495	
c39-c40					1.390	

Tabla VIII. Longitudes de enlace optimizadas con el código SIESTA.

TABLA IX

Unidades monoméricas	Energía Total
1	-1349.85
2	-2670.03
3	-3990.23
4	-5310.47
5	-6630.65
Polímero (calculado)	-1321.00
Polímero (extrapolado)	-1320.19

Tabla IX. Energía total calculada para los oligómeros de PPV, (SIESTA).

FIGURA 19

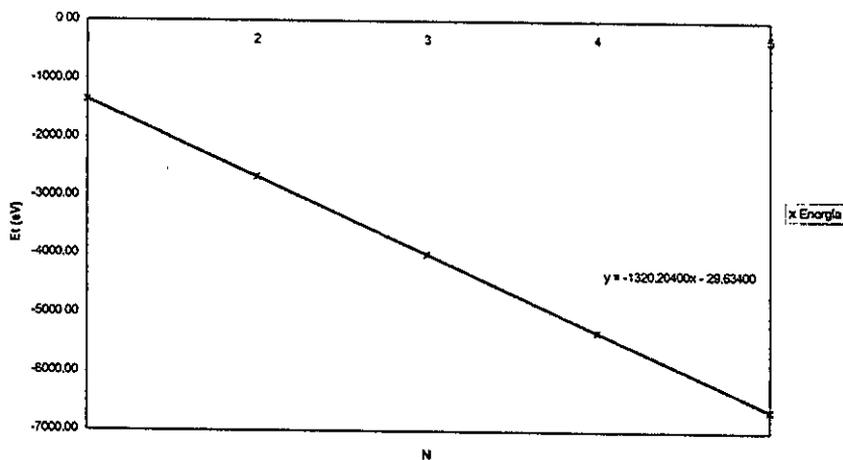


Figura 19. Energía total del oligómero vs el número de monómeros, (SIESTA).

FIGURA 20

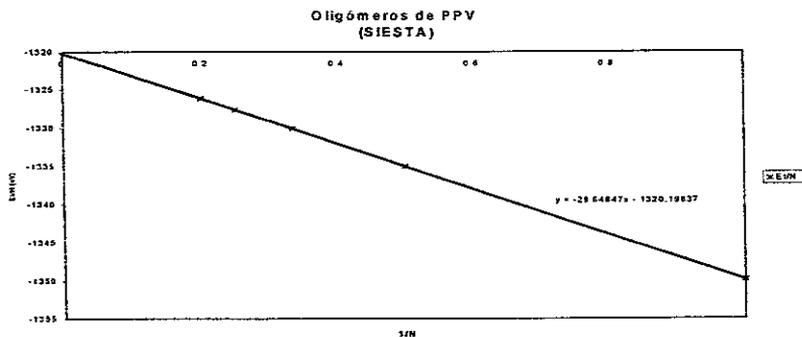


Figura 20. Energía total vs número de monómeros, (SIESTA).

TABLA X

ORBITALES (SIESTA)							
	Monómero	Dímero	Trímero	Tetrámero	Pentámero	Polímero (calculado)	Polímero (extrapolado)
HOMO	-6.64	-6.15	-5.96	-5.92	-5.77	-7.82	-5.61
LUMO	-3.06	-3.75	-3.99	-4.16	-4.16	-2.51	-4.46
H-L	3.58	2.4	1.97	1.76	1.61	5.31	1.14

Tabla X. Energías de los orbitales HOMO y LUMO, (SIESTA).

FIGURA 21

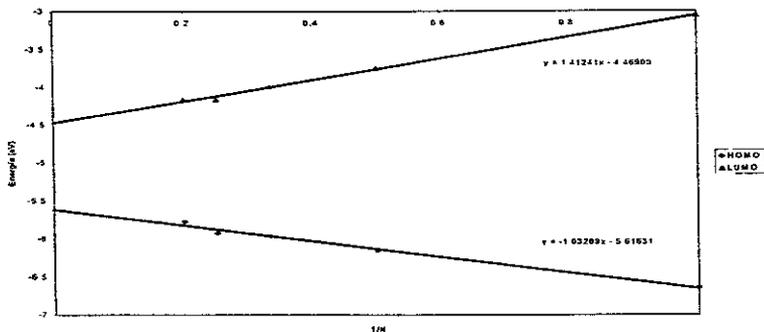


Figura 21. Variación del HOMO y LUMO vs el inverso de monómeros, (SIESTA).

