Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Nuevos desarrollos de la teoría cuántica de orbitales cristalinos y aplicaciones

Reale, Héctor Fernando

1989

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Reale, Héctor Fernando. (1989). Nuevos desarrollos de la teoría cuántica de orbitales cristalinos y aplicaciones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2271_Reale.pdf

Cita tipo Chicago:
Reale, Héctor Fernando. "Nuevos desarrollos de la teoría cuántica de orbitales cristalinos y aplicaciones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1989. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2271_Reale.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis

NUEVOS DESARROLLOS DE LA TEORIA CUANTICA DE ORBITALES CRISTALINOS Y APLICACIONES

Autor

Héctor Fernando Reale

Director de Tesis

Dr. Jorge Medrano

Co-director de Tesis

Dr. Máximo Barón

Lugar de trabajo

Grupo de Estructura Electrónica Molecular

Departamento de Física

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas.

-2.271-

Ej: 2.

SETIEMBRE 1989

AGRADECIMIENTOS.

Deseo expresar mi agradecimiento a mi Director, Dr. Jorge A. Medrano, por haberme brindado la posibilidad de realizar este Trabajo de Tesis, y por su generosa hospitalidad durante mi estadía en U.S.A.

Así mismo debo agradecer a mi co-Director, Dr. Máximo Barón su constante orientación en la etapa de redacción de este Trabajo y sus atinadas sugerencias.

Al Dr. Eduardo Caselli por haberse desempeñado como Consejero de Estudios.

Por último hago extensivo mi agradecimiento a la Srta. Marcela Crispín por su eficiencia y velocidad en el mecanografiado del manuscrito de este Trabajo.

RESUMEN

Este trabajo de Tesis comprende el desarrollo de herramientas de cálculo cuántico y su aplicación al estudio de sistemas periódicos en una, dos y tres dimensiones de periodicidad (polímeros, mallas y cristales propiamente dichos, respectivamente). Para ello partimos de la Teoría Cuántica de Orbitales Cristalinos (TCOC) que, empleando métodos de resolución comunes en física molecular y elementos propios de la física del estado sólido; hace uso explícito de la simetría traslacional del sistema, permitiendo obtener su estructura de bandas. Como se trata de una teoría monoelectrónica es posible hallar los valores medios de operadores expresados como sumas de operadores de un electrón: además permite el estudio de las propiedades relacionadas con las superficies de potencial como ser la estructura geométrica óptima y frecuencias de vibración normales de los núcleos; todas magnitudes directamente comparables con las que se obtienen experimentalmente.

Empleamos la función de onda periódica semi-empírica MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) implementada en el programa MOSCL (Molecular Orbital Solid) (QCPE Nº 495). A dicho programa le incorporamos una serie de modificaciones y mejoras como ser: la integración numérica en el espacio recíproco mediante el método de Gauss-Legendre, la diagonalización de matrices hermíticas vía rutinas del IMSL (International Mathematical and Statistical Libraries), la opción de elegir el tamaño de la muestra cristalina en el espacio directo, la optimización de la geometría mediante el método BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno).

Además generalizamos y extendemos teóricamente a las

condiciones periódicas e implementamos en el programa la muy novedosa función de onda semi-empírica AM1 (Austin Model One); que originariamente fuera desarrollada para el tratamiento de sistemas moleculares.

Mediante la programación e implementación de programas de graficación para plotter de pluma, dibujamos las bandas de energías, densidades de estados de energías y contornos de las densidades electrónicas e intensidades de los Orbitales Cristalinos para la celda elemental del sistema período.

Asimismo logramos unificar teóricamente la teoría de la unión química (en moléculas y sólidos), mediante el desarrollo de lo que llamamos Análisis Poblacional Estadístico Generalizado (GSPA), el que particionando la carga electrónica contenida en la celda unidad del sistema, permite la definición natural de magnitudes biatómicas y monoatómicas, cuyos resultados cuánticos completamente novedosos coinciden con las nociones clásicas intuitivas de grados de ligadura y valencias. Damos nuevas definiciones de cargas asociadas a los átomos en el contexto cristalino.

Todos los sistemas aquí tratados incluyen el estudio de su estructura electrónica con la conformación geométrica óptima, pues en cada caso procedemos a la optimización completa de su disposición nuclear. En alguno de los casos estudiados realizamos paralelamente al cálculo cristalino (con uso explícito de la periodicidad), un tratamiento alternativo con Orbitales Moleculares mediante "clusters".

Investigamos también la adsorción de carbono y de oxígeno sobre grafito dando el detalle electrónico del fenómeno, como formaciones de uniones adsorbato-adsorbente, que representan un importante aporte como paso previo al estudio de los procesos de catálisis heterogénea.

La TCOC a nivel semi-empírico puesta a prueba en diversos casos de interés físico, químico y biológico con distintos grados de complejidad, demuestra ser una herramienta adecuada para el tratamiento de sistemas con condiciones de periodicidad.

Los resultados MNDO y AM1 tienen el mismo grado de confiabilidad que en el caso molecular a igual nivel de aproximación; por lo que sus extensiones a las condiciones periódicas son enteramente válidas: por otra parte demuestran ser lo más sofisticado dentro de los métodos semi-empíricos, dando resultados en ciertos casos de calidad igual o superior a cálculos ab-initio y con un costo computacional muchas veces menor. La novedosa función de onda AM1 no sólo logra, en general, corregir los defectos propios de la parametrización MNDO, sino también logra mejorar sus resultados aún en situaciones en las que dicho método es cuantitativamente satisfactorio.

Adicionalmente estudiamos propiedades ópticas no lineales de macromoléculas y de distintos modelos poliméricos (oligómeros), mediante la adaptación e implementación del método del Campo Finito en los cálculos MNDO y AM1. La inclusión del estudio de los efectos del dopaje y de la sustitución con especies donoras y aceptoras electrónicas, permite arribar a novedosas e interesantes conclusiones sobre el comportamiento de las hiperpolarizabilidades eléctricas.

Los resultados obtenidos comparados con los datos experimentales existentes son muy promisorios, y alientan a continuar las investigaciones de sistemas más complejos y de gran interés tecnológico.

INDICE

		Pág.
I)	INTRODUCCION	1
	I.1- Antecedentes del tema.	2
	I.2- Objetivos del trabajo.	5
II)	PRESENTACION DEL FORMALISMO	10
	II.1- Planteo del problema y aproximaciones implicadas.	10
	II.2- Introducción de la base. Teoría Cuántica de Orbitales Cristalinos.	16
	II.3- Métodos semi-empíricos cristalinos.	20
III)	GENERALIZACION DEL ANALISIS POBLACIONAL ESTADISTICO AL CASO DE CONDICIONES DE PERIODICIDAD	26
IV)	IMPLEMENTACION COMPUTACIONAL	46
	IV.1- Extensión y generalización del método AM1 a sistemas periódicos.	46
	IV.2- Programa MOSOL: mejoras y correcciones implementadas.	53
	IV.3- Programas de graficación desarrollados.	59
V)	APLICACIONES A SISTEMAS 1-D	61
	V.1- Polietileno y Politetraflúoretileno.	61
	V.2- Poliino, Poliacetileno y Polinitrilo.	70
	V.3- Policianuro de Hidrógeno.	89
	V.4- Poliglicino.	96
VI)	APLICACIONES A SISTEMAS 2 y 3-D	106
	VI.1- Grafito.	106
	VI.2- Nitruro de Boro hexagonal.	115
	VI.3- Nitruro de Boro cúbico.	123
	VI.4- Diamante.	128
	VI.5- Relación entre propiedades colectivas Grafito-Diamante.	132
VII)	ESTUDIO DE LA ADSORCION EN SUPERFICIE	134
	VII.1- Adsorción de Carbono en Grafito.	135
	VII.2- Adsorción de Oxígeno en Grafito.	144

INDICE (Cont.)

Pág.

VIII) ESTUDIO DE PROPIEDADES OPTICAS NO LINEALES 165

VIII.1- Métodos de cálculo e implementación del formalismo. 166

VIII.2- Aplicaciones del método del Campo Finito. 169

IX) CONCLUSIONES 175

X) POSIBLES LINEAS DE EXTENSION DEL TRABAJO 183

REFERENCIAS 185

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1: Posición (e.v.) de los picos de valencias teóricos y experimentales del Poli (C_2H_4). 65

2: Análisis poblacional GSPA de la cadena lineal del Poli (C_2). 81

3: Análisis poblacional GSPA de la cadena zig-zag del Poli (C_2H_2). 82

4: Análisis poblacional GSPA de la cadena zig-zag del Poli (CNH). 84

5: Frecuencias vibracionales (cm^{-1}) de los modos de estiramiento del Poli(HCN) y de la molécula de HCN. 91

6: Resultados energéticos (e.v.) del modelo a) del Poliglicino. 101

7: Resultados energéticos (e.v.) del grafito. 111

8: Resultados MNDO y AM1 de la adsorción de O sobre grafito. 163

9: Polarizabilidades y 2das. hiperpolarizabilidades medias de varios oligómeros (N) del politiofeno plano. 172

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Fig.1: Celdas elementales del Poli(C_2H_4) y Poli(C_2F_4). 62

2: Estructura de bandas E(k) a) y densidad de estados D(E) b) AM1 del Poli(C_2H_4). 64

3: Densidad electrónica AM1 de la celda del Poli (C_2H_4) 66

4: Intensidad AM1 del orbital σ_{CC}(intra-celda) del Poli (C_2H_4). 68

5: Estructura de bandas E(k) y densidad de estados D(E) AM1 del Poli (C_2F_4). 69

6: Densidad electrónica AM1 de la celda del Poli(C_2F_4) 71

7: Intensidad AM1 del orbital σ_{CC}(intra-celda) del Poli (C_2F_4). 72

8: Igual que Figura 7, pero para el orbital σ_{CC}(inter-celda). 73

9: Estructuras geométricas y celdas elementales de: a) Poli(C_2), b) Poli(C_2H_2), c) Poli(CNH). 75

10: Estructura de bandas E(k) y densidad de estados D(E) MNDO del Poli(C_2). 77

11: Igual que Figura 10), pero para el Poli(C_2H_2). 78

12: Igual que Figura 10), pero para el Poli (CNH). 79

13: Densidad electrónica MNDO de la celda del Poli(CNH). 87

14: Intensidad MNDO del orbital π_{NC}del Poli(CNH). 88

15: Longitudes de las uniones centrales puente de hidrógeno de los n-meros $(HCN)_n$. 94

16: Energías de estabilización de los n-meros $(HCN)_n$. 95

17: Celda elemental del Poliglicino. 99

18: Estructura de bandas E(k) y densidad de estados D(E) AM1 del modelo a) del Poliglicino. 100

Fig.19: Celda elemental en el espacio directo a), y en el espacio recíproco b) de la red de Bravais hexagonal bi-dimensional. 107

20: Estructura de bandas AM1 del grafito. 109

21: Densidad electrónica AM1 de la celda de grafito. 113

22: Intensidad AM1 del orbital π del grafito. 114

23: Estructura de bandas MNDO del nitruro de boro hexagonal. 117

24: Densidad electrónica MNDO de la celda de nitruro de boro hexagonal. 121

25: Intensidad MNDO del orbital π del nitruro de boro hexagonal. 122

26: Primera zona de Brillouin de la red cúbica centrada en las caras . 124

27: Estructura de bandas MNDO del nitruro de boro cúbico. 125

28: Estructura de bandas AM1 del diamante. 129

29: Sitios de la adsorción atómica (●) sobre la red de grafito a). Puntos de simetría en el espacio recíproco para la adsorción atómica b). 137

30: Estructura de bandas AM1 del súper-sistema del grafito+C. 138

31: Densidad electrónica AM1 de la celda de grafito+C, vista perpendicularmente al plano adsorbente-adsorbato. 142

32: Igual que figura 31, pero vista tangencialmente al plano adsorbente-adsorbato. 143

33: Estructura geométrica del cluster $C_{10}H_8$. 147

Fig. 34: Energías de adsorción del oxígeno en función de la distancia a la superficie de grafito. 152

35: Estructura de bandas AM1 del súper-sistema del grafito+O. 153

36 a) Densidad electrónica AM1 de la celda de grafito+O, vista perpendicularmente al plano adsorbente-adsorbato. 155

36 b) Igual que figura 36 a), pero visto con un ángulo de observación por sobre el plano adsorbente-adsorbato. 156

37 a) Igual que figura 36 a), pero vista tangencialmente al plano adsorbente-adsorbato. 157

37 b) Igual que figura 37 a), pero vista con un ángulo de observación por sobre el plano adsorbente-adsorbato. 158

38: Grados de ligadura del súper-sistema grafito+O en función de la distancia adsorbato-adsorbente. 161

39: Valencia del oxígeno en función de la distancia a la superficie de grafito. 162

40: Polarizabilidades medias <α> MNDO de oligómeros. 174

CAPITULO I

INTRODUCCION

Los polímeros, mallas y cristales constituyen un grupo importante de sistemas físicos, caracterizados por la periodicidad de sus estructuras conformacionales. Para interpretar sus propiedades físicas y químicas debemos conseguir una muy buena descripción de su estructura electrónica; algo que resulta muy complejo por la cantidad enorme de interacciones entre las partículas que componen tales sistemas. Esto excluye la posibilidad de hallar soluciones exactas para el problema planteado. No podemos esperar una descripción acertada de la estructura electrónica de los sistemas periódicos, sin antes resolver satisfactoriamente una serie de problemas mucho más sencillos y con órdenes crecientes de complejidad (partiendo del átomo y pasando por moléculas chicas y medianas).

Entre los sistemas con condiciones de periodicidad figuran materiales con propiedades nuevas y, a veces, sorprendentes; en especial eléctricas, mecánicas, térmicas y ópticas. De ahí que la tecnología de fabricación de tales materiales haya alcanzado un alto grado de sofisticación a través de la síntesis de polímeros, sólidos y cristales líquidos. Pero estos desarrollos deben ir precedidos, o al menos acompañados, de un conocimiento profundo del comportamiento de los componentes microscópicos de estos materiales para que, a nivel macroscópico, presenten las propiedades deseadas para el uso particular al que se destinarán. En principio podríamos recurrir a la experimentación directa en el laboratorio, aunque esto no siempre es posible por su alto costo y las muy especiales condiciones que requiere (a veces imposibles de alcanzar). Además las experiencias en general son bastante específicas[1] como que un dado experimento permite estudiar sólo alguna propiedad electrónica particular: como las bandas de energías llenas o vacías, las bandas prohibidas, los niveles internos, etc.

Por otra parte, afortunadamente, un modelo teórico diseñado adecuadamente, es capaz de proveer toda la información de manera conjunta; en un único tratamiento, y a un costo muy bajo comparado con el de la experiencia.

Todo esto resulta en la necesidad de desarrollar métodos teóricos cuánticos, para el estudio de los sistemas periódicos, de manera de interpretar los resultados experimentales disponibles, suplir a los inobtenibles, y predecir propiedades y comportamientos de la materia.

I.1- Antecedentes del tema.

Si bien las teorías más primitivas para el estudio de la estructura electrónica periódica fueron establecidas hace bastante tiempo, su aplicación sólo pudo concretarse en épocas relativamente recientes por la magnitud de los cálculos implicados. Hoy en día es necesario acceder a un conocimiento mucho más profundo y preciso que el aportado por aquellos tratamientos simples, ya que el interés por los sistemas periódicos no es un mero capricho académico, sino que surge de una creciente aplicabilidad de tales sistemas a los procesos vitales como los polímeros biológicos (ADN, proteínas...) y a la tecnología de materiales como plásticos, combustibles, conductores y súper-conductores, semi-conductores, fibras ópticas, almacenadores y transmisores de la información, etc.

Los sistemas con condiciones periódicas pueden ser visualizados desde dos ópticas: por un lado está la visión molecular extrapolada, y por otro la visión estadística. En la primera, al sólido lo podemos pensar como una sucesión de unidades básicas iguales (átomos o moléculas) dispuestas una al lado de la otra cubriendo todo el "volumen" cristalino. A medida que aumenta el tamaño de esas

cadenas, los niveles electrónicos crecen en número y se agrupan en zonas del espacio de energías de creciente densidad. La separación entre ellas aumenta hasta que cuando el número de unidades agregadas tiende a infinito, los niveles energéticos forman bandas de energías permitidas separadas por zonas o bandas de energías prohibidas. Los niveles ocupados (moleculares) los asociamos con las bandas de valencia y los vacíos con las bandas de conducción. La equivalencia entre el modelo molecular extrapolado y el verdadero sólido queda establecida a través de la variable $\bar{k}$ (vector de onda), que aparece como efecto de la periodicidad, siendo proporcional al número de unidades moleculares agregadas.

La visión estadística considera al sólido como un gas de electrones inhomogéneo cuasi-libre que se ajusta al fondo de carga positiva formado por iones o "cores" (núcleos más electrones de capa interna). El sistema es descripto por la densidad electrónica, aplicándose relaciones que sólo son válidas para el caso de electrones libres, pero ello localmente. La idea original es de Thomas y Fermi: luego esta teoría conocida como de la funcional densidad[2] fue completada por Dirac. Posteriores modificaciones[3] dieron lugar a las versiones conocidas como del método $X\alpha$, siendo α un valor ajustable que permite escalar el potencial. Más adelante esta teoría se pudo derivar[4] de un principio variacional para la energía total del sistema.

De ambas visiones la estadística es una aproximación más cruda, pues existe la objeción de que el sólido consiste de átomos, y que no es muy razonable partir de un gas de electrones. Pero como punto de partida y dada la simplicidad de los cálculos, podía ser aceptable.

Por su parte la visión molecular implica una aproximación menos fuerte y más natural(podemos pensar al sólido formado por moléculas, como a las moléculas por átomos); entonces los métodos que son de comprobada eficiencia en la investigación de la estructura electrónica de moléculas pueden ser usados, previa adecuación, para describir las propiedades de los electrones en los sólidos. Estas son teorías mono-electrónicas que en el lenguaje de la física del estado sólido se conocen como teoría de bandas. Es en este contexto donde aparecen métodos tales como el simple Hückel[5] donde sólo se tienen en cuenta los electrones π de sistemas conjugados, y se desprecian todas las interacciones salvo las de los primeros vecinos. Este método es similar a la formulación original de la aproximación "tight binding"[6] que, al despreciar las interacciones electrónicas, es no-iterativo. Una posterior parametrización [7] para incluir los electrones σ dio lugar al método de Hückel extendido (EHT). Hubo luego intentos de incluir la repulsión electrónica, haciendo al tratamiento iterativo (IEHT)[8].

Avanzando cronológicamente y en complejidad están los métodos basados en la metodología de Hartree-Fock (HF)[9], que son necesariamente autoconsistentes por la forma del operador de repulsión electrónica; y por la calidad de los resultados obtenidos de su aplicación a moléculas se presentan como candidatos muy promisorios para el tratamiento de sistemas periódicos.

Existe también, no ya como teoría sino más bien como técnica de resolución, el llamado tratamiento de clusters con el que se trata de reproducir al sistema periódico mediante cadenas o racimos de átomos, generando propiedades características de sistemas con simetría traslacional pero sin usarla explícitamente.

I.2- Objetivos del trabajo.

Este trabajo se basa en la simulación teórica por computadora de los sistemas bajo estudio, e implica una tarea de formulación teórica,de implementación computacional y de su aplicación a casos concretos.

Los objetivos propuestos son varios: primeramente desarrollar la metodología de la Teoría Cuántica de Orbitales Cristalinos (TCOC), en el nivel semi-empírico AM1 (Austin Model One) . Empleamos conjuntamente métodos de resolución de moléculas, con elementos propios de la física del estado sólido para extender y generalizar la novísima función de onda molecular AM1 al caso de tener explícitamente incluída las condiciones de periodicidad. Además pretendemos realizar la diagramación de algoritmos y sus programaciones e implementaciones para obtener la graficación de la estructura de bandas, la densidad de estados, las intensidades de los Orbitales Cristalinos (OC) y los contornos de la densidad electrónica en la celda elemental.

También intentamos formular y fundamentar teóricamente por primera vez una teoría de la unión química unificada, mediante un análisis de la distribución de carga que llamamos Análisis Poblacional Estadístico Generalizado (en inglés GSPA). Partiendo de la función de onda cristalina, aquél puede aplicarse en forma completamente general a funciones de calidad ab-initio o semi-empíricas para describir la distribución electrónica del sistema adecuadamente.

Una vez desarrolladas teóricamente e implementadas las herramientas de cálculo,aplicamos la metodología en los niveles de aproximación MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) y AM1 a sistemas que presentan algún interés físico, químico o biológico. El estudio de sus estructuras y distribuciones electrónicas lo efectuamos en todos los casos con las geometrías nucleares optimizadas

por el mismo cálculo,para cubrir así la carencia de tales resultados teóricos en la literatura, permitiendo la comparación directa con la geometría experimental.

Asimismo, intentamos desarrollar e implementar el método del Campo Finito en los niveles moleculares y periódicos MNDO y AM1, para estudiar propiedades ópticas no lineales (polarizabilidades e hiperpolarizabilidades eléctricas). Como para los polímeros las componentes de los tensores ópticos en las direcciones de periodicidad no se pueden calcular de la TCOC, porque la perturbación que provoca el campo eléctrico no es periódica, pretendemos, entonces, calcular tales componentes de las magnitudes ópticas de sistemas infinitos, como extrapolaciones de los resultados moleculares obtenidos de la aplicación del Campo Finito a diferentes modelos poliméricos (oligómeros). Por último intentamos estudiar los efectos que tienen ciertos sustituyentes y dopantes sobre las propiedades ópticas de sistemas puros.

El uso de funciones de onda semi-empíricas queda justificado por el hecho de que los cálculos ab-initio (a partir de primeros principios) son prohibitivos para tratar sistemas relativamente grandes, por el gran requerimiento de tiempo de máquina y espacio de memoria, y por perder toda la energía de correlación al usar un único determinante como función de onda del sistema multielectrónico. Además presentan una fuerte dependencia de sus resultados con respecto a las funciones bases utilizadas. En cambio funciones semi-empíricas como la MNDO y AM1, además de tener antecedentes satisfactorios en sus aplicaciones a moléculas, tienen bajo costo computacional, son mucho más rápidos y necesitan relativamente poco espacio de memoria. Adicionalmente, como ambos métodos están parametrizados para reproducir resultados experimentales logran,

aunque en una forma indirecta, recuperar parte de la energía de correlación.

A continuación hacemos una descripción del contenido de los capítulos de este trabajo:

En el Capítulo siguiente, el II, desarrollamos resumidamente la formulación general de la TCOC, con el planteo del hamiltoniano del cristal, uso de la simetría traslacional en una,dos y tres dimensiones de periodicidad (1-D, 2-D y 3-D respectivamente) para reducir el problema de partida a un caso matemáticamente más tratable y fácil de manejar. Describimos brevemente las aproximaciones implicadas y resolvemos el problema resultante mediante la introducción de las funciones de la base de la expansión de los Orbitales Cristalinos, dando lugar a la estructura de bandas como solución al problema de autovalores en el caso del tratamiento ab-initio. Luego describimos lo que en esencia es un método semi-empírico en general para el tratamiento cristalino, y en particular la aproximación NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap). Como lo anterior está descripto en la literatura no ahondamos profundamente en ello dando en su lugar abundantes referencias bibliográficas.

Al Capítulo III lo destinamos a la original y novedosa formulación y desarrollo de la teoría del análisis poblacional estadístico, obtenido a partir de una partición de la carga electrónica en la celda elemental del sistema periódico. Partiendo del álgebra de trazas del operador estadístico de un sistema periódico general, lo reducimos a primer orden obteniendo el operador densidad electrónica. Su valor medio permite elegir una partición de la carga en magnitudes mono y bi-electrónicas, íntimamente relacionadas conceptualmente con las nociones clásicas de valencia de los átomos, órdenes de uniones entre un par de ellos, etc.

La tarea computacional de programación e implementación de los trabajos originales como el método AM1 periódico, análisis poblacional, junto a las correcciones y ampliaciones efectuadas en el programa MOSOL (Molecular Orbital Solid) (QCPE Nº 495), la describimos en el Capítulo IV.

Las aplicaciones a los sistemas concretos las agrupamos de acuerdo con el número de dimensiones de periodicidad; así los sistemas 1-D (una dimensión) son tratados en el Capítulo V, y los que presentan periodicidad en dos y tres dimensiones (2-D y 3-D) los tratamos en el Capítulo VI.

En el Capítulo VII estudiamos las adsorciones de átomos de Carbono, y luego de Oxígeno atómico sobre grafito como una contribución a la oxidación de superficies y como introducción al muy complejo problema de la catálisis heterogénea. Comparamos los resultados obtenidos del cálculo de los Orbitales Cristalinos (fase regular), con los resultados de métodos moleculares del tipo clusters (fase aislada).

Hasta aquí consideramos diferentes sistemas y súpersistemas en ausencia de interacciones con fuentes externas de energía. Para la investigación de las propiedades ópticas no lineales, sometemos al hamiltoniano del sistema a la perturbación provocada por un campo eléctrico externo. De manera tal que el estudio de las hiperpolarizabilidades eléctricas requiere una extensión particular del formalismo general desarrollado para sistemas imperturbados. Por esto tratamos en el Capítulo VIII, como una unidad específica en el contexto global del trabajo, tanto la descripción de la implementación del Campo Finito como su aplicación a sistemas concretos.

En el Capítulo IX presentamos algunas conclusiones generales que surgen de este trabajo. Consideramos por separado las conclusiones de origen teórico y las obtenidas de la aplicación de los formalismos empleados.

Finalmente en el Capítulo X sugerimos distintas posibles líneas de extensión, tanto del trabajo teórico-computacional realizado, como de sus aplicaciones a sistemas de interés científico y tecnológico.

CAPITULO II

PRESENTACION DEL FORMALISMO

En esencia estamos interesados en resolver en forma aproximada la ecuación de Schrödinger, no relativista e independiente del tiempo, de un sistema periódico general. Entendemos por tal, a todo sistema que presente una repetición espacial sistemática de su conformación. Vamos a emplear un tratamiento cuántico que permita hallar, a partir de primeros principios, la función de onda electrónica del sistema con condiciones de periodicidad.

Como a dichos sistemas los podemos considerar como súper o macro-moléculas formadas por unidades periódicamente repetidas, proponemos usar una metodología que sea la conjunción de tratamientos frecuentes en la cuántica molecular, y de elementos característicos de la física del estado sólido cristalino. Estos son introducidos en la formulación para adecuarla a las condiciones periódicas.

II.1- Planteo del problema y aproximaciones implicadas.

Despreciando interacciones magnéticas, comenzamos planteando el hamiltoniano completo de un sistema general de electrones (índices minúsculos) y núcleos (índices mayúsculos, con masa M, distancia R y carga Z), en unidades atómicas [u.a.]

$$\mathcal{H} = -\sum_n \frac{\nabla_n^2}{2} - \sum_n \sum_A \frac{Z_A}{r_{nA}} + \sum_n \sum_{m>n} \frac{1}{r_{nm}} - \sum_A \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \qquad (II.1)$$

pero como los núcleos son mucho más pesados que los electrones, podemos considerarlos fijos haciendo uso de la aproximación de Born-Oppenheimer[10], ya que la probabilidad de sus movimientos es mucho menor que la correspondiente a los electrones.

Entonces tratamos a los electrones en el campo de los núcleos fijos,de tal modo que la nube electrónica se reacomoda instantáneamente al camio de las posiciones nucleares. Podemos entonces,

con la aproximación adiabática, separar el problema en sus partes electrónica y nuclear; y resolver sólo la primera (subraíndice el),

$$\mathcal{H}^{el}\ \Phi^{el} = E^{el}\ \Phi^{el} \qquad (II.2)$$

o sea la ecuación de Schrödinger electrónica, porque nos interesan los niveles de energía .

$$\mathcal{H}^{el} = -\sum_{n}\frac{\nabla_n^2}{2} - \sum_{n}\sum_{A}\frac{Z_A}{r_{nA}} + \sum_{n}\sum_{m>n}\frac{1}{r_{nm}} \qquad (II.3)$$

En esta aproximación la energía total del sistema que provee la energía potencial en una distribución nuclear dada será:

$$E^T = E^{el} + \sum_{A}\sum_{B>A}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \qquad (II.4)$$

que es la suma de la energía electrónica obtenida como solución de (II.2) y deltérmino de repulsión nuclear que será una constante para una conformación nuclear particular.

Esto es para un caso completamente general; pero para tratar sistemas periódicos empleamos además explícitamente, la propiedad de periodicidad para reducir el muy complejo problema a un gran número de problemas independientes de mucha menor complejidad. Los polímeros, mallas o cristales ordenados son todos sistemas periódicos clasificados de acuerdo con el número de dimensiones de periodicidad (1, 2 ó 3). Cada uno de los vectores de traslación ($\bar{R}$) conecta en el espacio directo puntos equivalentes de la red cristalina o de Bravais[11]; quedan definidos en términos de los vectores base de la red $\bar{a}_i$ (i = 1,2,3) los que a su vez determinan los bordes de la celda primitiva.

$$\bar{R} = q_1\bar{a}_1+q_2\bar{a}_2+q_3\bar{a}_3 \qquad q_i \text{ enteros} \qquad (II.5)$$

Definimos el operador traslación[12] actuando sobre una función de la posición $\bar{r}$:

$$T_{\bar{\mathcal{R}}}\ \phi(\bar{r}) = \phi(\bar{r}-\bar{\mathcal{R}}) \qquad T_i\ \phi(\bar{r}) = \phi(\bar{r}-\bar{a}_i) \tag{II.6}$$

Formalmente la ecuación de autovalores es expresable como:

$$T_{\bar{\mathcal{R}}}\ \phi(\bar{r}) = \lambda_{\bar{\mathcal{R}}}\ \phi(\bar{r}) \qquad T_{\bar{\mathcal{R}}} = \prod_{i=1}^{3} T_i^{q_i} \tag{II.7}$$

Por razones de simplicidad y para trabajar con un número finito de átomos en el cristal, eliminamos los efectos de borde empleando el artificio de las condiciones de contorno periódicas de Born-Von Karman[13]. Considerando por ejemplo el caso 1-D de una cadena finita de N átomos, eliminamos los bordes suponiendo que la cadena se repite idénticamente un número infinito de veces. La función de onda electrónica varía a lo largo de la cadena, pero las condiciones de contorno hacen que aquélla vuelva a tomar el mismo valor luego de N espaciamientos a de la red

$$\phi(x-Na) = \phi(x) \tag{II.8}$$

Volviendo al caso general de simetría 3-D, la (II.8) queda

$$\phi(\bar{r}-N\bar{a}_i) = \phi(\bar{r}) \qquad i = 1,2,3 \tag{II.9}$$

De esta condición y de (II.6) y (II.7) deducimos que cada T_i es un operador cíclico que, al ser aplicado N veces, da un autovalor 1

$$T_i^N\ \phi(\bar{r}) = 1\,\phi(\bar{r}) = \lambda_i^N\ \phi(\bar{r}) \tag{II.10}$$

con λ_i^N, como las raíces N-simas complejas de la unidad; hay entonces N soluciones distintas

$$\lambda_{p_i} = e^{-i\frac{2\pi p_i}{N}} \qquad p_i = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad i = 1,2,3 \qquad (II.11)$$

donde los índices p_i etiquetan los autovalores de la traslación. Físicamente esto significa que esos números caracterizan distintos comportamientos con respecto a las traslaciones[15]. Una vez conocidos los autovalores, las autofunciones del operador de traslación las obtenemos como proyecciones a lo largo de ciertas direcciones en el espacio de funciones, mediante operadores de proyección[16] que cumplen con las propiedades de idempotencia, exclusión mutua, hermiticidad y clausura.

$$\mathcal{P}_{p_i} = \frac{1}{N} \sum_{c_i} T^{c_i} \lambda_{p_i}^{-c_i} = \frac{1}{N} \sum_{c_i} e^{i\frac{2\pi p_i}{N} c_i} T^{c_i} \qquad (II.12)$$

con c_i recorriendo también valores enteros. Cada operador aplicado a una función arbitraria de $\bar{r}$ genera una autofunción de T con autovalor λ_{p_i}

$$\phi_{p_i}(\bar{r}) = \mathcal{P}_{p_i} \phi(\bar{r}) = \frac{1}{N} \sum_{c_i} e^{i\frac{2\pi p_i}{N} c_i} \phi(\bar{r} - c_i a_i) \qquad (II.13)$$

$$T \phi_{p_i}(\bar{r}) = \lambda_{p_i} \phi_{p_i}(\bar{r}) = e^{-i\frac{2\pi p_i}{N}} \phi_{p_i}(\bar{r}) \qquad (II.14)$$

Esta última es la condición de Bloch[6] como consecuencia del ordenamiento periódico del sistema.

Las autofunciones de la traslación (funciones de Bloch) son ortogonales y no interactuantes, gracias a lo cual podemos tratar las funciones espaciales asociadas a cada p_i, separadamente de aquéllas asociadas a otros valores de p_i. Como consecuencia de la simetría traslacional, sólo N valores distintos de p_i generarán

autovalores no redundantes[17]. Entonces, para cada dirección i de periodicidad basta con trabajar en una zona reducida o microcristal[14] con valores de p_i y $q_i = -\frac{N}{2}, -\frac{N}{2}+1, \ldots, \frac{N}{2}$.

La importancia de la introducción de los operadores de traslación está en que ellos conmutan con cualquier hamiltoniano efectivo monoelectrónico H^{eF}, que es utilizado en el problema de la estructura de bandas

$$\left[T, H^{eF}\right] = 0 \qquad (II.15)$$

Entonces usando la propiedad algebraica de que si dos operadores conmutan tienen una base de autovectores comunes, resulta que las autofunciones de T serán también autofunciones de ese hamiltoniano. Para aprovechar esta circunstancia, debemos reducir el problema multielectrónico de la ecuación (II.2) a uno mono-electrónico. Empleamos entonces para hallar H^{eF} la metodología de Hartree-Fock (HF)[9,10] que es un modelo de partícula independiente donde la función de onda de los electrones se expresa en términos de funciones de un electrón cada una. La Φ^{el} de (II.2) debe cumplir el principio de antisimetría al tratar fermiones, entonces empleamos un determinante de Slater como función de onda multi-electrónica del estado fundamental del sistema. Sus elementos son los espín-orbitales; pero al pertenecer a espacios distintos y formar conjuntos ortonormales el espín y la parte espacial, trabajamos sólo con los llamados Orbitales espaciales o simplemente Orbitales (funciones mono-electrónicas) que describen la distribución espacial de un electrón. En todo el desarrollo consideramos que el sistema es de capa cerrada con todos sus electrones apareados. De las condiciones de Born-Von Karman trabajamos con un número N de celdas (índice $\bar{q}$) por cada dirección

de periodicidad; con N/2 = M celdas para cada lado respecto de la central. La celda elemental contiene K electrones, L núcleos, de tal modo que el hamiltoniano a resolver es:

$$\mathcal{H}^{el} = \sum_{n} \left[-\frac{\nabla_n^2}{2} - \sum_{\bar{q}} \sum_{A} \frac{Z_A}{r_{nA\bar{q}}} + \sum_{m>n} \frac{1}{r_{nm}} \right] \qquad (II.16)$$

donde con $\sum_{\bar{q}}$ indicamos una sumatoria triple sobre cada $q_i = -M,\ldots,M$ con $i = 1,2,3$ y $r_{nA\bar{q}}$ caracteriza la distancia entre el n-simo electrón y el A-simo núcleo de la celda caracterizada por el vector $\bar{q}$.

El conjunto óptimo de Orbitales Cristalinos (OC) que forman el determinante satisface un principio variacional[10] para la energía electrónica. Minimizamos dicha energía variando los OC con la condición de que se mantengan ortonormalizados

$$E^{el} = \langle \Phi^{el} | \mathcal{H}^{el} | \Phi^{el} \rangle \quad , \quad \langle \Phi^{el} | \Phi^{el} \rangle = 1 \qquad (II.17)$$

Nos aseguramos así de obtener una energía que es una cota superior a la verdadera energía del estado fundamental del sistema. La ecuación resultante para los OC será[17,18].

$$H^{eF}(1)\, \chi_{n\bar{p}}(1) = \varepsilon_{n\bar{p}}\, \chi_{n\bar{p}}(1) \qquad (II.18)$$

con $n = 1,\ldots K/2$, $\bar{p} = (p_1,p_2,p_3)$, $p_i = -M,\ldots,M$; la notación (1) indica la dependencia sobre las coordenadas espaciales de un único electrón.

Cada OC $\chi_{n\bar{p}}$ tiene dos índices (uno más que en moléculas): el n indica el nivel de energía (como que es autofunción de H^{eF}), y $\bar{p}$ (autofunción de T) que da la ubicación sobre las celdas. El OC representa la función de onda de un electrón, con una energía $\varepsilon_{n\bar{p}}$, en el potencial periódico de los núcleos y los otros electrones. La ecuación (II.18) es la de Hartree-Fock. Una vez reducido el pro-

blema de multi a mono-electrónico, utilizamos la propiedad de conmutación (II.15) para el hamiltoniano efectivo (Operador de Fock), que contiene los términos de energía cinética electrónica, atracción electrón-núcleos, y los de repulsión electrónica representados por los operadores $\mathcal{J}$ de Coulomb y $\mathcal{K}$ de intercambio. El primero es un potencial electrostático promediado de carácter local, mientras que el segundo es no local y proviene de la antisimetría de la función de onda (sin equivalente clásico).

$$H^{eF}(1) = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_{\bar{q}} \sum_{A=1}^{L} \frac{Z_A}{r_{1A\bar{q}}} + \sum_{n'=1}^{K/2} \sum_{\bar{p}'} \left\{ 2\,\mathcal{J}_{n'\bar{p}'}(1) - \mathcal{K}_{n'\bar{p}'}(1) \right\} \tag{II.19}$$

Las ecuaciones (II.18) están escritas en forma de ecuaciones lineales de autovalores con los OC como autofunciones, y las energías cristalinas como autovalores: pero de la dependencia funcional del Operador de Fock $H^{eF}(1)$ con las soluciones OC $\chi_{n\bar{p}}$ a través de los operadores de repulsión, resulta que se trata de un conjunto de ecuaciones íntegro-diferenciales acopladas no lineales. El problema es resoluble entonces mediante algún método numérico.

II.2- Introducción de la base. Teoría Cuántica de Orbitales Cristalinos.