FIGURA 22

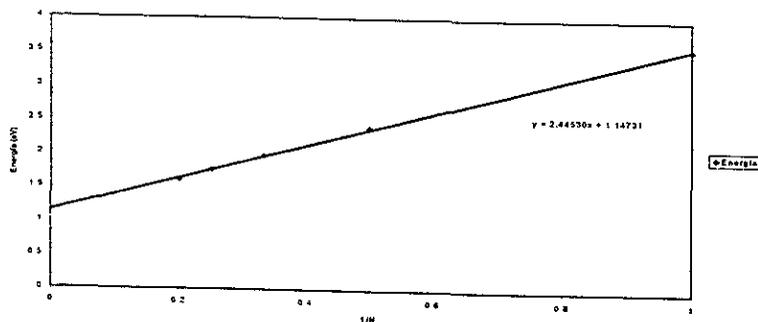


Figura 22. Variación de la diferencia de energías entre el HOMO y el LUMO como función del inverso del número de monómeros en el oligómero, (SIESTA).

FIGURA 23

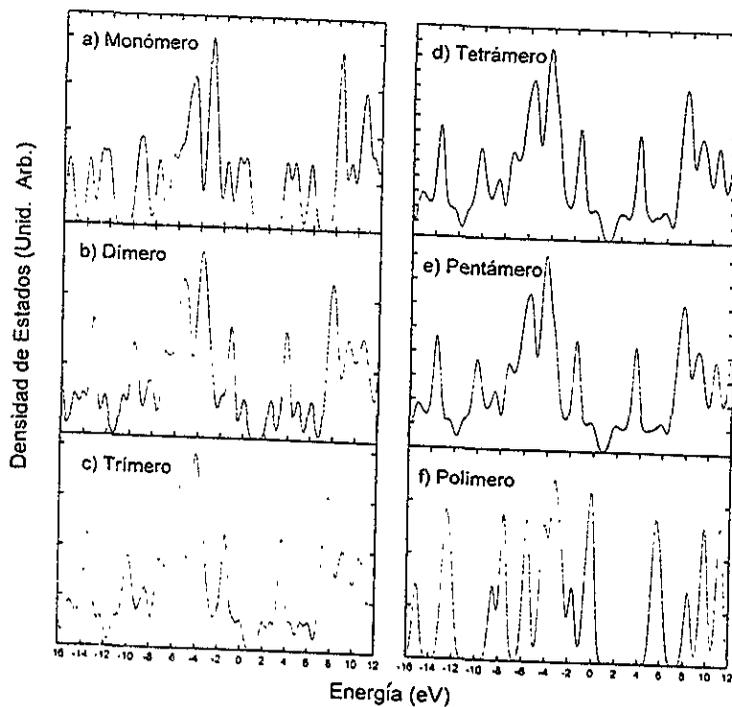


Figura 23. Densidad de estados para las cinco unidades de oligómeros (23A-23D) y para la cadena infinita (23F), (SIESTA).