Las soluciones numéricas de (II.18) sólo son prácticas para pequeños sistemas como en el caso de la física atómica. Como no existen procedimientos prácticos para obtener soluciones numéricas para moléculas, mucho menos podemos esperarlas para sistemas periódicos. Sin embargo realizando una aproximación similar a la de Roothaan[19] en el caso molecular, Del Ré y otros[20] propusieron expandir linealmente cada OC $\{\chi_{n\bar{p}}\}$ en una base de funciones atómicas espaciales $\{\phi_\nu\}$ conocidas, que incluyeran las condiciones periódicas.

Estas funciones base son las sumas de Bloch de la forma (II.13). Este método es conocido bajo distintas denominaciones: CLOA (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos), CLOB (Combinación Lineal de Orbitales de Bloch). En síntesis podemos denominarlo como Teoría Cuántica de Orbitales Cristalinos (TCOC).

La introducción de la base de funciones permite transformar las ecuaciones íntegro-diferenciales en un conjunto de ecuaciones algebraicas resoluble por técnicas matriciales generales.

Para Ω orbitales atómicos $\{\phi_\nu\}$ (índices griegos) en la celda elemental, expresamos la expansión de un orbital cristalino como:

$$\chi_{n\bar{p}}(\bar{r}) = \sum_{\nu=1}^{\Omega} C_{\nu n,\bar{p}} \; \phi_{\nu\bar{p}}(\bar{r}-\bar{R}_A)$$

$$\phi_{\nu\bar{p}}(\bar{r}-\bar{R}_A) = \frac{1}{N^3} \sum_{\bar{q}} e^{i\frac{2\pi\,\bar{p}.\bar{q}}{N}} \; \phi_\nu(\bar{r}-\bar{R}_A-\bar{q}) \qquad \text{(II.20)}$$

con $\phi_\nu(\bar{r}-\bar{R}_A-\bar{q}) = \phi_\nu^{\bar{q}}(\bar{r}-\bar{R}_A)$ indicamos el ν-ésimo orbital atómico (OA) centrado en el átomo A de la celda caracterizada por el vector $\bar{q}$, y $C_{\nu n,\bar{p}}$ es el coeficiente de la expansión a ser optimizado variacionalmente. Entonces la forma analítica que adoptan los OC como CLOB es:

$$\chi_{n\bar{p}}(\bar{r}) = \frac{1}{N^3} \sum_{\bar{q}} \sum_{\nu=1}^{\Omega} C_{\nu n,\bar{p}} \; e^{i\frac{2\pi\,\bar{p}.\bar{q}}{N}} \; \phi_\nu^{\bar{q}}(\bar{r}-\bar{R}_A) \qquad \text{(II.21)}$$

De los Ω valores tomados por n (niveles de energía) corresponderán los K/2 de más baja energía $\varepsilon_{n\bar{p}}$ a los OC doblemente ocupados; los restantes serán virtuales o vacíos para K electrones en cada celda.

De la forma (II.21) en la ecuación (II.18) , la ecuación de Fock en la base de funciones atómicas,en notación de Dirac es[18]:

$$\sum_{\bar{q}} e^{i\frac{2\pi\bar{p}.\bar{q}}{N}} \sum_{\nu}^{\Omega} C_{\nu n,\bar{p}} \left\{ \langle \phi_{\mu}^{\bar{p}} | H^{eF} | \phi_{\nu}^{\bar{q}} \rangle - \varepsilon_{n\bar{p}} \langle \phi_{\mu}^{\bar{p}} | \phi_{\nu}^{\bar{q}} \rangle \right\} = 0 \qquad (II.22)$$

$\langle \phi_{\mu}^{\bar{p}} | H^{eF} | \phi_{\nu}^{\bar{q}} \rangle = F_{\mu\nu}^{\bar{p}\bar{q}}$ expresa el elemento de matriz del Operador de Fock entre el μ-ésimo OA de la celda $\bar{p}$ y el ν-ésimo de la $\bar{q}$; $\langle \phi_{\mu}^{\bar{p}} | \phi_{\nu}^{\bar{q}} \rangle = S_{\mu\nu}^{\bar{p}\bar{q}}$ es un elemento de la matriz de traslapamiento (overlap) entre OA μ y ν centrados respectivamente en las celdas $\bar{p}$ y $\bar{q}$.

Estas matrices tienen dimensiones ΩN^3, son hipermatrices que contienen sub-matrices $\mathbb{F}^{\bar{p}\bar{q}}$ y $\mathbb{S}^{\bar{p}\bar{q}}$ de dimensión Ω. El problema de diagonalización es enorme, pero como consecuencia de la simetría traslacional y de las condiciones de contorno periódicas, dichas hipermatrices son cíclicas[21]: de forma tal que podemos diagonalizarlas por bloques, mediante una transformación unitaria del tipo:

$$\mathbb{U}^{\bar{p}\bar{q}} = \frac{1}{N^{3/2}} e^{i\frac{2\pi\bar{p}.\bar{q}}{N}} \mathbb{1} \qquad (II.23)$$

con $\mathbb{1}$ como la matriz identidad en el espacio de funciones base de dimensión Ω [22]. De esta forma, en notación matricial, la ecuación (II.22) es:

$$\mathbb{F}_{\bar{p}} \mathbb{C}_{\bar{p}} = \mathbb{E}_{\bar{p}} \mathbb{S}_{\bar{p}} \mathbb{C}_{\bar{p}} \qquad (II.24)$$

Ya aquí hemos reducido las dimensiones matriciales de ΩN^3 a Ω.

Introduciendo el concepto de espacio recíproco[11], al tender el número de celdas N a infinito (cristal real), el índice discreto $\bar{p}$ pasa a ser variable cuasi-contínua $\bar{k}$ (vector de onda), definido como $2\pi\bar{p}/N$ con un rango de variación en la 1ª Zona de Brillouin. Las matrices (II.24) quedan expresadas como sumas que definen el pasaje del espacio directo al recíproco:

$$\mathbb{F}(\bar{k}) = \sum_{\bar{q}} e^{i\,\bar{k}.\bar{q}} \mathbb{F}^{\bar{q}} \qquad \mathbb{S}(\bar{k}) = \sum_{\bar{q}} e^{i\,\bar{k}.\bar{q}} \mathbb{S}^{\bar{q}} \qquad (II.25)$$

Los orbitales cristalinos adoptan la forma:

$$\chi_n(\bar{k},\bar{r}) = \frac{1}{N^{3/2}} \sum_{\bar{q}} \sum_{\nu} C_{\nu n}(\bar{k}) e^{i\,\bar{k}.\bar{q}}\, \phi_{\nu}^{\bar{q}}(\bar{r}-\bar{R}_A) \qquad (II.26)$$

donde n da la banda y $\bar{k}$ da el nivel de energía de dicha banda. Las ecuaciones a resolver para $\bar{k}$ en la 1ºZona de Brillouin son:

$$\mathbb{F}(\bar{k})\,\mathbb{C}(\bar{k}) = \mathbb{E}(\bar{k})\,\mathbb{S}(\bar{k})\,\mathbb{C}(\bar{k}) \qquad (II.27)$$

Para poder diagonalizar es necesario quitar la $\mathbb{S}(\bar{k})$, esto lo podemos hacer por ejemplo mediante el procedimiento de ortogonalización simétrica[14].

La forma matricial del Operador de Fock en la base de OA es de (II.19):

$$F_{\mu\nu}^{\bar{q}} = H_{\mu\nu}^{\bar{q}(core)} + \sum_{\bar{h}} \sum_{\bar{\ell}} \sum_{\lambda}^{\Omega} \sum_{\sigma}^{\Omega} P_{\lambda\sigma}^{(\bar{\ell}-\bar{h})} \left\{ \left(\begin{matrix}\bar{o}\ \bar{q} \\ \mu\ \nu\end{matrix} \middle| \begin{matrix}\bar{h}\ \bar{\ell} \\ \lambda\ \sigma\end{matrix}\right) - \frac{1}{2}\left(\begin{matrix}\bar{o}\ \bar{h} \\ \mu\ \sigma\end{matrix} \middle| \begin{matrix}\bar{\ell}\ \bar{q} \\ \lambda\ \nu\end{matrix}\right) \right\} \qquad (II.28)$$

y da las interacciones entre el orbital μ-ésimo de la celda central y el ν-ésimo de la celda $\bar{q}$.

$H_{\mu\nu}^{\bar{q}(core)}$ = elemento de matriz del operador energía cinética electrónica y atracción electrón-núcleo (los dos primeros términos de(II.19))

$$\left(\begin{matrix}\bar{o}\ \bar{q} \\ \mu\ \nu\end{matrix} \middle| \begin{matrix}\bar{h}\ \bar{\ell} \\ \lambda\ \sigma\end{matrix}\right) = \iint d\bar{r}_1 d\bar{r}_2\, \phi_{\mu}^{\bar{o}*}(\bar{r}_1)\, \phi_{\nu}^{\bar{q}*}(\bar{r}_1)\, \frac{1}{r_{12}}\, \phi_{\lambda}^{\bar{h}}(\bar{r}_2)\, \phi_{\sigma}^{\bar{\ell}}(\bar{r}_2) \qquad (II.29)$$

son integrales bi-electrónicas multi-céntricas asociadas a los operadores de Coulomb e intercambio. Los supraíndices indican la ubicación en las celdas a que pertenecen los OA. El $\bar{o}$ indica la celda de referencia.

$$P_{\lambda\sigma}^{(\bar{\ell}-\bar{h})} = \frac{2}{V_{ZB}} \int_{ZB} d^3k \left\{ \sum_{n=1}^{K/2} C_{\lambda n}^{*}(\bar{k})\, C_{\sigma n}(\bar{k})\, e^{i\,\bar{k}.(\bar{\ell}-\bar{h})} \right\} \qquad (II.30)$$

es la matriz de cargas y órdenes de unión. V_{ZB} es el volumen de la 1º Zona de Brillouin.

De la ecuación (II.28) vemos que la matriz de Fock depende de la matriz $\mathbb{P}$, o sea que existe una dependencia de la matriz a diagonalizar con respecto a la solución del problema (coeficientes $\mathbb{C}(\bar{k})$); por lo que debemos resolver el problema autoconsistentemente. El método es conocido como SCF (Self Consistent Field). La energía electrónica por celda, que es el autovalor del operador:

$\mathcal{H}^{el}$ (II.2 y 3) la expresamos:

$$E^{el} = \frac{1}{2} \sum_{\bar{q}} \sum_{\mu\nu} P^{\bar{q}}_{\mu\nu} (H^{\bar{q}\ core}_{\mu\nu} + F^{\bar{q}}_{\mu\nu}) \qquad (II.31)$$

de donde la energía de una celda implica las interacciones de ella con todas las demás.

Aún quedan por resolver dos cuestiones: primero la elección de las funciones base; las del tipo Slater (STO) tienen un comportamiento asintótico similar a las funciones hidrogenoides, pero su uso hace dificultosa la resolución de las integrales de 3 y 4 centros. Por lo que es común emplear funciones gaussianas que dan integrales cerradas; pero necesitamos una combinación lineal de ellas para obtener un comportamiento semejante a las de Slater. Una base de uso frecuente es la STO-3G, que indica que, por cada orbital del tipo STO se combinan 3 gaussianas. Por otra parte es necesario hacer una aproximación sobre el número de celdas interactuantes, porque la teoría es estrictamente válida para N infinito; debemos emplear entonces la aproximación nMn conocida como de las M-simas vecinas. Esto establece un corte o truncamiento en las sumas (II.25) y en las (II.28 y 31) de los límites de $\bar{q}$.

Lo descripto hasta aquí es en esencia un método ab-initio , o sea a partir exclusivamente de primeros principios.

II.3- Métodos Semi-empíricos Cristalinos.

A pesar de que el método ab-initio tiene la ventaja de resolver el problema sin aproximaciones adicionales a las planteadas en el punto de partida, presenta una serie de objeciones teóricas y prácticas:

1) Pérdida de la correlación electrónica al emplear un único determinante como función de onda.

2) Imposibilidad de recuperarla vendo a un esquema post-Hartree-Fock del tipo interacción de configuraciones (CI)[10]. Si queremos introducir contribuciones de la correlación [24] debemos trabajar con un número de configuraciones del orden del número de celdas cuando éste tiende a infinito[23].

3) Fuerte dependencia de los resultados del conjunto base utilizado: exponentes orbitales, coeficientes de la expansión STO-xG y número de funciones atómicas [25,26].

Ya que no podemos alcanzar el límite de Hartree-Fock vía cálculos CI, podríamos intentar el uso de bases grandes; pero esto implica una serie de dificultades prácticas. Los tiempos de cómputo pueden ser altísimos aún para tratar sistemas periódicos de unos pocos átomos en cada celda, y los términos de largo alcance[27] deben ser tomados en cuenta al hacer inevitable el corte nMn para un número de celdas que no exceda de las primeras o segundas vecinas. Por ejemplo el número de integrales bi-electrónicas del tipo (II.29) es del orden $N^3 \Omega^4$ para N celdas en cada dirección de periodicidad y Ω funciones base en la celda elemental.

4) Imposibilidad de optimizar la geometría intra e inter-celda, variando las conformaciones nucleares para obtener el mínimo de la energía total en la hipersuperficie de potencial (II.4), por los grandes requerimientos computacionales implicados.

Es posible lograr una solución de compromiso entre costo y eficiencia del método ab-initio, empleando los métodos semi-empíricos (SE)que, de acuerdo con el nivel de calidad de su aproximación, pueden incluso presentar ventajas adicionales sobre los ab-initio.

Tales métodos SE fueron desarrollados originariamente para el tratamiento de moléculas, y están basados en una serie de simplificaciones matemáticas del problema para facilitar el aún arduo cálculo computacional, ganando en velocidad de resolución; pero tratando de mantener al mismo tiempo la calidad de los resultados. Si bien son varios los métodos SE, todos tienen una aproximación de partida común: la de considerar explícitamente sólo los electrones de la capa de valencia de los átomos. Las capas internas (1s) que no participan en las uniones ni determinan las propiedades del sistema y los núcleos, forman un carozo (aproximación "core") cuya influencia queda contenida en una carga efectiva. Esto disminuye el tamaño de la base, que es mínima de valencia. De esta manera disminuyen enormemente los cálculos, bajando sus tiempos y requerimientos de memoria. No obstante el número de integrales bi-electrónicas (II.29) sigue siendo grande; hay entonces una segunda aproximación que consiste en despreciar algunas de esas integrales y reemplazar las restantes por fórmulas empíricas o parámetros.

Llevando al extremo estas aproximaciones, está la teoría de Hückel[5], en la que todas las integrales de repulsión son despreciadas: la resultante matriz de Fock queda de la ecuación(II.28):

$$F^{\bar{q}}_{\mu\nu} = H^{\bar{q}\,core}_{\mu\nu} \qquad \text{(II.32)}$$

el tratamiento es no-autoconsistente, pues la resolución consiste en una simple diagonalización.

Un grupo de aproximaciones menos extremas desprecian integrales donde aparece la distribución de traslapamiento $\phi_\mu \phi_\nu$ entre funciones OA. Desaparecen todas las integrales bi-electrónicas de 3 y 4 centros, y la matriz de la métrica S queda reducida a la identidad. El nivel más elemental de aproximación es el CNDO[28]

(Complete Neglect of Differential Overlap), que desprecia todas las integrales donde $\phi_\mu \neq \phi_\nu$; las de repulsión quedan:

$$\left(\begin{matrix} \bar{o}\ \bar{q} \\ \mu_A \nu_B \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \bar{h}\ \bar{\ell} \\ \lambda_C \sigma_D \end{matrix} \right) = o \quad \text{si} \quad \begin{matrix} \mu_A \neq \nu_B \\ \bar{q} \neq \bar{o} \end{matrix} \ , \quad \begin{matrix} \lambda_C \neq \sigma_D \\ \bar{h} \neq \bar{\ell} \end{matrix} \qquad (II.33)$$

para los núcleos A,B,C y D donde se centran las funciones ϕ_μ, ϕ_ν, ϕ_λ y ϕ_σ.

El siguiente nivel es el INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap)[29], que retiene el traslapamiento diferencial mono-atómico entre ϕ_{μ_A} y ϕ_{ν_A}, sólo en las integrales mono-céntricas; las de repulsión se reducen a:

$$\left(\begin{matrix} \bar{o}\ \bar{q} \\ \mu_A \nu_B \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \bar{h}\ \bar{\ell} \\ \lambda_C \sigma_D \end{matrix} \right) = o \quad \text{si} \quad \begin{matrix} A \neq B, & C \neq D, & A \neq C \\ \bar{o} \neq \bar{q}, & \bar{h} \neq \bar{\ell}, & \bar{o} \neq \bar{h} \end{matrix} \qquad (II.34)$$

Creciendo en complejidad está la aproximación NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap)[29,30], que retiene los traslapamientos diferenciales mono-atómicos de 1 y 2 centros: las integrales bi-electrónicas de repulsión son [31]

$$\left(\begin{matrix} \bar{o}\ \bar{q} \\ \mu_A \nu_B \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \bar{h}\ \bar{\ell} \\ \lambda_C \sigma_D \end{matrix} \right) = o \quad \text{si} \quad A \neq B,\ \bar{o} \neq \bar{q},\ C \neq D,\ \bar{h} \neq \bar{\ell} \qquad (II.35)$$

La principal diferencia entre INDO y NDDO está en el tratamiento de esas integrales bi-céntricas. La aproximación NDDO está más cercana al nivel ab-initio que cualquier otra semi-empírica, pues retiene la mayor cantidad de términos de la matriz de Fock; con 22 integrales bi-céntricas distintas [32] para un par de átomos de la primera fila de la tabla periódica. En la aproximación NDDO el problema consiste en resolver directamente:

$$\mathbb{F}(\bar{k})\,\mathbb{C}(\bar{k}) = \xi(\bar{k})\,\mathbb{C}(\bar{k}) \qquad (II.36)$$

en lugar de tener que ortogonalizar la base de OA, transformando

y antitransformando las matrices de Fock y de los coeficientes $\mathbb{C}(\bar{k})$ en cada iteración para poder diagonalizar.

Los elementos de la matriz de Fock quedan expresados en la base de funciones atómicas ϕ_μ y ϕ_ν, pertenecientes a los átomos A y B:

$$F^{\bar{q}}_{\mu_A\nu_B} = H^{\bar{q}(core)}_{\mu_A\nu_B} + \sum_{\bar{h}} \sum_{C=1}^{L} \left[\sum_{\lambda_C\sigma_C} P^{\bar{o}}_{\lambda\sigma} \left(\begin{matrix} \bar{o} & \bar{q} \\ \mu_A & \nu_B \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \bar{h} & \bar{h} \\ \lambda_C & \sigma_C \end{matrix} \right) \delta_{AB} \delta_{\bar{o}\bar{q}} \right]$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\lambda_B, \sigma_A} P^{\bar{o}}_{\lambda_B\sigma_A} \left(\begin{matrix} \bar{o} & \bar{o} \\ \mu_A & \sigma_A \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \bar{q} & \bar{q} \\ \nu_B & \lambda_B \end{matrix} \right) \qquad \text{(II.37)}$$

Recordando que separamos el problema electrónico del nuclear y que sólo intentábamos hallar la función de onda electrónica (II.2); la energía total (II.4) será la suma de la energía electrónica (II.32) y la energía de repulsión entre núcleos.

$$E^T = \frac{1}{2} \sum_{\bar{q}} \sum_{\mu,\nu} P^{\bar{q}}_{\mu\nu} (H^{\bar{q}(core)}_{\mu\nu} + F^{\bar{q}}_{\mu\nu}) + \sum_{\bar{q}} \sum_{A}^{L} \sum_{B}^{L} E_{AB}^{\bar{q}(core)} \qquad \text{(II.38)}$$

donde $E_{AB}^{\bar{q}(core)}$ es una función paramétrica que da cuenta la repulsión entre cores de los átomos A y B.