FIGURA 24A

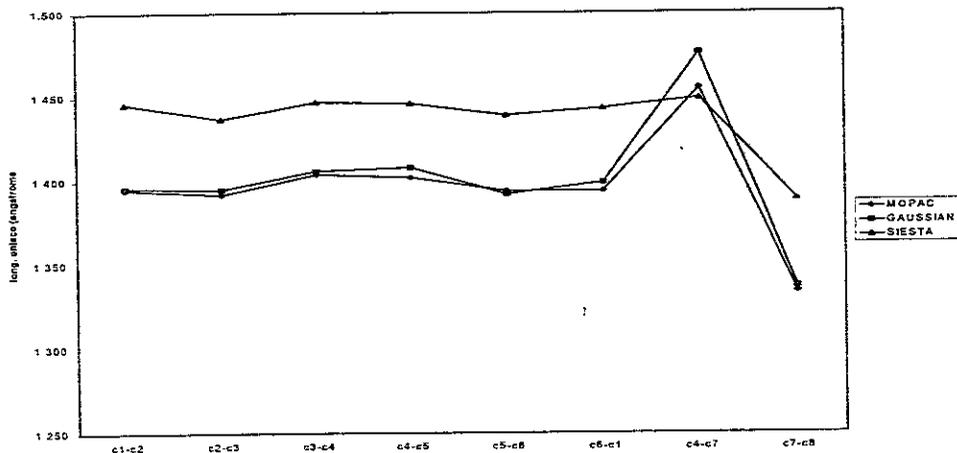


Figura 24A. Longitudes de enlace para los monómeros de PPV calculadas con los códigos MOPAC, GAUSSIAN y SIESTA.

FIGURA 24B

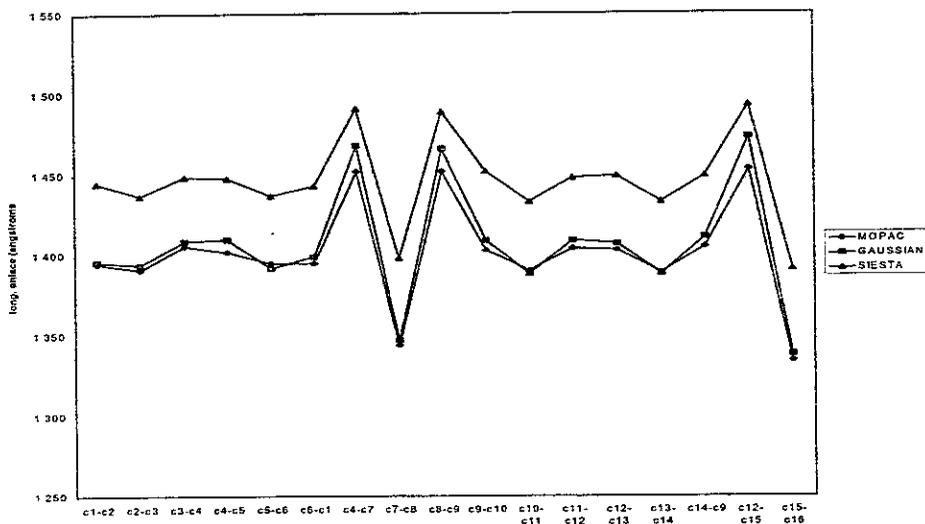


Figura 24B. Longitudes de enlace para los dímeros de PPV calculados con MOPAC, GAUSSIAN y SIESTA.

FIGURA 24C.

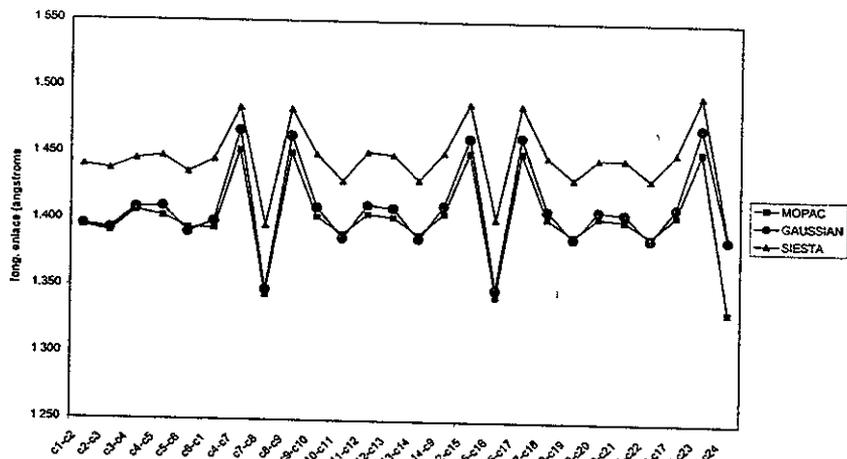


Figura 24C. Longitudes de enlace para los trimeros de PPV calculados con MOPAC, GAUSSIAN y SIESTA.

FIGURA 24D

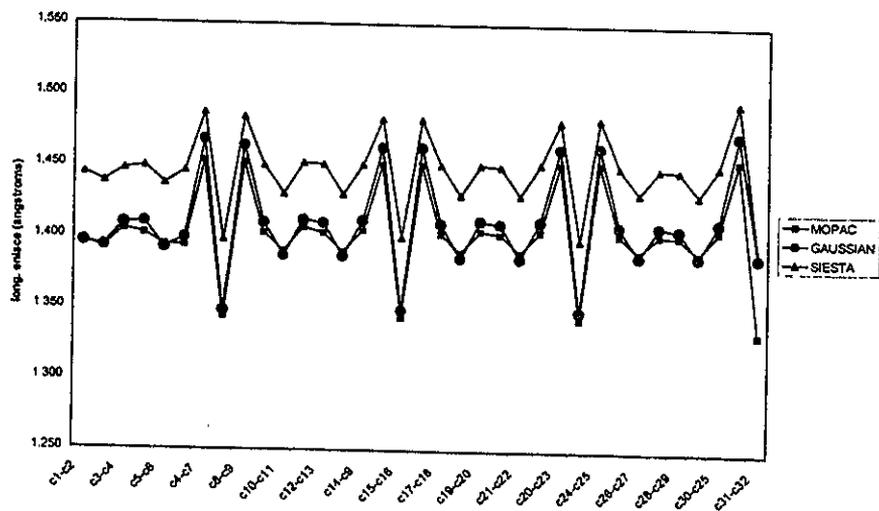


Figura 24D. Longitudes de enlace para los tetrameros de PPV calculados con MOPAC, GAUSSIAN y SIESTA.