Una parametrización del NDDO para reproducir resultados experimentales fue dada por Dewar[33] y es la MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap). Utiliza la base de valencia que consta de un orbital 1s para el hidrógeno y cuatro OA, 2s, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ para los átomos de la primera fila. Las funciones son del tipo STO con exponentes optimizados que dependen del tipo de orbital y del átomo asociado. Para tener en cuenta las interacciones multipolares, la parametrización incluye un modelo semi-empírico para tratar las integrales bi-electrónicas bi-céntricas de repulsión[34], que quedan expandidas en términos de interacciones multipolo-multipolo.

Los términos de la matriz de Fock son expresiones paramétricas, elegidas de manera tal que contengan parámetros ajustables atómicos, o sea característicos de los átomos individuales y no de la unión entre ellos. Con ello el número de parámetros es reducido y es más sencilla la futura extensión a átomos más pesados.

Para ser consistentes con el modelo de las integrales de 2 centros, la energía de repulsión entre cores A-B no es evaluada analíticamente, sino determinada a partir de expresiones semi-empíricas. El uso de parámetros ajustados a resultados experimentales en el MNDO, compensa en cierta medida la aproximación de emplear un solo determinante de Slater como función de onda multi-electrónica, recuperando parte de la energía de correlación perdida en el caso ab-initio. Al haber reducido el número de integrales bi-electrónicas de Ω^4 a Ω^2 para Ω OA en cada celda, podemos optimizar la geometría del sistema periódico sin excesivo aumento del costo computacional: tarea ésta que representaría un gran gasto si la intentáramos con un tratamiento ab-initio.

CAPITULO III

GENERALIZACION DEL ANALISIS POBLACIONAL ESTADISTICO AL CASO DE CONDICIONES DE PERIODICIDAD.

Desde hace tiempo estamos familiarizados con el empleo de ciertas magnitudes relacionadas con la capacidad de los átomos para formar moléculas, radicales, etc. Es así como el concepto de valencia y de orden de la unión están íntimamente asociados con la noción de átomo o molécula. La valencia es asignada a cada átomo como un número natural. El orden de la unión es una cantidad, también natural, que da el número de uniones simples entre un par de átomos y por lo tanto dependiente de ambos participantes en dicha ligadura.

La existencia de tales magnitudes resultaba indispensable para poder "dibujar" las moléculas y entender los mecanismos de las reacciones en las que intervienen; por lo que se las usaba aunque no hubiera definiciones matemáticas para calcularlas, y mucho menos que las relacionaran con la función de onda molecular.

Como primer paso en el intento de interpretar resultados cuánticos en términos de esas nociones intuitivas para sistemas moleculares, encontramos las definiciones de valencia y grado de ligadura propuestas a partir de la función de onda por Armstrong, Perkins y Stewart[35]. Empleando un tratamiento semi-empírico CNDO para moléculas de capa cerrada, obtuvieron resultados cuya concordancia con nociones cualitativas previas fue sumamente llamativa. Con esas definiciones propuestas, las valencias y grados de ligadura dejan de ser estrictamente números naturales conservando, no obstante, su significado clásico.

Dadas las limitaciones de aplicación de este análisis de la distribución de carga en moléculas y de su manifiesta utilidad potencial en casos más generales, le efectuamos sucesivas extensiones[36] para hacerlo aplicable a funciones ab-initio de capa

cerrada y abierta. Posteriormente lo extendimos y aplicamos[37] al caso más general posible de funciones de onda moleculares semi-empíricas y ab-initio de capa abierta UHF[10] (Unrestricted Hartree-Fock) y CI[10]. Las expectativas sobre este análisis molecular extendido fueron satisfechas ampliamente, pues demostró ser de enorme utilidad no sólo para estudiar la distribución de carga sobre cada átomo y en las uniones, en la estructura de equilibrio, sino que además fue particularmente útil en condiciones alejadas del equilibrio. Lo fue también en aplicaciones dinámicas como en las redistribuciones moleculares[38], siguiendo la formación y ruptura de uniones atómicas a través de la evolución de la distribución de carga del sistema.

No obstante dar resultados satisfactorios tendiendo un puente entre la cuántica y los conceptos tradicionales, las definiciones (más intuitivas que formales) de Armstrong son heurísticas y están limitadas al tratamiento de moléculas.

En este Capítulo, como contribución novedosa y original, a través de una partición de la carga, formulamos y fundamentamos una teoría cuántica generalizada de la unión[39] o Análisis Poblacional Estadístico Generalizado (GSPA), para estudiar la población electrónica de sistemas con condiciones de periodicidad. De esta manera, con una descripción detallada de la distribución de carga, podremos acceder a un conocimiento más completo del sistema cristalino.

La distribución electrónica del sistema está descripta por su operador densidad asociado; debemos entonces hallar la forma que éste adopta en el caso periódico. Por razones de simplicidad tratamos el caso 1-D, sin que esto indique restricción alguna a la

validez de la teoría para situaciones con 2 y 3 dimensiones de periodicidad.

Por la simetría traslacional y las condiciones de contorno periódicas, trabajamos sólo con K electrones de una celda; pero el sistema tiene KN electrones para las N celdas ($N \longrightarrow \infty$). Entonces la dependencia a través de k de cada espín-orbital cristalino (EOC) indica que ubicamos a cada uno de los K electrones en un lugar del espacio recíproco, o equivalentemente en el espacio directo en una de las N celdas. Cada electrón de la celda de referencia puede ocupar distintas ubicaciones en la 1ª Zona de Brillouin, o sea que está como repetido en las otras celdas.

Comencemos escribiendo la función de onda electrónica del estado fundamental del sistema 1-D para los K electrones en cada una de las N celdas del espacio directo:

$$\Phi(1,2,\ldots,K) = \frac{1}{(2\pi)^{K/2}} \int dk_1\, dk_2 \ldots dk_K\, \Phi'(1, k_1, 2, k_2, \ldots, K, k_K) \qquad \text{(III.1)}$$

donde $1,2,\ldots,K$ son las coordenadas espín-espaciales electrónicas con cada $k_i (i = 1,2,\ldots,K)$ recorriendo la 1ªZona de Brillouin. Empleando la densidad tensorial de Levi-Civita[40] $\varepsilon_{123\ldots}$ y la convención de Einstein para índices repetidos, expresamos al determinante Φ' formado por los EOC χ

$$\Phi'(1,k_1,2,k_2,\ldots,K,k_K) = \frac{1}{\sqrt{K!}}\, \varepsilon_{i_1 i_2 \ldots i_K} \chi_{i_1}(1,k_1)\, \chi_{i_2}(2,k_2) \ldots \ldots \chi_{i_K}(K,k_K) \qquad \text{(III.2)}$$

A Φ' lo pensamos como una densidad de función de onda multielectrónica en el espacio recíproco, a menos de la constante de normalización de (III.1). 2π es la longitud de la celda recíproca en unidades del parámetro de red, que equivale a tener una

longitud N de microcristal para N celdas en el espacio directo.

$$\Phi(1,2,\ldots,K) = \frac{1}{(2\pi)^{K/2}} \frac{1}{\sqrt{K!}} \varepsilon_{i1\, i2\cdots iK} \int dk_1\, dk_2 \ldots dk_K \; \chi_{i1}(1,k_1)\, \chi_{i2}(2,k_2) \ldots \chi_{iK}(K,k_K) \qquad \text{(III.3)}$$

Los DOC forman un conjunto ortonormal, condición que expresamos como el producto escalar en el espacio de las coordenadas electrónicas $\{\bar{x} = 1,2,\ldots,K\}$, en notación de Dirac:

$$\langle \chi_i \mid \chi_j \rangle = \int d^3x\, \chi_i^*(\bar{x},k'_x)\, \chi_j(\bar{x},k_x) = \delta_{ij}\, \delta(k_x - k'_x) \qquad \text{(III.4)}$$

δ_{ij} y $\delta(k_x - k'_x)$ son las deltas de Kroenecker y Dirac respectivamente. La función de onda (III.3) queda entonces normalizada a 1, como se verá a continuación

$$\langle \Phi \mid \Phi \rangle = \frac{1}{K!(2\pi)^K} \varepsilon_{i1\, i2\cdots iK}\, \varepsilon_{j1\, j2\cdots} \varepsilon_{jK} \int d1\, d2 \ldots dK \int dk_1\, dk'_1 \ldots dk_K dk'_K \; \chi_{i1}(1,k_1)\, \chi_{i2}(2,k_2) \ldots \chi_{iK}(K,k_K)\; \chi^*_{j1}(1,k'_1)\, \chi^*_{j2}(2,k'_2) \ldots \chi^*_{jK}(K,k'_K) \qquad \text{(III.5)}$$

Integrando en las coordenadas electrónicas, 1,2,...K y aplicando la condición (III.4) cada integral resultante será independiente de las demás y cada una dará el producto $\delta_{i\ell j\ell}\, \delta(k_\ell - k'_\ell)$ para $\ell = 1,2,\ldots,K$

$$\langle \Phi \mid \Phi \rangle = \frac{1}{(2\pi)^K K!} (\varepsilon_{i1\, i2\cdots iK})^2 \int dk_1\, dk'_1 \ldots dk_K dk'_K \; \delta(k_1 - k'_1) \ldots \delta(k_K - k'_K) \qquad \text{(III.6)}$$

Ya que $(\varepsilon \ldots)^2$ es igual al factorial del número de índices (K!), y como cada k_ℓ varía entre $-\pi$ y π

$$\int dk_\ell . dk'_\ell \; \delta(k_\ell - k'_\ell) = 2\pi \qquad \text{(III.7)}$$

habiendo K integrales de este tipo, obtenemos:

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \frac{1}{(2\pi)^K} \underbrace{2\pi \; 2\pi \; \ldots 2\pi}_{K \text{ veces}} = 1 \qquad \text{(III.8)}$$

Una vez expresada convenientemente la función de onda cristalina normalizada, podemos hallar el operador estadístico periódico que nos da la densidad de la distribución de los K electrones. Para un sistema general de partículas, Von Neumann[41] definió a tal operador como:

$$\hat{\mathcal{D}}_K = |\Phi\rangle\langle\Phi| = \Phi(1,2,\ldots,K)\, \Phi^*(1',2',\ldots,K') \qquad \text{(III.9)}$$

En nuestro caso periódico, la Φ será la (III.3)

$$\hat{\mathcal{D}}_K(1,2,\ldots,K \mid 1',2',\ldots K') = \frac{1}{(2\pi)^K K!} \varepsilon_{i1i2\ldots iK} \varepsilon_{j1j2\ldots jK}$$

$$\int dk_1 \, dk'_1 \ldots dk_K dk'_K$$

$$\chi_{i1}(1,k_1)\, \chi_{i2}(2,k_2) \ldots \chi_{iK}(K,k_K) \qquad \text{(III.10)}$$

$$\chi^*_{j1}(1',k'_1)\, \chi^*_{j2}(2',k'_2) \ldots \chi^*_{jK}(K',k'_K)$$

Esta ecuación no es igual a la del producto escalar (III.5) pues no está integrada en las coordenadas electrónicas, y cada función y su conjugada tienen coordenadas sin primar y primadas respectivamente. Con esta definición, $\hat{\mathcal{D}}_K$ cumple con las condiciones de todo operador estadístico [42]

1) $\hat{\mathcal{D}}_K \geq 0$

2) $\hat{\mathcal{D}}^+_K = \hat{\mathcal{D}}_K$ (III.11)

3) $\mathrm{Tr}\, \hat{\mathcal{D}}_K = 1$

es decir que es definido positivo, es hermítico y su traza (Tr) es

la unidad. O sea que el número de K electrones tomados de a K es 1. Esta última condición equivale a la normalización (III.8) de la función de onda, pues el símbolo Tr indica la operación de tomar la traza total (en las variables 1,2,...,K) del operador $\hat{\mathcal{D}}_K$:

$$Tr(\hat{\mathcal{D}}_K(1,2,...K|1',2',...,K')) = \int d1d2...dK\ \hat{\mathcal{D}}_K(1,2,...,K|1,2,...,K) \qquad (III.12)$$

4) Es K-representable[43], o sea derivable de la función de onda de los K electrones. Condición necesaria para que tenga sentido físico, esto queda satisfecho pues lo hemos derivado de la forma (III.10).

Además verifica la propiedad de idempotencia

$$\hat{\mathcal{D}}_K^2 = \hat{\mathcal{D}}_K \qquad (III.13)$$

como consecuencia de la normalización de la función de onda.

A partir de $\hat{\mathcal{D}}_K$ obtenemos los operadores estadísticos reducidos[42-44] de orden p o de p partículas $\hat{\mathcal{D}}_p$ para $K \geqslant p$; que dan las distribuciones de p-ones o p cuasi-partículas. $\hat{\mathcal{D}}_1$ (1º orden) da la distribución de electrones, $\hat{\mathcal{D}}_2$ (2º orden) da la de pares de electrones o parones como cuasi-partículas[45].

Los distintos órdenes de reducción son obtenidos como las trazas parciales de $\hat{\mathcal{D}}_K$:

$$\hat{\mathcal{D}}_p(1,2,...,p|1',2',...,p') = \underset{p+1...K}{Tr}(\hat{\mathcal{D}}_K) = \int dp+1...\ dK\hat{\mathcal{D}}_K$$

$$(1,...,p,p+1,...,K|1'...,p',p+1...K) \qquad (III.14)$$

Como nos interesa analizar la distribución de electrones nos quedamos con la reducción a 1º orden (p=1) de $\hat{\mathcal{D}}_K$: de las (III.10 y III.14):

$$\hat{\mathcal{D}}_1(1|1') = \underset{2\ldots K}{\mathrm{Tr}}(\hat{\mathcal{D}}_K) = \frac{1}{(2\pi)^K K!}\,\mathcal{E}_{i1i2\cdots iK}\,\mathcal{E}_{j1j2\cdots jK}$$

$$\int dk_1 dk_1' \ldots dk_K dk_K'$$

$$\chi_{i1}(1,k_1)\,\chi^*_{j1}(1',k_1')\int d2\ldots dK \qquad \text{(III.15)}$$

$$\chi_{i2}(2,k_2)\,\chi^*_{j2}(2,k_2')\ldots\chi_{iK}(K,k_K)\,\chi^*_{jK}(K,k_K')$$

Esta ecuación es semejante a la (III.5), con la diferencia de que aquí no integramos en las coordenadas del electrón 1. Efectuando su resolución en forma similar a (III.5) para las variables 2,3,...,K, obtenemos:

$$\hat{\mathcal{D}}_1(1|1') = \frac{1}{2\pi K}\int dk_1 dk_1'\,\chi_{i1}(1,k_1)\,\chi^*_{i1}(1',k_1') \qquad \text{(III.16)}$$

pues $\mathcal{E}_{i1i2\cdots iK}\,\mathcal{E}_{j1i2\cdots iK} = \delta_{i1j1}(K-1)!$

Explicitando el símbolo de sumatoria sobre índices repetidos, y pasando de FCC a OC de capa cerrada obtenemos:

$$\hat{\mathcal{D}}_1(1|1') = \frac{1}{\pi K}\sum_{n=1}^{K/2}\int dk\,dk'\,\chi_n(1,k)\,\chi^*_n(1',k') \qquad \text{(III.17)}$$

Este operador estadístico reducido de 1º orden para sistemas periódicos de capa cerrada, cumple con las propiedades (III.11). El operador densidad electrónico reducido de 1º orden es:

$$\hat{D}_1 = K\hat{\mathcal{D}}_1 = \frac{1}{\pi}\sum_{n=1}^{K/2}\int dk\,dk'\,\chi_n(1,k)\,\chi^*_n(1',k') \qquad \text{(III.18)}$$

Con esta expresión hallamos nuestro operador asociado con la distribución de carga electrónica, sobre el que basaremos más adelante el análisis poblacional.

Del significado físico de la tercera igualdad de (III.11), tomando la traza a $\hat{D}_1$ obtenemos la cantidad de K partículas tomadas de a una, o sea el número de electrones.

$$\mathrm{Tr}(\hat{D}_1) = \frac{1}{\pi} \sum_n^{K/2} \int dk\, dk' \left[\int d1\, \chi_n(1,k)\, \chi_n^*(1,k') \right]$$

$$= \frac{1}{\pi} \sum_n^{K/2} \int dk\, dk'\, \delta(k-k') \qquad \text{(III.19)}$$

$$= K$$

Lo cual nos asegura que $\hat{D}_1$ da la densidad electrónica, ya que el número de electrones (K) lo obtenemos tomando su traza, que equivale a integrar la densidad en todo el espacio de la coordenada electrónica. De la forma de $\hat{D}_1$ y del hecho que los OC son ortonormales y no interactuantes para valores distintos de k y k' (III.4), verificamos que $\hat{D}_1$ es duodempotente

$$\hat{D}_1^2 = \hat{D}_1\hat{D}_1 = 2\,\hat{D}_1 \qquad \text{(III.20)}$$

esto es el resultado de la doble ocupación orbital cristalina.

Por otra parte, utilizando el álgebra de trazas[46], el valor medio de $\hat{D}_1$ es:

$$\langle \hat{D}_1 \rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{D}}_1\hat{D}_1) \qquad \text{(III.21)}$$

esta ecuación expresa al valor medio como una magnitud pesada por el operador estadístico $\hat{\mathcal{D}}_1$. De la relación entre $\hat{\mathcal{D}}_1$ y $\hat{D}_1$, de la (III.18),

$$\langle \hat{D}_1 \rangle = \frac{1}{K}\,\mathrm{Tr}\,(\hat{D}_1^2) \qquad \text{(III.22)}$$

que es el valor medio de la población de electrones por cada estado ocupado, o sea el número medio de ocupación orbital. De la propiedad de duodempotencia para $\hat{D}_1$(III.20), y como su traza da el número de electrones (III.19) resulta

$$\langle \hat{D}_1 \rangle = \frac{1}{K}\,\mathrm{Tr}\,(2\hat{D}_1) = 2 \qquad \text{(III.23)}$$

esto indica que cada OC está ocupado por 2 electrones, lo que es correcto pues yendo al espacio de las energías: por cada banda ocupada, para cada valor de k o para cada celda elemental, hay 2

electrones con sus espines apareados.