FIGURA 24E

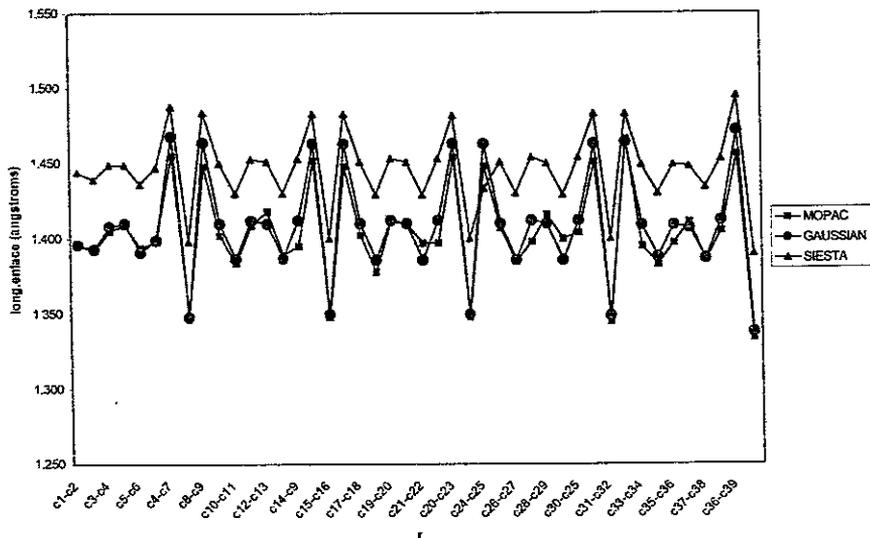


TABLA XI

ÁNGULOS DIHEDRALES

	MOPAC	GAUSSIAN	SIESTA
MONÓMERO			
c3-c4-c7-c8	-160.7	-180	179.9
c5-c4-c7-c8	19.6	0	-0.1
DÍMERO			
c3-c4-c7-c8	-179.1	179.4	180
c5-c4-c7-c8	1.1	-0.6	0
c11-c12-c15-c16	163.1	-179.9	179.9
c13-c12-c15-c17	-17.2	0	-0.1
TRÍMERO			
c3-c4-c7-c8	-173.2	179.3	180
c5-c4-c7-c8	-8.4	-0.7	0
c11-c12-c15-c16	-179.3	179.8	180
c13-c12-c15-c17	0.7	-0.2	0
c19-c20-c23-c24	-162	-179.9	179.9
c21-c20-c23-c25	18.3	0.1	-0.1
TETRÁMERO			
c3-c4-c7-c8	161.3	175.8	173.8
c5-c4-c7-c8	-19.3	-4.4	-6.8
c11-c12-c15-c16	-179.7	176.6	176.2
c13-c12-c15-c17	0.5	-3.7	-5
c19-c20-c23-c24	-179.4	176.4	173.8
c21-c20-c23-c25	0.8	-3.3	-5.8
c27-c28-c31-c32	-160.1	179.5	-174.5
c29-c28-c31-c33	20.3	-0.3	5.2
PENTÁMERO			
c3-c4-c7-c8	174	179.1	-180
c5-c4-c7-c8	-6.5	-0.9	0
c11-c12-c15-c16	178.4	179.7	180
c13-c12-c15-c17	-0.8	-0.4	0
c19-c20-c23-c24	177.5	179.9	-180
c21-c20-c23-c25	-1.7	-0.1	0
c27-c28-c31-c32	179.5	180	180
c29-c28-c31-c33	-0.7	0	0
c35-c36-c39-c40	-161.8	-179.9	-180
c37-c36-c39-c41	18.4	0.1	0
POLÍMERO			
c2-c3-c4-c7	180.0	180.0	178.4
c6-c5-c4-c7	-0.1	-180	-178.4

Tabla XI. Angulos dihedrales para los oligómeros de PPV.

TABLA XII

Monómero				
	MOPAC	GAUSSIAN	SIESTA	
	9.09	5.34	3.58	
Dímero				
	MOPAC	GAUSSIAN	SIESTA	
	7.72	3.87	2.4	
Trímero				
	MOPAC	GAUSSIAN	SIESTA	
	7.27	3.34	1.97	
Tetrámero				
	MOPAC	GAUSSIAN	SIESTA	
	7.08	3.07	1.76	
Pentámero				
	MOPAC	GAUSSIAN	SIESTA	
	6.92	2.91	1.61	
Cadena Infinita				
MOPAC	GAUSSIAN	CASTEP (punto Γ)	CASTEP (punto Z)	SIESTA
5.38*	2.36*			1.15*
9.49		5.34	1.07	5.31
*Valores extrapolados				

Tabla XII. Brechas de Energía para los oligómeros de PPV.

TABLA XIII
COMPARACIÓN TEÓRICO-EXPERIMENTAL

r	Longitudes de enlace (Å)					Estibileno experimental **
	MOPAC	GAUSSIAN	SIESTA	Estibileno teórico *		
				3-21G	AM1	
c1-c2	1.395	1.396	1.445	1.382	1.394	1.381
c2-c3	1.391	1.394	1.437	1.383	1.392	1.384
c3-c4	1.406	1.409	1.449	1.394	1.405	1.392
c4-c5	1.402	1.410	1.448	1.394	1.402	1.397
c5-c6	1.395	1.392	1.437	1.380	1.393	1.381
c6-c1	1.395	1.399	1.443	1.386	1.395	1.383
c4-c7	1.452	1.468	1.491	1.476	1.453	1.471
c7-c8	1.344	1.347	1.398	1.325	1.344	1.326
c8-c9	1.452	1.466	1.489			1.471
c9-c10	1.403	1.409	1.452			1.397
c10-c11	1.390	1.388	1.433			1.381
c11-c12	1.404	1.409	1.448			1.383
c12-c13	1.403	1.407	1.449			1.381
c13-c14	1.389	1.388	1.433			1.384
c14-c9	1.405	1.411	1.449			1.392
c12-c15	1.453	1.473	1.493			
c15-c16	1.334	1.338	1.391			

* Lhost y Bredas, J. Chem. Phys. **96**(7), 1992, 5281.
** Boustra et al, Acta Crystallogr. Sect. C40(1984), 63.