En el marco de la TCOC del Capítulo II, para resolver las ecuaciones de Fock introducíamos la base de funciones atómicas $\{\phi_\nu ; \nu = 1,2,\ldots,\Omega\}$ expandiendo en ella los OC χ_n de acuerdo con la (II.26). Efectuando esa expansión en (III.18), con q y q' como índices de celdas, obtenemos:

$$\hat{D}_1 = \frac{1}{\pi N} \sum_{n=1}^{K/2} \int dk\, dk' \sum_{\mu,\nu}^{\Omega} C^*_{\mu n}(k') C_{\nu n}(k) \sum_{q,q'} e^{-i\, k' q'} e^{i\, k\, q} \cdot$$

$$\cdot |\phi^q_\nu\rangle\langle\phi^{q'}_\mu| \qquad \text{(III.24)}$$

Ahora debemos hallar los elementos de matriz $D_{\lambda\sigma}$ del operador densidad $\hat{D}_1$ en la base de OA,

$$D_{\lambda\sigma} = \langle\lambda|\hat{D}_1|\sigma\rangle = \frac{1}{\pi N} \sum_{n=1}^{K/2} \sum_{\mu,\nu}^{\Omega} \int dk\, dk'\, C^*_{\mu n}(k')\, C_{\nu n}(k)$$

$$\sum_{q,q'} e^{-i\, k' q'} e^{i\, k\, q} \sum_{r,r'} \langle\phi^{r'}_\lambda | \phi^q_\nu\rangle\langle\phi^{q'}_\mu | \phi^r_\sigma\rangle \qquad \text{(III.25)}$$

Para una base ortonormal el producto de las matrices de traslapamiento $S^{r'q}_{\lambda\nu} \cdot S^{q'r}_{\mu\sigma}$ es $\delta_{\lambda\nu}\delta_{\mu\sigma}\delta_{r'q}\delta_{q'r}$ y como:

$$\frac{1}{N} \sum_{r,r'} e^{-i\, k' r} e^{i\, k\, r'} = \delta(k-k') \sum_q e^{i\, k' q} \qquad \text{(III.26)}$$

la matriz densidad reducida de 1º orden cristalina queda como:

$$D_{\lambda\sigma} = \sum_q D^q_{\lambda\sigma} = \sum_q \frac{1}{\pi} \sum_n^{K/2} \int_{-\pi}^{\pi} dk\, C^*_{\sigma n}(k)\, C_{\lambda n}(k)\, e^{i\, k\, q} \qquad \text{(III.27)}$$

que es una suma sobre todas las matrices $D^q_{\lambda\sigma}$ intra-celda (q = o) e inter-celda (q ≠ o), reflejando el efecto cooperativo del sistema periódico infinito, ya que todas las celdas contribuyen a la formación de la matriz densidad cristalina. Podemos notar que esta matriz no es provista directamente por la TCOC, y que para poder acceder a ella es necesario un desarrollo como el realizado previa-

mente. La notación $D_{\lambda\sigma}^{q}$ indica el OA ϕ_λ centrado en la celda de referencia y el ϕ_σ perteneciente a la q-ésima celda.

De la fórmula (III.27) comprobamos que $\mathbb{D}$ es hermítica

$$\mathbb{D}^{+} = \mathbb{D} \tag{III.28}$$

acorde con el operador que le da origen. Como $\mathbb{D}$ es una matriz real basta que sea igual a su traspuesta:

$$\mathbb{D}^{tr} = \mathbb{D} \tag{III.29}$$

Reescribiendo la (III.27) de la siguiente forma podemos analizar las características de las matrices que componen la $\mathbb{D}$:

$$\mathbb{D} = \mathbb{D}^{o} + \sum_{q(\neq o)} \mathbb{D}^{q} \tag{III.30}$$

La matriz intra-celda $\mathbb{D}^{o}$, que da la interacción de la densidad de la celda central con ella misma, es simétrica; la $\mathbb{D}^{o}$ sería como la parte molecular de la matriz cristalina. En cambio cada matriz inter-celda $\mathbb{D}^{q}$ ($q \neq o$), que toma en cuenta interacciones entre celdas distintas, es no simétrica; y no hay equivalencia posible con el caso molecular pues proviene exclusivamente de la periodicidad del cristal. Su traspuesta goza de la propiedad:

$$\begin{aligned}(D_{\lambda\sigma}^{q})^{tr} &= \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{K/2} \int_{-\pi}^{\pi} dk\, C_{\lambda n}^{*}(k)\, C_{\sigma n}(k)\, e^{i\,k\,q} \\ &= \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{K/2} \int_{-\pi}^{\pi} (-dk')\, C_{\lambda n}^{*}(-k')\, C_{\sigma n}(-k')\, e^{-i\,k'q} \\ &= D_{\lambda\sigma}^{-q}\end{aligned} \tag{III.31}$$

entonces si bien para cada celda q ($q \neq o$) $\mathbb{D}^{q}$ es no simétrica, la sumatoria (III.30) construye una matriz simétrica que corresponde a la interacción de la celda de referencia con todas las demás, a ambos lados de la misma; resumiendo la información de la densidad electrónica de todo el sistema periódico.

Según lo visto de (III.19), la traza del operador densidad $\hat{D}_1$ da el número de electrones en la celda elemental: lo mismo debe ocurrir al tomar la traza de $\mathbb{D}$. Para la conservación de la carga: así como la traza de un operador implica igualar las coordenadas e integrar, la operación de trazado de una matriz requiere la igualación de sus índices y la suma sobre ellos:

$$\begin{aligned} Tr(\mathbb{D}) &= \sum_{\lambda}^{\Omega} D_{\lambda\lambda} = \sum_{\lambda}^{\Omega} \sum_{q} D_{\lambda\lambda}^{q} \\ &= \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{K/2} \sum_{q} \int_{-\pi}^{\pi} dk \sum_{\lambda}^{\Omega} |C_{\lambda n}(k)|^2 e^{i\,k\,q} \qquad \text{(III.32)} \\ &= \frac{K}{2\pi} \sum_{q} \int_{-\pi}^{\pi} dk\; e^{i\,k\,q} = \frac{K}{\pi} \sum_{q} \frac{sen(q\pi)}{q} \\ &= K\,\delta_{o\,q} \end{aligned}$$

pues para una base ortonormal de funciones atómicas $\sum_{\lambda}^{\Omega} |C_{\lambda n}(k)|^2 = 1$. De la ec. (III.32) concluimos:

$$\begin{aligned} Tr(\mathbb{D}^{o}) &= K \\ Tr(\mathbb{D}^{q}) &= 0 \quad ; \; q \neq o \end{aligned} \qquad \text{(III.33)}$$

Esto nos indica que el número de electrones en la celda elemental (o intra-celda) es K; y que no existe ningún electrón en cualquier inter-celda, como que la partición del sistema periódico en celdas es un mero artificio matemático para simplificar el problema.

Una vez hallado el operador densidad (III.18) y su correspondiente forma matricial en la base atómica (III.27), podemos proponer nuestro análisis poblacional. Para lo cual vamos a particionar la carga de la celda de referencia en contribuciones monoatómicas (m_A) propias de cada átomo A, y bi-atómicas (b_{AB}) que

toman en cuenta interacciones entre los átomos A y B, situados en la misma o en distintas celdas; tal que sean magnitudes asociadas con el concepto de unión o ligadura entre átomos.

$$K = \sum_A m_A + \sum_A \sum_B b_{AB} \qquad (III.34)$$

Para que dicha partición no sea arbitraria o heurística, al número de electrones lo debemos expresar a partir de alguna operación matemática con sentido físico; como ser traza, valor medio, etc. Al igual que en el caso molecular [47] podemos particionar la densidad en forma lineal o no lineal como en seguida veremos:

A partir de la (III.19), tomando la $Tr(\mathbb{D})$ podemos proponer una partición lineal de la densidad

$$K = Tr(\mathbb{D}) = \sum_{\varsigma} \sum_{\lambda}^{\Omega} D_{\lambda\lambda}^{\varsigma} \qquad (III.35)$$

obteniendo así un análisis lineal del tipo que Mulliken[48] propuso para moléculas. Esta elección, si bien es válida, arroja magnitudes que sólo dan una idea cualitativa de la distribución de carga y no se pueden asociar con nociones clásicas de sentido claro y definido.

Podemos proponer otra forma de particionar, teniendo en cuenta que $\langle \mathbb{D} \rangle = 2$, y que la matriz densidad cristalina es duodempotente

$$(\mathbb{D}^2)_{\lambda\sigma} = \langle \lambda | \hat{D}^2 | \sigma \rangle = \langle \lambda | 2\hat{D} | \sigma \rangle = 2(\mathbb{D})_{\lambda\sigma} = 2D_{\lambda\sigma} \qquad (III.36)$$

entonces expresamos a K como:

$$K = Tr(\mathbb{D}^2)/\langle \mathbb{D} \rangle = \frac{1}{2} Tr(\mathbb{D}^2) \qquad (III.37)$$

recordando de (III.23) que $\langle \mathbb{D} \rangle$ es el valor medio de la población electrónica por estado ocupado. En este caso la partición de la densidad queda hecho en forma estadística a través del operador

estadístico $\hat{\mathcal{D}}_1$. De esta manera la partición es no lineal en $\mathbb{D}$, y obtenemos un análisis del tipo de Armstrong [36] y posteriores extensiones[37,38], pero ahora generalizado a las condiciones periódicas y teóricamente fundamentado. Este análisis (GDPA) da una medida más cuantitativa de la distribución de carga que un análisis lineal, y es fácilmente asociable a nociones cualitativas clásicas como veremos más adelante.

Partiendo de (III.37) hallamos una expresión para $Tr(\mathbb{D}^2)$:

$$K = \frac{1}{2}\sum_{\lambda}^{\Omega} (\mathbb{D}^2)_{\lambda\lambda} = \frac{1}{2}\sum_{\lambda}^{\Omega}\sum_{\sigma}^{\Omega} D_{\lambda\sigma} D_{\sigma\lambda}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\lambda}^{\Omega}\sum_{\sigma}^{\Omega}\sum_{q}\sum_{q'} D_{\lambda\sigma}^{q} D_{\sigma\lambda}^{-q'} \qquad \text{(III.38)}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\lambda}^{\Omega}\sum_{\sigma}^{\Omega}\sum_{q}\left[D_{\lambda\sigma}^{q} D_{\sigma\lambda}^{-q} + \sum_{q'(\neq q)} D_{\lambda\sigma}^{q} D_{\sigma\lambda}^{-q'}\right]$$

Vamos a demostrar que:

$$K = \frac{1}{2}\sum_{\lambda}^{\Omega}\sum_{\sigma}^{\Omega}\sum_{q} D_{\lambda\sigma}^{q} D_{\sigma\lambda}^{-q} \qquad \text{(III.39)}$$

por lo que el resto de la (III.38) será nulo.

La ecuación (III.39) establece la partición no lineal de nuestro análisis poblacional. De la igualdad (III.31) y como las $\mathbb{D}^q$ son matrices reales, verificamos que:

$$(\mathbb{D}^q)^* = \mathbb{D}^q \qquad \text{(III.40)}$$

escribimos la (III.39) en términos de los cuadrados de sus módulos:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \sum_{q} D_{\lambda\sigma}^{q} (D_{\lambda\sigma}^{q})^{*} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \sum_{q} |D_{\lambda\sigma}^{q}|^{2}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \sum_{q} \frac{1}{\pi^2} \sum_{n}^{K/2} \sum_{m}^{K/2} \int dk\, dk'\, C_{\sigma n}^{*}(k)\, C_{\lambda n}(k).$$

$$.C_{\lambda m}^{*}(k')\, C_{\sigma m}(k')\, e^{-i\, k' q} e^{ik\, q}$$

$$= \frac{1}{2} \frac{1}{\pi^2} \sum_{n}^{K/2} \sum_{m}^{K/2} \int dk\, dk' \sum_{\sigma}^{\Omega} C_{\sigma n}^{*}(k)\, C_{\sigma m}(k'). \qquad \text{(III.41)}$$

$$\left[\sum_{\lambda}^{\Omega} C_{\lambda m}^{*}(k')\, C_{\lambda n}(k) \right].$$

$$. \sum_{q} e^{i(k-k')q}$$

pero la suma sobre q de la exponencial es 2π veces la $\delta(k-k')$

$$K = \frac{1}{\pi} \sum_{n} \sum_{m} \int dk' \sum_{\sigma}^{\Omega} C_{\sigma n}^{*}(k')\, C_{\sigma m}(k') \left[\sum_{\lambda}^{\Omega} C_{\lambda m}^{*}(k')\, C_{\lambda n}(k') \right] \qquad \text{(III.42)}$$

la suma sobre los OA entre corchetes es la δ_{nm} por la condición de normalización.

$$K = \frac{1}{\pi} \sum_{n}^{K/2} \int dk' \sum_{\sigma}^{\Omega} |C_{\sigma n}(k')|^{2} = \frac{1}{\pi} \sum_{n}^{K/2} \int_{-\pi}^{\pi} dk'\, \delta_{nm} = K \qquad \text{(III.43)}$$

con lo que queda demostrada la (III.39). Las sumatorias sobre los OA involucra a todas las funciones base, pero como de acuerdo con (III.34) deseamos magnitudes mono y bi-atómicas, especializamos las sumas sobre los orbitales que pertenecen a un mismo átomo A o a un par de ellos A y B. Para lo que primero debemos desarrollar la sumatoria sobre las celdas q en la (III.39), pues si bien en cada celda hay L átomos, cada una tendrá su equivalente en las otras celdas. Indicando con la notación λ_A al OA ϕ_λ en el átomo A y con σ_B al OA ϕ_σ sobre el átomo B:

$$K = \frac{1}{2}\sum_{\lambda}\sum_{\sigma}\left\{\left|D^{o}_{\lambda\sigma}\right|^{2} + \sum_{q(\neq o)}\left|D^{q}_{\lambda\sigma}\right|^{2}\right\}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{A=1}^{L}\sum_{\lambda_A}\sum_{\sigma_A}\left|D^{o}_{\lambda\sigma}\right|^{2} + \frac{1}{2}\sum_{A=1}^{L}\sum_{B(\neq A)}^{L}\sum_{\lambda_A}\sum_{\sigma_B}\left|D^{o}_{\lambda\sigma}\right|^{2}$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{A=1}^{L}\sum_{B=1}^{L}\sum_{q(\neq o)}\sum_{\lambda_A}\sum_{\sigma_B}\left|D^{q}_{\lambda\sigma}\right|^{2} \qquad \text{(III.44)}$$

$$= \sum_{A=1}^{L}\left(\frac{1}{2}B^{o}_{AA} + \frac{1}{2}\sum_{B(\neq A)}^{L}B^{o}_{AB} + \frac{1}{2}\sum_{B=1}^{L}\sum_{q(\neq o)}B^{q}_{AB}\right)$$

donde la relación

$$B^{q}_{AB} = \sum_{\lambda_A}\sum_{\sigma_B}\left|D^{q}_{\lambda\sigma}\right|^{2} \qquad \text{(III.45)}$$

define el grado de ligadura o multiplicidad de la unión entre el átomo A centrado en la celda de referencia y el B (que puede ser igual al A), ubicado en la q-ésima celda (que puede ser la de referencia). Su interpretación es: la cantidad de electrones que cada átomo participante aporta a la unión.

Al número de electrones lo expresamos como suma sobre todos los átomos de sus autogrados de ligadura B^{o}_{AA}, y grados de ligadura entre átomos de una misma celda $B^{o}_{AB}(B\neq A)$ y entre átomos de distintas celdas $B^{q}_{AB}(q \neq o)$.

Definimos el grado de ligadura cristalino:

$$B^{crist}_{AB} = \sum_{q(\neq o)}B^{q}_{AB} = \sum_{q(\neq o)}\sum_{\lambda_A}\sum_{\sigma_B}\left|D^{q}_{\lambda\sigma}\right|^{2} \qquad \text{(III.46)}$$

que indica la unión entre un átomo A de la celda central y todos los átomos B(B = A y B ≠A) ubicados en las celdas interactuantes con la de referencia, a ambos lados de la misma. Esto es consecuencia del efecto cooperativo presente en los sistemas periódicos, pero no

en moléculas.

Dado el significado de los grados de ligadura en términos de la cantidad de electrones en las uniones, podemos elaborar la ecuación (III.44) para obtener magnitudes mono-electrónicas de interpretación física clara: sumando y restando la cantidad

$$\sum_{A=1}^{L} \left[\sum_{B(\neq A)}^{L} B_{AB}^{o} + \sum_{B=1}^{L} \sum_{g(\neq o)} B_{AB}^{crist} \right] \qquad (III.47)$$

y agrupando términos, obtenemos,

$$K = \sum_{A=1}^{L} \left[\frac{1}{2} B_{AA}^{o} - \frac{1}{2} \sum_{B(\neq A)}^{L} B_{AB}^{o} - \frac{1}{2} \sum_{B=1}^{L} B_{AB}^{crist} + \sum_{B(\neq A)} B_{AB}^{o} + \sum_{B=1}^{L} B_{AB}^{crist} \right] \qquad (III.48)$$

Los tres primeros términos del corchete corresponden a lo que llamamos Q_A carga inactiva, propia, o no compartida del átomo A

$$Q_A = \frac{1}{2} \left[B_{AA}^{o} - \sum_{B(\neq A)}^{L} B_{AB}^{o} - \sum_{B=1}^{L} B_{AB}^{crist} \right] \qquad (III.49)$$

que es la cantidad de electrones del átomo A que no participan en las uniones de dicho átomo con todos los demás.

También definimos a partir de los dos últimos sumandos de (III.48) la carga atómica activa Q_A^{act} .

$$Q_A^{act} = 2 \sum_{B>A}^{L} B_{AB}^{o} + \sum_{B=1}^{L} B_{AB}^{crist} \qquad (III.50)$$

esta definición corresponde al número de electrones que el átomo A de la celda central aporta para formar las uniones con los otros átomos. Entonces la carga atómica total K_A, inactiva, más activa para el átomo A, da la cantidad de electrones propios y compartidos

en las uniones de dicho elemento:

$$K_A = Q_A + Q_A^{act} \qquad K = \sum_{A=1}^{L} K_A \tag{III.51}$$

Otra magnitud mono-electrónica de interés es la carga de promoción δQ_A que da el cambio de la carga atómica total cuando el átomo pasa del aislamiento a estar inserto en el entorno cristalino.

$$\delta Q_A = K_A - Z_A \tag{III.52}$$

para Z_A carga atómica del átomo aislado A.

Al igual que en el caso de moléculas[36,38] también podemos definir, pero aquí en el contexto periódico, la valencia de un átomo A de la celda central, como:

$$V_A = 2 \sum_{\lambda A} D_{\lambda\lambda} - \sum_{\lambda A} \sum_{\sigma A} |D_{\lambda\sigma}|^2 \tag{III.53}$$

que da la capacidad de unión que tiene dicho átomo. Esta magnitud está expresada en términos de la matriz densidad cristalina $\mathbb{D}$ de (III.27); o sea que todo el cristal contribuye a la valencia de cada átomo de la celda central.