TABLA XIII. Resultados para dímeros de PPV, y valores teóricos y experimentales para el estibileno.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

En el capítulo IV se presentaron los resultados correspondientes al cálculo de las propiedades electrónicas del poli (*para*-fenileno vinileno) (PPV). Su estudio se llevó a cabo por medio del análisis de oligómeros discretos con uno, dos, tres, cuatro y cinco anillos fenílicos, y por medio de una cadena periódica e infinita. Los cálculos para los sistemas de oligómeros discretos se realizaron con los códigos MOPAC, GAUSSIAN y SIESTA mientras que los cálculos de la cadena infinita fueron realizados con los códigos CASTEP y SIESTA (todos ellos descritos en el capítulo III).

A partir de los resultados reportados y analizados podemos decir que el estudio de las propiedades del PPV nos ha proporcionado buenos resultados ya que los datos obtenidos con los diferentes códigos de cómputo (MOPAC, GAUSSIAN, CASTEP y SIESTA) en general se han podido comparar bien con los resultados reportados en la literatura, y el comportamiento ha sido análogo, es por esto que se puede concluir lo siguiente:

Las longitudes de enlace calculadas para los diferentes sistemas de oligómeros, prácticamente no cambian conforme se les suman monómeros a los oligómeros, esto se observa porque las diferencias en las distancias oscilan entre 0.01 y 0.02 Å.

Ahora bien, el comportamiento de las longitudes de enlace para el monómero de la cadena infinita es muy irregular con respecto a las de los sistemas de oligómeros y se presentan variaciones de 0.1 Å.

En el caso de los sistemas de oligómeros y de la cadena infinita, las longitudes de enlace son grandes para un doble enlace y pequeñas para un enlace sencillo comparadas con las longitudes de enlace C-C reportadas en el *Handbook of Chemistry and Physics* [5], este comportamiento sugiere que debido al tamaño de las distancias existe una deslocalización electrónica; para la cadena infinita se presenta en

todo el monómero, a diferencia del caso de los oligómeros en donde la deslocalización parece presentarse solo en los anillos.

Al comparar las longitudes de enlace de los cálculos del dímero de PPV, con los valores teóricos [1] y experimentales [2] para cristales de *trans*-estibileno, se encontró que la discrepancia entre los resultados que obtuvimos y los reportados no pasa del 4%, esto nos permite considerar que nuestros cálculos tienen un buen grado de confiabilidad.

Para los sistemas discretos de oligómeros se observa una alternancia de enlaces sencillos y dobles, y aunque las longitudes de enlace calculadas con los códigos MOPAC, GAUSSIAN y SIESTA no son exactamente iguales, la tendencia a formar enlaces sencillos y dobles es la misma.

En cuanto a la geometría, se comparó la teoría y experimentos del *trans*-estibileno, con los cálculos efectuados para los dímeros de PPV. Experimentalmente la torsión para el polímero es de $7^\circ \pm 6^\circ$ [3], mientras que en los cálculos teóricos [1] reportan que el *trans*-estibileno puede ser considerado coplanar con los anillos fenílicos rotados alrededor de 3° - 7° con respecto al plano de la unión vinílica. Lo que nosotros encontramos es que de acuerdo a los resultados de la tabla XI, capítulo IV, se puede decir que GAUSSIAN y SIESTA tienen una mayor concordancia con el experimento, a diferencia de los resultados obtenidos con MOPAC, en el que la variación en los ángulos de torsión es mucho mayor. En general la geometría de los anillos es plana para todos los casos.

Conforme aumenta el número de monómeros, la distorsión introducida en los oligómeros por tratarse de sistemas finitos se localiza en los extremos, y la contribución de los hidrógenos terminales es de 27.2 eV, constante y afecta poco a la estabilización del polímero. Las energías de formación del polímero¹ que se calcularon son de 0.15 eV con MOPAC y 4.63 eV con GAUSSIAN, encontrándose que rápidamente se alcanza convergencia en la estructura ya que mientras mayor sea el número de unidades monoméricas, el polímero se estabilizará en un estado de menor energía, siguiendo un comportamiento lineal.

La energía total para los sistemas de oligómeros, calculada con los diferentes códigos, creció negativamente conforme se aumentaron oligómeros al sistema.

¹ Obtenida al restar $\Delta E - E_{2H}$, con ΔE igual a la diferencia de energías totales entre el oligómero de un monómero y el monómero de la cadena infinita, y E_{2H} la contribución de los hidrógenos terminales.

Después de analizar el comportamiento del máximo orbital ocupado (HOMO) y el mínimo orbital desocupado (LUMO), así como la diferencia entre ambos como función del inverso del número de monómeros, se pudo observar que el LUMO decrece mientras que el HOMO crece, y en consecuencia el tamaño de la brecha prohibida disminuye conforme el número de monómeros aumenta, presentándose un comportamiento lineal en todos los casos.

El valor experimental para la brecha prohibida es de 2.46 eV [4]. En el caso del código MOPAC la brecha obtenida (punto Γ) fue sobreestimada resultando igual a 9.49 y 5.38 eV, en los casos calculado y extrapolado. Con los códigos CASTEP y SIESTA el tamaño de la brecha fue subestimado y resultó de 1.07 y 1.15 eV para el caso de la cadena infinita (en el punto Z). El valor más cercano al experimental fue el que se obtuvo al extrapolar los resultados obtenidos con el código GAUSSIAN, y se obtuvo un valor de 4.36 eV (punto Γ).

Pudimos observar que MOPAC sobreestima el valor de la brecha prohibida, esto es de esperarse ya que se trata de un cálculo semiempírico con el método de H-F. CASTEP y SIESTA subestiman el valor de la brecha en el punto Z, y esto se justifica porque ambos códigos utilizan la aproximación LDA. GAUSSIAN es el código que proporcionó el valor de la brecha más cercano al valor experimental, indicándonos que el funcional híbrido que utiliza para realizar los cálculos proporciona buenos resultados.

En las gráficas de densidades de estados obtenidas con los códigos CASTEP y SIESTA se pudieron ubicar las brechas prohibidas y las regiones en las que existen estados extendidos para los electrones. En el caso de CASTEP, la densidad de estados obtenida a partir del diagrama de bandas tiene localizada la banda de valencia de -19.5 a -4 eV, la banda de conducción comienza a partir de -3 eV, y tiene por lo tanto una brecha de 1.07 eV, la cual confirma que el PPV tiene un comportamiento tipo semiconductor. En el caso de SIESTA, la banda de valencia se encuentra de -18 a 0.8 eV, la banda de conducción comienza a partir de 1.3 eV, y la brecha es de 1.15 eV (el nivel de Fermi fue ajustado de manera que quedara alrededor del cero).

En lo que respecta a la distribución espacial de los orbitales HOMO y LUMO se puede apreciar que ambos orbitales tienden a localizarse en la parte central de la molécula conforme el oligómero crece. En particular, el HOMO se localiza en el doble enlace y en las caras de los anillos, en cambio el LUMO se localiza principalmente en los enlaces sencillos y en los lados externos de los anillos. En el caso de la cadena infinita, el HOMO de la última banda de valencia se localiza sobre toda la

cadena, y no únicamente en los enlaces dobles y en las caras de los anillos como en el caso de los sistemas de oligómeros.