Como una medida de la reactividad del átomo A en el cristal, expresamos la valencia libre F_A de la forma siguiente:

$$\begin{aligned} F_A &= V_A - Q_A^{act} \\ &= V_A - \sum_{B(\neq A)} B_{AB}^{o} - \sum_{B=1}^{L} B_{AB}^{crist} \end{aligned} \tag{III.54}$$

que nos da para un átomo dado en un cierto entorno cristalino, la cantidad extra de electrones que admitiría para formar nuevas uniones, y que le faltan para saturar completamente su valencia. Es decir, la capacidad de unión de ese átomo no requerida en ese

particular contexto cristalino. Para ver más claro el origen de esta cantidad en el sólido, es interesante establecer un paralelo con el caso molecular de capa cerrada en donde la valencia libre es idénticamente nula [35,36]. Si bien aquí tratamos sistemas periódicos también de capa cerrada, y la matriz cristalina es duodempotente al igual que en el caso de moléculas, la F_A no es nula. Esto tiene que provenir de la periodicidad de la red cristalina, a través de un efecto puramente cooperativo. Para verlo, y como consecuencia de la duodempotencia de $\mathbb{D}$ (III.36), podemos escribir para sus elementos diagonales:

$$2\, D_{\lambda\lambda} = \sum_{\sigma=1}^{\Omega} |D_{\lambda\sigma}|^2 \qquad \text{(III.55)}$$

sumando sobre los OA del átomo A,

$$\begin{aligned} 2 \sum_{\lambda_A} D_{\lambda\lambda} &= \sum_{\lambda_A} \sum_{\sigma=1}^{\Omega} |D_{\lambda\sigma}|^2 \\ &= \sum_{\lambda_A} \sum_{\sigma_A} |D_{\lambda\sigma}|^2 + \sum_{B(\neq A)}^{L} \sum_{\lambda_A} \sum_{\sigma_B} |D_{\lambda\sigma}|^2 \end{aligned} \qquad \text{(III.56)}$$

por lo que la V_A será de la ecuación anterior y de la (III.53)

$$V_A = \sum_{B(\neq A)}^{L} \sum_{\lambda_A} \sum_{\sigma_B} |D_{\lambda\sigma}|^2 \qquad \text{(III.57)}$$

vemos que, a diferencia del caso molecular de capa cerrada[35-37], aquí no podemos obtener la valencia como la suma de los grados de ligadura. Estos están expresados en términos de los cuadrados de las matrices intra e inter-celda; mientras que la valencia se expresa a partir del cuadrado de la matriz cristalina que, de acuerdo con (III.27) se construye como suma sobre todas las matrices intra e inter-celdas.

Desarrollando la (III.57) tenemos:

$$V_A = \sum_{B(\neq A)} \sum_{\lambda_A} \sum_{\sigma_B} \sum_{q,q'} D_{\lambda\sigma}^{q} \, (D_{\lambda\sigma}^{q'})^*$$

$$= \sum_{B(\neq A)} \sum_{\lambda_A} \sum_{\sigma_B} \sum_{q} \left[|D_{\lambda\sigma}^{q}|^2 + \sum_{q'(\neq q)} D_{\lambda\sigma}^{q} (D_{\lambda\sigma}^{q'})^* \right] \qquad \text{(III.58)}$$

$$= \sum_{B(\neq A)} \sum_{\lambda_A} \sum_{\sigma_B} \left[|D_{\lambda\sigma}^{o}|^2 + \sum_{q(\neq o)} |D_{\lambda\sigma}^{q}|^2 + \sum_{q} \sum_{q'(\neq q)} D_{\lambda\sigma}^{q} (D_{\lambda\sigma}^{q'})^* \right]$$

sumando y restando convenientemente, llegamos a la forma:

$$V_A = \sum_{B(\neq A)} B_{AB}^{o} + \sum_{B=1}^{L} B_{AB}^{crist} - \sum_{q(\neq o)} \sum_{\lambda_A} \sum_{\sigma_A} |D_{\lambda\sigma}^{q}|^2$$

$$+ \sum_{B(\neq A)} \sum_{\lambda_A} \sum_{\sigma_B} \sum_{q} \sum_{q'(\neq q)} D_{\lambda\sigma}^{q} (D_{\lambda\sigma}^{q'})^* \qquad \text{(III.59)}$$

Reemplazando este resultado en (III.54) y recordando la propiedad (III.40), la valencia libre queda:

$$F_A = - \sum_{q(\neq o)} B_{AA}^{q} + \sum_{B(\neq A)} \sum_{q} \sum_{q'(\neq q)} \sum_{\lambda_A} \sum_{\sigma_B} D_{\lambda\sigma}^{q} \, D_{\lambda\sigma}^{q'} \qquad \text{(III.60)}$$

donde B_{AA}^{q} ($q \neq o$) no es un autogrado de ligadura como el que figura en la expresión para la carga inactiva Q_A (III.49), sino el grado de ligadura entre el átomo A de la celda central y su equivalente en la q-ésima. El segundo sumando de (III.60) no es una contribución asociable a algún grado de ligadura, ya que mezcla interacciones entre celdas a través de las matrices densidad para distintas celdas ($q \neq q'$); como consecuencia exclusiva de la periodicidad del sistema cristalino.

Este análisis para funciones de onda periódicas de

capa cerrada es aplicable indistintamente a los niveles de aproximación ab-initio y semi-empírico, ya que no hemos impuesto en su desarrollo ninguna restricción a la calidad de la función de onda empleada. Lo llamamos Análisis Poblacional Estadístico Generalizado (GSPA) pues nos informa acerca de la población electrónica del sistema, proviene de una partición de la densidad de carga a través del valor medio calculado mediante el operador estadístico, y lo hemos generalizado a las condiciones de los sistemas periódicos 1, 2 y 3-D. Así quedan incluidos casos más sencillos como el molecular, que se recupera considerando una única celda q en el espacio directo y desapareciendo consecuentemente el vector de onda reducido $\bar{k}$.

CAPITULO IV

IMPLEMENTACION COMPUTACIONAL.

La intensa tarea que representa la implementación computacional incluye varios pasos: la adaptación de la formulación teórica, la búsqueda y modificación de algunos algoritmos ya existentes y el desarrollo de otros nuevos con sus adecuaciones y programaciones adaptadas a los recursos computacionales disponibles, recordando que necesitamos mantener acotados en todo momento los costos de funcionamiento. En este contexto podemos dar una definición de lo que es una implementación computacional, como la manufactura de las herramientas de cálculo, puestas a funcionar en forma óptima. En nuestro caso se trata de la TCOC en los niveles MNDO y AM1, con los cálculos auxiliares de los programas de graficación y el análisis poblacional.

En este trabajo la computación cumple dos funciones: uno final que es de aplicación al estudio de sistemas concretos, y otro previo que corresponde a la tarea de implementación propiamente dicha, que es la optimización de los métodos con los cuales investigaremos dichos sistemas.

IV.1- Extensión y generalización del método AM1 a sistemas periódicos.

De todos los niveles semi-empíricos, el NDDO resulta ser el más preciso y cercano al ab-initio. A su vez su parametrización, conocida como MNDO, durante sus 10 años de existencia demostró ser en términos generales, la mejor para estudiar moléculas. Por ejemplo logra reducir a la mitad el error promedio de varias propiedades moleculares respecto del método MINDO/3 (Modified INDO)[49], que es la versión mejor parametrizada de la aproximación INDO, y con resultados generalmente comparables con los de métodos ab-initio que requieren hasta 1000 veces más tiempo de procesamiento. Uno de los mayores éxitos del MNDO es su capacidad de repro-

ducir todas las propiedades de los estados fundamentales de moléculas de toda clase, incluyendo propiedades y tipo de moléculas no incluídas como base de referencia para su parametrización[33]. No obstante corregir defectos de parametrizaciones basadas en aproximaciones más extremas, conserva aún algunas falencias, como en la descripción de anillos de 4 átomos y esencialmente en la detección de las uniones puente de hidrógeno. Esto es consecuencia de la exagerada reproducción de la energía de repulsión entre cores $E_{AB}^{(core)}$ a distancias grandes. Para corregir estos defectos, podríamos intentar un nivel semi-empírico de aproximación que vaya más allá de la NDDO, pero no tendría demasiado sentido pues estaríamos prácticamente en el caso ab-initio. Es por ello que recientemente Dewar[50] ha concebido la nueva parametrización AM1 de la aproximación NDDO, para reproducir resultados experimentales en el estudio de moléculas.

La tarea que contemplamos en este trabajo es la investigación de sistemas con condiciones de periodicidad, por lo que resulta de sumo interés desarrollar un modelo cuantitativo realista que no sólo sea suficientemente preciso, sino además aplicable a sistemas de interés. Esto resalta la importancia de contar con una herramienta de cálculo como la AM1, de uso plausible en las computadoras actualmente disponibles, permitiéndonos obtener los primeros resultados existentes en su tipo. Como contribución novedosa y original extendimos, generalizamos e implementamos dicho método para hacerlo aplicable a sistemas con periodicidad en una, dos y tres direcciones.

Como paso previo e ineludible hacia este objetivo, implementamos primero el modelo AM1 para el estudio de moléculas,

ante la carencia de una información completa y correcta en el artículo original de sus autores[51], respecto de las expresiones paramétricas y parámetros del método.

Al igual que la parametrización MNDO, usa parámetros atómicos con la ventaja que éstos tienen sobre los bi-atómicos. La base de funciones es de valencia con orbitales STO de exponentes optimizados.

Para evitar la sobreestimación de las energías de repulsión MNDO entre átomos, el modelo AM1 introduce una corrección al término energético entre los cores A y B, $E_{AB}^{\bar{q}}$ que figura en la ecuación (II.38). Aquí quitamos el índice $\bar{q}$ de referencia de la celda, pues tratamos primero el caso molecular (N=1).

$$E_{AB}^{core} = F(A,B) + \frac{Z^*_A Z^*_B}{R_{AB}} (F(A)+F(B)) \qquad (IV.1)$$

para las cargas efectivas de core Z^*_A, Z^*_B y separación R_{AB} entre ellas.

$$F(A,B) = Z^*_A Z^*_B \, \gamma_{S_A S_B} \begin{cases} (1+\exp(-\alpha_A R_{AB})+\exp(-\alpha_B R_{AB})) \\ \\ (1+R_{AB}\exp(-\alpha_A R_{AB})+\exp(-\alpha_B R_{AB})) \end{cases} \qquad (IV.2)$$

$$A = N,O$$
$$B = H$$

donde $\gamma_{S_A S_B}$ es la integral bi-electrónica bi-céntrica $(S_A S_A | S_B S_B)$ entre OA de simetría s: y con α_A y α_B como parámetros atómicos. Es importante notar la discriminación en (IV.2) para las uniones entre átomos N-H y O-H.

$$F(A) = \sum_{i=1}^{4} K_{A_i} \exp(-L_{A_i}(R_{AB}-M_{A_i})^2)$$

$$F(B) = \sum_{j=1}^{4} K_{B_j} \exp(-L_{B_j}(R_{AB}-M_{B_j})^2) \qquad \text{IV.3)}$$

Los tres grupos de parámetros K, L y M para cada átomo determinan el carácter atractivo o repulsivo de las gaussianas, su ancho y centrado respectivamente. Mediante el agregado de funciones negativas y de gaussianas positivas logramos el efecto deseado de una reducción de la repulsión entre cores a grandes distancias inter-nucleares. Para cada elección de los parámetros gaussianos hay una reparametrización completa del método hasta llegar a optimizar simultáneamente todos los parámetros atómicos. Además de los optimizados, necesitamos parámetros derivados de ellos y que no están disponibles en la literatura, por lo que empleamos una estrategia consistente en reproducir, para un gran número de sistemas moleculares, propiedades sí disponibles[51] ajustando los valores paramétricos derivados por aproximaciones sucesivas.

Para comprobar la adecuada implementación del AM1 en el caso molecular tratamos varias moléculas. Los resultados obtenidos muestran la buscada disminución de la repulsión respecto del MNDO, y una mejora en la detección de la unión puente de hidrógeno.

Pasando ya a la extensión del AM1 al caso periódico, debemos obtener la forma de los elementos de las matrices de Fock cristalinas intra e inter-celdas. Partimos de la ecuación (II.37) y recordamos que $F_{\mu_A \nu_B}^{\bar{q}}$ indica al OA ϕ_μ sobre el átomo A de la celda de referencia, y el ϕ_ν sobre el átomo B en la q-ésima celda.

Luego de operar algebraicamente obtenemos:

$$F_{\mu_A\mu_A}^{\bar{o}} = H_{\mu_A\mu_A}^{\bar{o}(core)} + \sum_{\lambda_A} P_{\lambda\lambda}^{\bar{o}} \left(g_{\mu_A\lambda}^{\bar{o}} - \frac{1}{2} h_{\mu_A\lambda}\right) +$$

$$+ \sum_{\bar{h}} \sum_{c(\neq A_o)}^{L} \sum_{\lambda_c\sigma_c} P_{\lambda\sigma}^{\bar{o}} \left(\begin{matrix} \bar{o} & \bar{o} \\ \mu_A & \mu_A \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \bar{h} & \bar{h} \\ \lambda & \sigma \end{matrix} \right)$$

$$F_{\mu_A\nu_A}^{\bar{o}} = H_{\mu_A\nu_A}^{\bar{o}(core)} + \frac{1}{2} P_{\mu_A\nu_A}^{\bar{o}} \left(3h_{\mu_A\nu_A}^{\bar{o}} - g_{\mu_A\nu_A}^{\bar{c}}\right) + \qquad \text{(IV.4)}$$

$$+ \sum_{\bar{h}} \sum_{c(\neq A_o)}^{L} \sum_{\lambda_c,\sigma_c} P_{\lambda\sigma}^{\bar{o}} \left(\begin{matrix} \bar{o} & \bar{o} \\ \mu_A & \nu_A \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \bar{h} & \bar{h} \\ \lambda & \sigma \end{matrix} \right)$$

$$F_{\mu_A\nu_B}^{\bar{q}} = H_{\mu_A\nu_B}^{\bar{q}(core)} - \frac{1}{2} \sum_{\sigma_A,\lambda_B} P_{\sigma\lambda}^{\bar{q}} \left(\begin{matrix} \bar{o} & \bar{o} \\ \mu_A & \sigma \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \bar{q} & \bar{q} \\ \nu_B & \lambda \end{matrix} \right) \qquad \text{si } \bar{q}=\bar{c};A\neq B$$

$$\text{si } \bar{q}\neq\bar{o}:A=B \text{ y } A\neq B$$

La primera ecuación da los elementos diagonales intra-celda. En la segunda igualdad, los orbitales μ y ν son distintos pero del mismo átomo. Las matrices inter-celda corresponden a la última ecuación para $\bar{q} \neq \bar{o}$; en el caso $\bar{q} = \bar{c}$, obtenemos las interacciones entre orbitales de distintos átomos de la misma celda.

$$\left.\begin{array}{ll} g_{\mu\lambda}^{\bar{o}} = \left(\begin{matrix} \bar{c} & \bar{o} \\ \mu & \mu \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \bar{o} & \bar{c} \\ \lambda & \lambda \end{matrix} \right) & \text{integral coulombiana} \\ h_{\mu\lambda}^{\bar{o}} = \left(\begin{matrix} \bar{c} & \bar{o} \\ \mu & \lambda \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \bar{o} & \bar{o} \\ \mu & \lambda \end{matrix} \right) & \text{integral de intercambio} \end{array}\right\} \text{integrales bi-electrónicas mono-céntricas}$$

A su vez los elementos de matriz del $\mathbb{H}^{\bar{q}(core)}$ son:

$$H_{\mu_A\mu_A}^{\bar{o}(core)} = U_{\mu_A\mu_A} + \sum_{\bar{h}} \sum_{c(\neq A_o)}^{L} V_{\mu_A\mu_A,c}^{\bar{h}}$$

$$H_{\mu_A\nu_A}^{\bar{o}(core)} = \sum_{\bar{h}} \sum_{c(\neq A_o)}^{L} V_{\mu_A\nu_A,c}^{\bar{h}} \qquad \nu \neq \mu \qquad \text{(IV.5)}$$

$$H_{\mu_A\nu_B}^{\bar{q}(core)} = \frac{1}{2}\beta_{\mu_A\nu_B}^{\bar{q}} \qquad \text{si } \bar{q} = \bar{o};\ A\neq B$$

$$\text{si } \bar{q} \neq \bar{o}:\ A=B \text{ y } A\neq B$$

La nomenclatura A_o indica el átomo A ubicado en la celda de referencia y:

$U_{\mu_A \mu_A}$ = energía cinética de un electrón en el OA ϕ_{μ_A}, más la atracción core-electrón de un centro.

$V_{\mu_A \nu_A, C}^{\bar{h}}$ = energía de atracción de la distribución de carga ϕ_{μ_A} ϕ_{ν_A} del átomo A en la celda $\bar{o}$ y el core del C en la h-sima.

$\beta_{\mu_A \nu_B}^{\bar{q}} = \frac{1}{2} (\beta_{\mu_A} + \beta_{\nu_B}) S_{\mu_A \nu_B}^{\bar{q}}$ = integral mono-electrónica bi-céntrica.

$S_{\mu_A \nu_B}^{\bar{q}}$ = integral de traslapamiento entre OA ϕ_μ del átomo A de celda $\bar{o}$ y el ϕ_ν del átomo B en la celda $\bar{q}$. Es calculada en forma analítica sobre la base de funciones atómicas.

La implementación del método AM1 cristalino la efectuamos en el programa MOSOL (QCPE nº 495), ampliando las facilidades de dicho programa que originariamente sólo proveía el hamiltoniano MNDO.

Ante la imposibilidad de dar aquí por su gran extensión el diagrama de la programación implementada, describimos a continuación brevemente el algoritmo de un cálculo SCF cristalino:

1) Especificación del sistema periódico (vectores de traslación), coordenadas nucleares $\{\bar{R}_A\}$, números atómicos $\{Z_A\}$, muestra en los espacios directo y recíproco (cantidad de celdas, espectro del vector de onda $\bar{k}$).

2) Cálculo de las integrales mono-electrónicas, $S_{\mu\nu}^{\bar{q}}$ y bi-electrónicas $\left(\begin{matrix}\bar{o} & \bar{o} \\ \mu & \nu\end{matrix} \middle| \begin{matrix}\bar{q} & \bar{q} \\ \lambda & \sigma\end{matrix}\right)$ para todas las celdas $\bar{q}$; construcción de los $H_{\mu\nu}^{\bar{q}(core)}$ intra e inter-celdas, y cálculo de las energías $E_{AB}^{\bar{q}}$ mediante las funciones paramétricas.

3) Elección de la matriz $\mathbb{P}^{\bar{q}}$ de partida, como por ejemplo una matriz diagonal de elementos proporcionales a las cargas de core.

4) Cálculo de los términos bi-electrónicos mono y bi-céntricos a partir de $\mathbb{P}^{\bar{q}}$ y $(\bar{\mu}\,\bar{\nu} \mid \bar{\lambda}\,\bar{\sigma})$.

5) Adición de los resultados del paso 4) a los elementos mono-electrónicos de $H_{\mu\nu}^{\bar{q}}$ (core) para formar las matrices de Fock $F_{\mu\nu}^{\bar{q}}$ intra e inter-celdas.

6) Cálculo de la energía electrónica E^{el} (II.31)

7) Construcción de la matriz $\mathbb{F}(\bar{k})$ (II.25) a partir del paso 5).

8) Diagonalización de $\mathbb{F}(\bar{k})$ empleando aritmética compleja, para todos los valores de $\bar{k}$ elegidos en 1). Los resultados son los coeficientes de la expansión (II.26) en las matrices de autovectores $\mathbb{C}(\bar{k})$, y la matriz diagonal $\mathbb{E}(\bar{k})$ que contiene las bandas de energía o energías cristalinas.

9) Construcción de las nuevas $\mathbb{P}^{\bar{q}}$, a partir de los coeficientes resultantes de la diagonalización de $\mathbb{F}(\bar{k})$.

10) Determinación de la existencia o nó de convergencia de acuerdo a los criterios para la energía electrónica y las matrices $\mathbb{P}^{\bar{q}}$. Si no hay convergencia volvemos a 4).

11) Si los resultados convergen, podemos calcular los valores medios de cantidades de interés como momentos dipolares, energía total, gap entre bandas de valencia y conducción, y efectuar el análisis poblacional y las graficaciones deseadas.

Los 11 pasos anteriores esquematizan lo que en esencia es un único cálculo autoconsistente (1 SCF), que comprende varios

ciclos iterativos, tantos como es necesario repetir el paso 4) para lograr la convergencia de la solución.

La implementación del método AM1 para sistemas periódicos la efectuamos admitiendo la posibilidad de variar la geometría nuclear intra e inter-celda independientemente, para optimizarlas y hallar así la estructura cristalina más estable.

La optimización conformacional, hecha en forma automatizada mediante algoritmos de búsqueda de mínimos en las hipersuperficies de potencial, incluyen varios cálculos SCF, (uno por cada conformación nuclear), que a su vez comprenden cada uno de ellos, de varios pasos iterativos.

IV.2- Programa MOSOL: mejoras y correcciones implementadas.

Las siglas MOSOL (Molecular Orbital Solid) corresponden a un programa, de reciente aparición, para el cálculo de orbitales cristalinos semi-empíricos MNDO, que es distribuido por el QCPE (Quantum Chemistry Program Exchange). No obstante estar a disposición pública se trata de una versión preliminar que dista de estar completamente implementada. A pesar de ello se presenta como un programa promisorio por su potencialidad; de modo que para lograr una poderosa herramienta de cálculo, lo hicimos susceptible de correcciones y ampliaciones. Antes de implementarle la versión AM1 cristalina, procedimos a depurarlo de rutinas de mal funcionamiento, corrigiendo y ajustando las dimensiones de arreglos súper-numerarios, adecuando la programación a los recursos computacionales disponibles, y optimizando el espacio de memoria virtual. Esta tarea redundó en una efectiva mejora sobre la versión QCPE.

Por otra parte, en el cálculo de los orbitales cristalinos hay varios problemas de convergencia diferentes, pero relacionados, al estar incluidos en el tratamiento autoconsistente; trabajamos sobre ellos efectivizando en el programa ya corregido, una serie de mejoras y la ampliación de sus posibilidades.

a) Aproximación de las M-simas vecinas (nMn).

La necesidad de trabajar con cantidades finitas obliga a truncar las sumas (II.25). El único criterio físico que nos asegura la validez del corte, es el de la estabilización de los resultados ante la inclusión de un mayor número de celdas interactuantes, hecho que depende además de cada sistema en particular. Es entonces indispensable poder gobernar externamente el tamaño de la muestra cristalina para hallar su cota inferior, de manera tal de no despreciar importantes efectos de largo alcance, y al mismo tiempo no emplear un número tan grande de celdas que eleve innecesariamente los tiempos de cálculo.

Por ello implementamos la opción de elegir la cantidad y la ubicación de las celdas a interactuar con la de referencia. Esto es de fundamental importancia especialmente en los sistemas 2 y 3-D, donde una inadecuada elección de la muestra puede generar desbalances geométricos de partida, que resultan en desbalances electrónico-energéticos.

Si bien para cada dirección de periodicidad hay N celdas repartidas en M = N/2 a cada lado de la central, podemos aprovechar las condiciones de simetría y trabajar con sólo algunas de ellas. Podemos verificar para la matriz de Fock, la igualdad:

$$\mathbb{F}^{-q} = (\mathbb{F}^{q})^{tr} \quad ; \quad q = o,\ldots,M \qquad (IV.6)$$

por lo cual al pasar al espacio recíproco, de (II.25)

$$\mathbb{F}(k) = \mathbb{F}^{o} + \sum_{q=1}^{M} \left[\cos(kq)(\mathbb{F}^{q}+(\mathbb{F}^{q})^{tr})+i\ \mathrm{sen}(kq)(\mathbb{F}^{q}-(\mathbb{F}^{q})^{tr})\right] \qquad (IV.7)$$

entonces basta con disponer de las interacciones inter-celda que generan las (N/2+1) celdas, lo que representa una importante disminución del volumen de los cálculos. Esto nos permite mejorar el nivel de la aproximación (nMn).

b) Integración numérica para las matrices densidad.

Las matrices de Fock (II.28) y (IV.4) dependen directamente de las $\mathbb{P}^{\bar{q}}$ definidas en (II.30), como una transformación de Fourier que da el pasaje del espacio recíproco al directo; entonces errores numéricos en sus cálculos afectan la estructura de bandas.

Es una aproximación común calcularlas por medio de sumatorias discretas sobre n_k puntos; sea el caso 1-D

$$\mathbb{P}^{q} = \frac{1}{n_k} \sum_{k=1}^{n_k} \mathbb{C}(k)\ \mathbb{C}^{+}(k)\ e^{i\ k\ q} \ ; \ q= -M,\ldots,M \qquad (IV.8)$$

Como un crecimiento del número de celdas M debe ir acompañado de la inclusión de más puntos n_k en (IV.8), es necesario una gran cantidad de puntos (en los que se diagonaliza la matriz de Fock) en el espacio recíproco. En el MCSOL las matrices $\mathbb{P}^{q}$ toman la forma (IV.8), donde la cantidad y los valores de n_k dependen del vector de traslación; lo que no es conveniente cuando optimizamos la geometría del sistema, pues al variar el parámetro de red puede variar también la muestra $\bar{k}$.

Para lograr una integración precisa y veloz (de pocos

puntos) y facilitar al mismo tiempo la tarea de diagonalización, implementamos el método de integración numérica de Gauss-Legendre[53]. Esto es particularmente útil cuando disponemos de la forma analítica del integrando . Además presenta ventajas sobre otros métodos como el de Simpson (que necesita más puntos, al tomar un conjunto de ordenadas cuyas abscisas son equidistantes (arbitrarias)).

Deseamos calcular la integral definida en un intervalo finito de una función de una variable, con precisión de, al menos, 2m-1. Mediante un cambio de variable pasamos al intervalo $[-1,1]$, en donde calculamos el nuevo integrando mediante la fórmula de interpolación de Hermite. Si elegimos las m abscisas como las raíces del polinomio de Legendre de grado m, podemos emplear sus propiedades de ortogonalidad para reducir el cálculo de las $\mathbb{P}^{\sigma}$ de (II.30) a la forma:

$$P_{\mu\gamma}^{\sigma} = \sum_{i=1}^{m/2} W_i \left\{ \mathbb{R}e\left\{ g\left[\frac{\pi}{2}(t_i+1)\right]\right\} + \mathbb{R}e\left\{ g\left[\frac{\pi}{2}(-t_i+1)\right]\right\}\right\} \qquad (IV.9)$$

$$g(y) = \sum_{n=1}^{M/2} C_{\mu_n}^{*}(y)\, C_{\gamma_n}(y)\, e^{i\,y\,\sigma}$$

donde los t_i y W_i (pesos)están tabulados [54] y $\mathbb{R}e$ indica parte real. Así como en el espacio directo trabajábamos con la mitad de las celdas interactuantes, aquí en el recíproco basta con integrar en media Zona de Brillouin $(0,\pi)$.

Para sistemas 1-D implementamos este método para 10, 16 y 20 puntos. Todas las pruebas efectuadas demuestran que con 20 puntos alcanzamos suficiente precisión. De todas formas la implementación realizada permite en forma sencilla y sistemática incluir más puntos para la integración.

c) Diagonalización en el plano complejo.

En los tratamientos ab-initio el mayor costo de ejecución corresponde a la evaluación y manipuleo de las integrales bi-electrónicas, pero en el caso semi-empírico el consumo de recursos de cómputo proviene de la solución de la ecuación de autovalores.

$$\mathbb{F}(k)\,\mathbb{C}(k) = \mathbb{S}(k)\,\mathbb{C}(k), \qquad \text{(IV.10)}$$

para todos los puntos $k_i = \frac{\pi}{2}(\pm t_i + 1)$; $(i = 1,\ldots,\frac{m}{2})$, para los cuales se calculan las matrices $\mathbb{P}^{\sigma}$ según (IV.9). Aquí recalcamos que el empleo de un método numérico de integración de pocos puntos, reduce el problema de diagonalización, agilizando el cálculo autoconsistente.

Como resultado notable de la (IV.7) es necesario recurrir a la aritmética compleja. En la búsqueda de algoritmos eficientes de diagonalización de matrices hermíticas, optamos por las de las rutinas de la IMSL (International Mathematical and Statistical Libraries). Para aumentarles sus eficiencias, las modificamos, simplificándolas y adaptándolas a los requerimientos específicos de nuestros cálculos periódicos.

Para cada valor de k la matriz $\mathbb{F}(k)$ de dimensión Ω, es reducida a su forma tridiagonal mediante $(\Omega-2)$ transformaciones de similaridad usando el método de Givens-Householder[55]. Luego la diagonalización efectuada con un algoritmo QL[56], el que empleando la forma tridiagonal de $\mathbb{F}(k)$ permite arribar a una forma matricial en la cual es fácil obtener sus autovalores.

d) Optimización de la geometría cristalina.

La posibilidad de efectuar la optimización de la disposición nuclear del sistema periódico, provee un interesante test

para probar la calidad de la hipersuperficie de potencial teórica. Los métodos semi-empíricos MNDO y AM1 al ser muy rápidos (comparados con los ab-initio), permiten tal optimización para hallar la conformación más estable.

El programa MOSOL optimiza eficientemente la geometría MNDO mediante el algoritmo DFP (Davidon-Fletcher-Powell)[52]. Pero dados recientes análisis numéricos [57], un nuevo método BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)[58] se presenta aún como más eficiente para optimizar geometrías moleculares. Es de esperar que también sea efectivo para mejorar geométrías cristalinas: por lo que lo implementamos en el MOSOL para minimizar las energías totales MNDO y AM1, con respecto a las (3(L+n)-6) coordenadas internas para un sistema con L átomos por celda y n vectores de traslación (n=1,2,3). La técnica de resolución más efectiva es un procedimiento iterativo, que parte de un punto definido por la geometría inicial. El vector de búsqueda del mínimo queda aproximado a la inversa del Hessiano, que es escalado en cada ciclo. La diferencia entre los algoritmos DFP y BFGS está en la forma de corregir al Hessiano: empleando el segundo una fórmula más precisa que efectivamente mejora la geometría cristalina, reduciendo el gradiente de la energía respecto de las coordenadas internas y convergiendo, en general, en menos iteraciones.

e) Análisis poblacional electrónico intra e inter-celda.

Implementamos las fórmulas del GSPA del Capítulo III en una rutina para analizar las funciones MNDO y AM1. El incremento de los tiempos de cómputo ante la inclusión del análisis son completamente despreciable porque trabaja con todas las magnitudes ya conver-

gidas en el cálculo autoconsistente.

IV.3- Programas de graficación desarrollados.

Una vez concluido el cálculo autoconsistente para la geometría nuclear óptima, disponemos de los OC y sus correspondientes energías definidas de (IV.10) como:

$$\mathbb{C}^{+}(\bar{k})\,\mathbb{F}(\bar{k})\,\mathbb{C}(\bar{k}) = \mathbb{E}(\bar{k}), \qquad \text{(IV.11)}$$

para un número discreto de valores de $\bar{k}$. A partir de ellos podemos obtener las bandas de energía como funciones cuasi-continuas de $\bar{k}$ mediante interpolaciones entre esos valores discretos, y estudiar propiedades electrónicas del sistema que dependen de dichas bandas, sus anchos, traslapamientos, gaps, etc. Asimismo una vez que contamos con la estructura de bandas, podemos obtener la densidad de estados de energía, que para un caso 1-D y K/2 bandas ocupadas doblemente es:

$$D(E) = \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{K/2} \left. \frac{dk}{d\varepsilon_n(k)} \right|_{\varepsilon_n(k) = E} \qquad \text{(IV.12)}$$

e indica el número de estados electrónicos admitidos por unidad de intervalo de energía. Esto permite la comparación con el espectro de fotoionización[59]. En realidad lo computado es un histograma[60] de D(E), para evitar discontinuidades en las derivadas. Para graficar las bandas e histogramas en un plotter Houston, programamos e implementamos una rutina que compatibiliza la salida del cálculo autoconsistente con las rutinas de biblioteca del plotter. Como consecuencia del elevado dimensionamiento del programa MOSCL modificado y para evitar el excesivo consumo de memoria virtual, lo separamos en dos partes: una correspondiente al cálculo autoconsis-

tente y otra que incluye la generación de bandas con su graficación propiamente dicha.

Por otra parte partiendo de un programa de generación de los contornos de la densidad electrónica para moléculas, DENSITY (QCPE Nº 492); primero lo modificamos y adaptamos porque sólo trabajaba con una impresora Paper Tiger (de menor definición que la del plotter de pluma), y luego implementamos la rutina necesaria para anexarla a la biblioteca del plotter Houston.

Mediante esta ampliación del programa general, podemos visualizar en un dibujo la distribución de la densidad electrónica de la celda de referencia del sistema periódico, y las intensidades de los DC. Las programaciones las efectuamos en lenguaje FORTRAN 77[61].

CAPITULO V

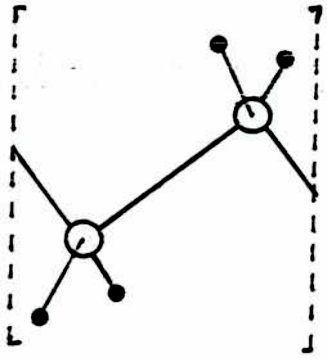
APLICACIONES A SISTEMAS 1-D

En este Capítulo aplicamos la TCOC en los niveles de aproximación semi-empírica MNDO y AM1, a sistemas con una dirección de periodicidad (las interacciones predominantes tienen lugar en una dirección preferencial que es la de la simetría traslacional). En los sistemas investigados optimizamos completamente las geometrías, por lo que las estructuras obtenidas son las más estables para cada función de onda ensayada.

V.1- Polietileno y Politetrafluoretileno.

El polímero de Polietileno (PE) o $(C_2H_4)_x$ cuya celda elemental se aprecia en la Figura 1, nos ofrece un excelente ensayo de prueba de la calidad de los métodos empleados. Como los resultados MNDO y AM1 son cualitativamente semejantes, presentamos sólo los AM1 que son cuantitativamente superiores a los MNDO. El estudio conformacional da como estructura más estable la all-trans (T) plana zig-zag en acuerdo con otros cálculos teóricos y con la evidencia experimental[65]. La distancia entre carbonos resulta R_{CC}= 1.54 Å, y entre carbono e hidrógeno R_{CH} = 1.12 Å, con ángulos de unión que se apartan poco de la disposición tetrahédrica. El análisis de la estructura cristalina[66] muestra un valor del parámetro de red de 2.53 Å en acuerdo con el vector de traslación AM1 de 2.50 Å.

Para tener una medida más precisa de la calidad de la superficie de potencial generada, calculamos las constantes de fuerza, que para el estiramiento axial de la unión C-C da el valor 6.9 mdyn/Å , que es comparable con el de 6.5 mdyn/Å de un cálculo ab-initio[67] mucho más costoso. La magnitud energética más sensible al estudio de la variación del tamaño de la muestra (aproximación nMr), es el gap de energía entre las bandas de valencia y conducción que



o : Carbono

• : Hidrógeno $(C_2H_4)_x$

• : Flúor $(C_2F_4)_x$

Figura 1: Celdas elementales del Poli(C_2H_4) y Poli (C_2F_4)

se estabiliza en 14.1 e.v. para 9 celdas interactuantes; esto da al PE como un excelente aislante tal como lo indica la experiencia. Si bien el valor medido [68] es 8.8 ± 0.05 e.v., el resultado AM1 es superior al ab-initio[69] que da un exagerado gap de 19 e.v.

La Figura 2 muestra la estructura de bandas y densidad de estados del $(C_2H_2)_x$. Existe un total acuerdo entre forma y cruces de bandas AM1 y ab-initio: llegando degeneradas de a pares a $k=\pi$; esta situación no ocurre con otros métodos semi-empíricos[70] como el CNDO. Las dos bandas más profundas son las C-C que dan origen a los picos (II), y las cuatro ocupadas restantes son las C-H con picos (I) en el espectro. El ancho de banda (I) es 5.6 e.v., ajusta mejor con el valor experimental de 6 e.v., que el resultado ab-initio[69] de 7.0 e.v.

Es posible comparar el espectro teórico de la Figura 2b) con el espectro fotoelectrónico de rayos X (XPS)[71], a través de las energías de ionización teóricas y las energías electrónicas de unión experimentales. Las escalas usadas en la experiencia y teoría están corridas en la magnitud de la función trabajo Φ, que ha sido medida como 4.5 e.v.[72] para el (PE). En la Tabla 1 figuran las posiciones de los picos de valencia teóricos AM1 y ab-initio, y experimentales. Los últimos se obtuvieron sumándole Φ a las energías de unión medidas. Salvo para el pico más profundo (II) los valores AM1 se siguen mostrando superiores a los ab-initio al ajustar mejor las ubicaciones de los picos experimentales. La Figura 3 muestra los contornos de la densidad electrónica de la celda elemental en el plano que contiene al eje polimérico. Podemos observar cómo la estructura zig-zag de la cadena polariza las líneas hacia las celdas

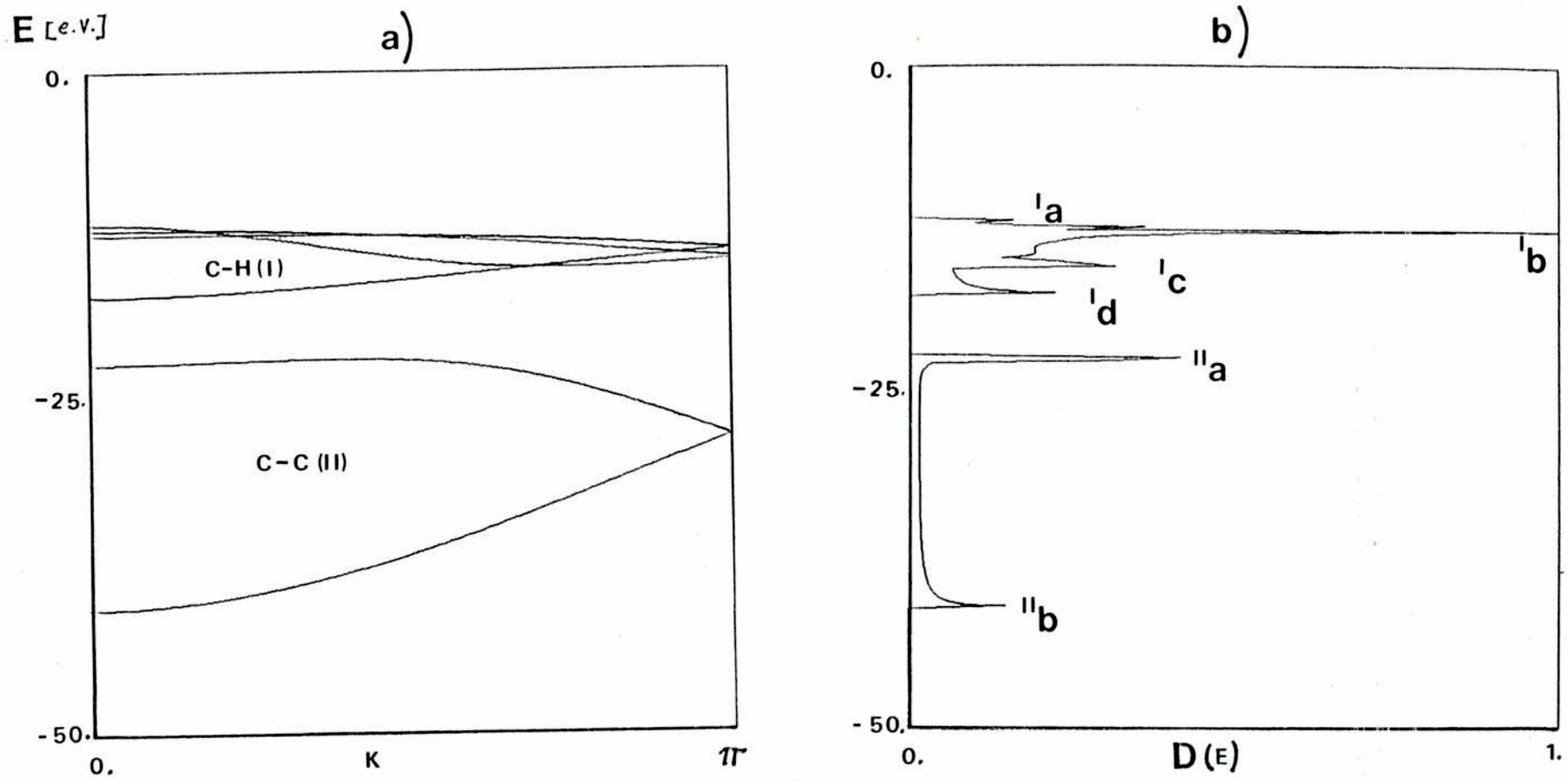


Fig. 2: Estructura de bandas E(k) a) y densidad de estados D(E) b) AM1 delPoli (C_2H_4)

Tabla 1. Posición [e.v.] de los picos de valencias teóricos y experimentales del Poli(C_2H_4)

Banda	Pico	exp.[a)]	ab-initio[b)]	AM1
C-H	Ia	9.4	13.5	11.1
	Ib	10.9	15.5	11.6
	Ic	12.3	17.6	14.8
	Id	13.5	20.2	16.8
C-C	IIa	17.7	26.8	20.9
	IIb	23.3	33.4	38.4

a) Energía de Unión $+\Phi$ (4.5 e.v.)

b) J. Delhalle, J.M. André, S. Delhalle, J.J. Pireaux, R. Caudano y J.J. Verbist, J. Chem. Phys. 60(1974) 595.