En cuanto al análisis correspondiente a la densidad de carga para los diferentes sistemas de oligómeros, y para el monómero de la cadena infinita, se pudieron apreciar las regiones de concentración de carga, y por lo tanto la ubicación de los enlaces covalentes. En general se puede decir que la carga tiende a concentrarse entre los átomos de carbono de los anillos y muy fuertemente en el doble enlace vinílico, dando como consecuencia que la carga se transfiera fácilmente a través de los anillos y enlaces que los unen, y se expliquen así las propiedades semiconductoras que caracterizan al PPV.

Todos estos puntos de análisis nos han proporcionado información sobre la estructura electrónica del PPV, permitiéndonos comprobar que el PPV es un polímero semiconductor cuyo esqueleto formado por enlaces dobles y sencillos alternados, dan como resultado una red π conjugada con una brecha relativamente pequeña que permite una fácil transferencia de carga.

Podemos decir que los cálculos efectuados con los diferentes métodos nos permitió comparar y comprobar los resultados obtenidos con ellos, MOPAC por ejemplo, proporciona buenos resultados cualitativos pero siempre sobreestimados. GAUSSIAN realiza los cálculos considerando los electrones de valencia y también los del core, por lo que las energías totales resultan muy grandes, pero en el cálculo de las longitudes de enlace, ángulos dihedrales, la brecha energética y orbitales espaciales, proporciona muy buenos resultados con el inconveniente de que no nos permitió realizar el cálculo para el caso periódico e infinito. En CASTEP se efectuó la simulación de la cadena infinita y nos permitió efectuar optimización geométrica, cálculo de ángulos dihedrales, el análisis del diagrama de bandas y densidad de estados para obtener la brecha prohibida. Y finalmente SIESTA, con el que se efectuaron todos los cálculos aquí analizados, y que sobreestimó las longitudes de enlace y subestimó las brechas, pero dio buenos resultados en el cálculo de energías totales y ángulos dihedrales, esto debido a que es distinto a los demás métodos y que utiliza como funciones base combinaciones lineales de orbitales localizados.

Por último cabe señalar que no existe un método perfecto, todos son complementarios y las ventajas que puede brindarnos un código en cuanto a precisión de resultados, puede tener como desventaja el costo de tiempo-máquina para los cálculos realizados. Todo este análisis teórico nos ha permitido explicar el comportamiento semiconductor del polímero PPV así como describir dentro de ciertas aproximaciones, su

estructura electrónica, deseando que lo estudiado tenga cierta aplicación en un futuro no lejano, en el campo de la optoelectrónica.

BIBLIOGRAFÍA

1. O. Lhost and J.L. Bredas, *J. Chem. Phys.* Vol.96, No.7, (1992), 5280-5288.
2. J.A. Bouwstra, A. Schouten and J. Kroon, *Acta Cryst.* (1984). C40, 428.
3. G. Mao, J.E. Fischer, F.E. Karasz and M.J. Winokur, *J. Chem. Phys.* **98**, (1993).
4. K. Pichler, D.A. Halliday, D.D.C. Bradley, P.L. Burn, R.H. Friend, A.B. Holmes, *J. Phys.: Cond. Matt.* 5 (1993) 7155.
5. D.R. Lide (Editor-in-Chief), *Handbook of Chemistry and Physics*, 74th Edition, CRC Press, USA, 1993-1994.

estructura electrónica, deseando que lo estudiado tenga cierta aplicación en un futuro no lejano, en el campo de la optoelectrónica.

BIBLIOGRAFÍA

1. O. Lhost and J.L. Bredas, *J. Chem. Phys.* Vol.96, No.7, (1992), 5280-5288.
2. J.A. Bouwstra, A. Schouten and J. Kroon, *Acta Cryst.* (1984). C40, 428.
3. G. Mao, J.E. Fischer, F.E. Karasz and M.J. Winokur, *J. Chem. Phys.* 98, (1993).
4. K. Pichler, D.A. Halliday, D.D.C. Bradley, P.L. Burn, R.H. Friend, A.B. Holmes, *J. Phys.: Cond. Matt.* 5 (1993) 7155.
5. D.R. Lide (Editor-in-Chief), *Handbook of Chemistry and Physics*, 74th Edition, CRC Press, USA, 1993-1994.