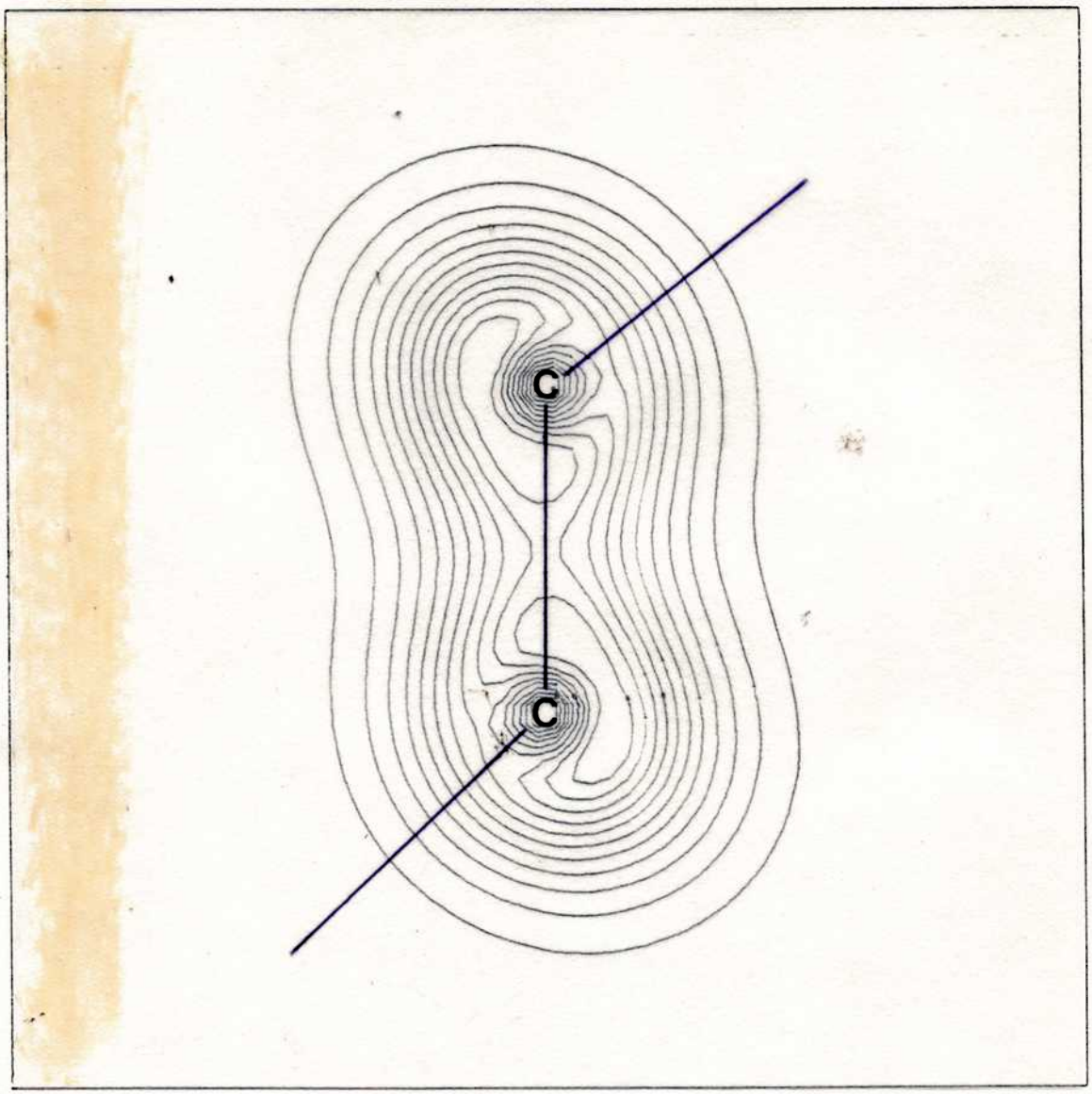


Fig. 3: densidad electrónica AM1 de la celda del Poli(C_2H_4)

contiguas. En la Figura 4 graficamos en relieve para dar sensación tri-dimensional, la intensidad del OC más profundo en el origen del espacio recíproco que es uno de los responsables de la unión σ_{CC}. La mayor densidad de líneas se produce sobre los átomos de carbono.

Para investigar el efecto sobre la geometría nuclear y distribución electrónica de la sustitución de hidrógeno por un átomo más electronegativo como el flúor, estudiamos el politetraflúoretileno (PTFE) o $(C_2F_4)_x$ que tiene un esqueleto similar al del PE (Figura 1). También aquí sólo presentamos los resultados AM1. Nuevamente la estructura geométrica óptima indica como más estable la conformación all- trans. Los ángulos de unión siguen siendo tetraédricos, pero la distancia R_{CC} se estira 0.1 Å y la R_{CF} es 0.3 Å mayor que la correspondiente R_{CH} en el PE. La longitud de la celda elemental es de 2.64 Å, consistentemente con la conservación de los valores angulares de unión.

La estructura de bandas y densidad de estados AM1 del $(C_2F_4)_x$ son mostradas en la Figura 5. Ambas son más complejas que para el $(C_2H_4)_x$ debido a los átomos más pesados de flúor. Por la base de valencia hay sólo 18 bandas ocupadas, no figurando las correspondientes a los orbitales 1s. Nuevamente las bandas se juntan de a pares en el punto X($k = \pi$). Del análisis de los coeficientes variacionales y las contribuciones atómicas a la densidad de estados, resulta que las bandas C-C son las 5º y 6º desde el fondo. Respecto de las correspondientes al PE son más angostas, con un ancho de 9.6 e.v., porque ante el mayor aporte de carga por parte de cada flúor las interacciones C-C se concentran más en una región energética menor. El gap entre valencia y conducción es de 10.3 e.v. lo que está de acuerdo con la evidencia experimental[73], indicando que

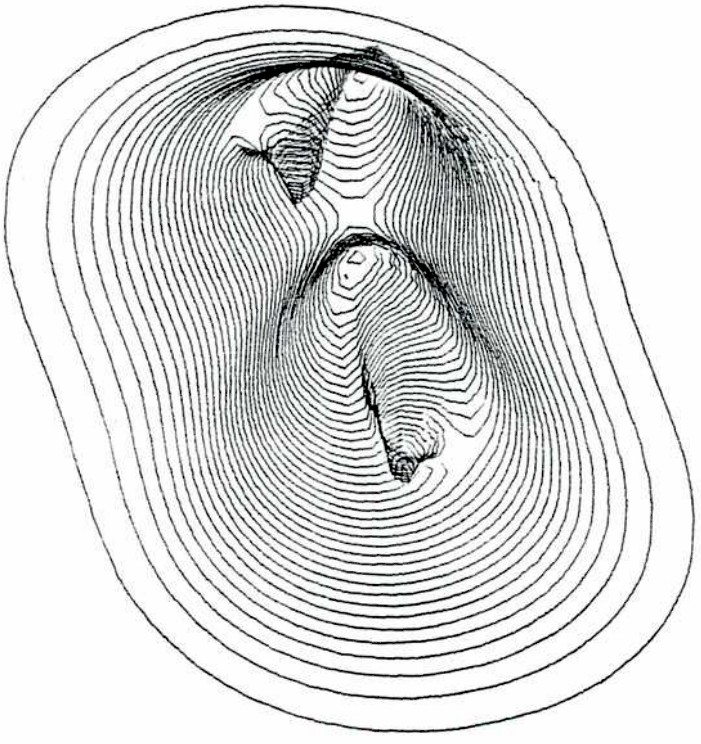


Fig.4: Intensidad AM1 del orbital σ_{CC}(intra-celda) del Poli (C_2H_4•)

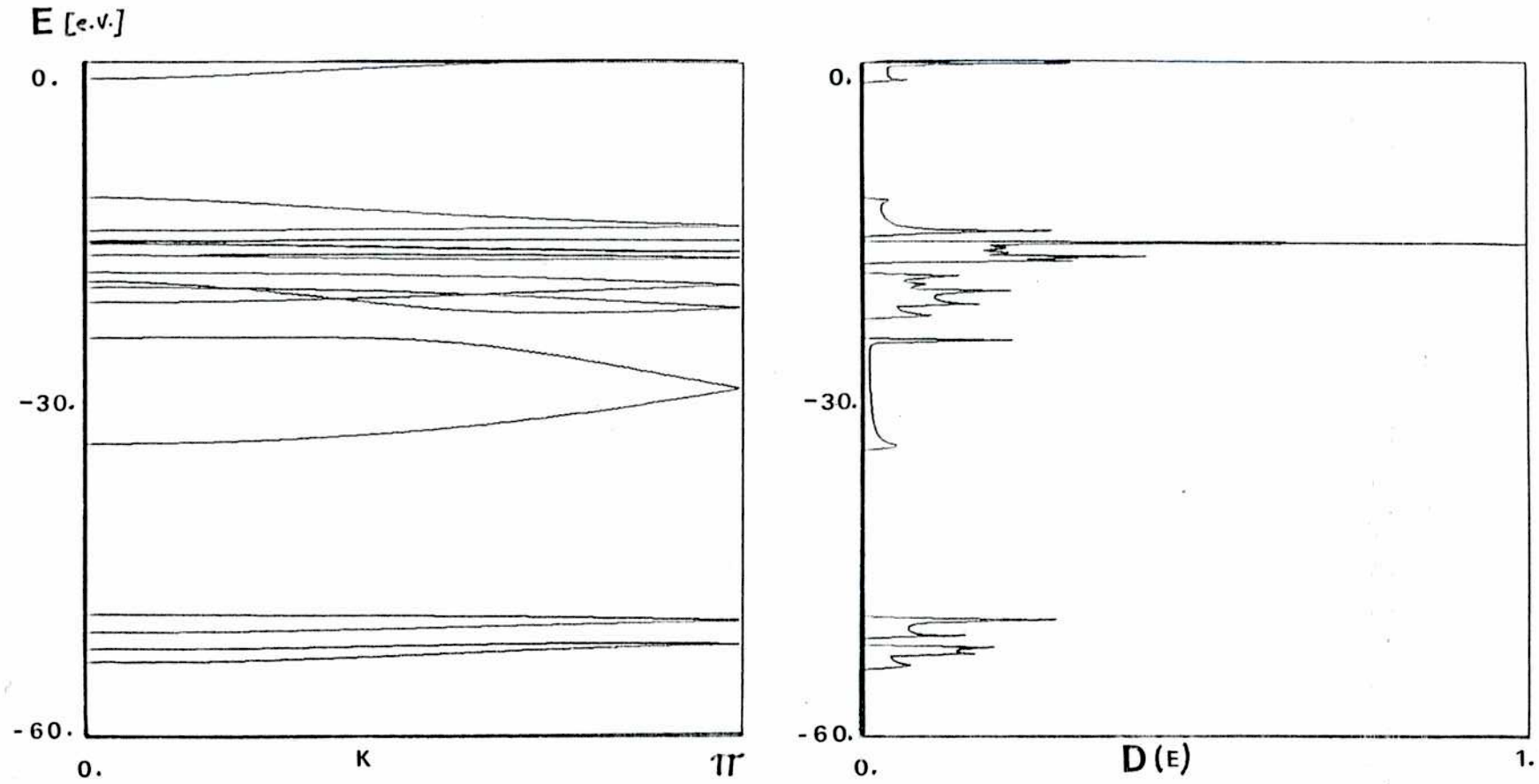


Fig.5: Estructura de bandas E(k) y densidad de estados D(E) AM1 del Poli(C_2F_4•)

el sistema es aislante. Este gap también localizado en Γ (k=o) es menor que para el PE porque para algunos valores de k hay una banda virtual con energía negativa (-1.6 e.v. en k=o).

Los resultados del análisis GSPA indican que la unión C-C intra e intercelda se debilita con la sustitución atómica de H por F, variando el grado de ligadura B_{CC} de 0.99 a 0.83; al mismo tiempo disminuye la carga activa Q_C^{act} del carbono de 3.95 a 3.83. En el PTE la carga activa Q_F^{act} del flúor coincide con su valencia V_F = 1.14; y su carga propia Q_F = 5.97 muestra claramente sus tres pares solitarios. El efecto de la tetrasustitución es la toma de carga de la unión C-C y de cada carbono, y su reubicación simétrica sobre los grupos terminales CF_2.

Los contornos de la densidad electrónica AM1 proyectados sobre el eje del PTF los mostramos en la Figura 6, la que presenta más simetría y menor polarización de líneas que en el PE.

La Figura 7 corresponde a la intensidad del 5º OC en k = o del PTF, vista con un ángulo de observación por sobre el eje de la cadena: el gráfico es muy parecido al de la banda σ_{CC} del $(C_2H_4)_x$ notándose aquí más claramente la polarización ejercida por las celdas vecinas. La intensidad del 6º OC en k=o la observamos en la Figura 8; es similar al correspondiente al 2º OC del PE. Las líneas se concentran sobre cada carbono (σ_{CC} inter-celda), ya que en la celda elemental no hay líneas involucrando a ambos átomos.

V.2- <u>Poliino, Poliacetileno y Polinitrilo</u>.

En la literatura encontramos pocos intentos de optimizar las estructuras de equilibrio de polímeros, ya sea por ser muy costosos para los métodos ab-initio, o bien porque tratamientos semi-

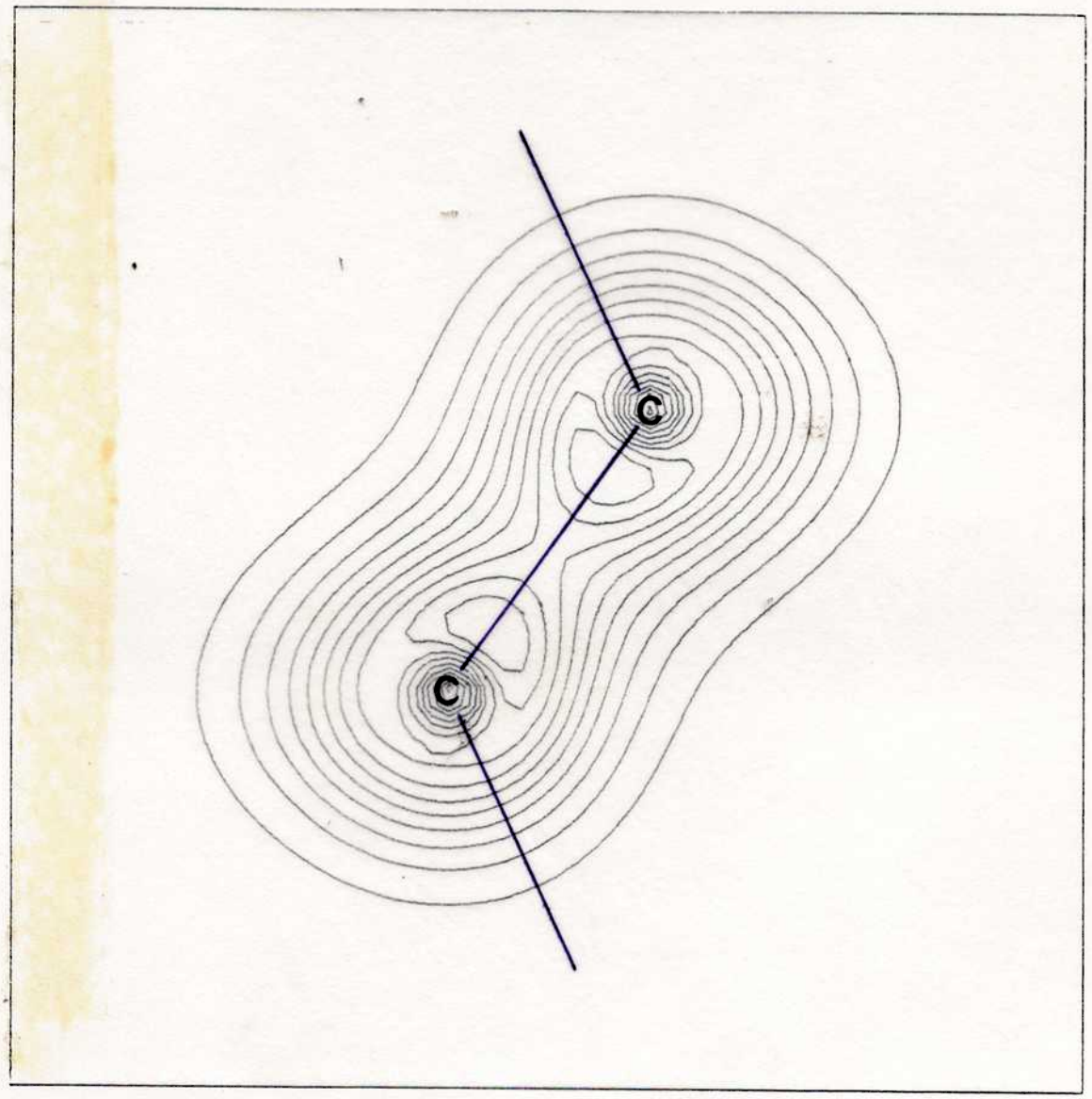


Fig.6: Densidad electrónica AM1 de la celda del Poli(C_2F_4•)

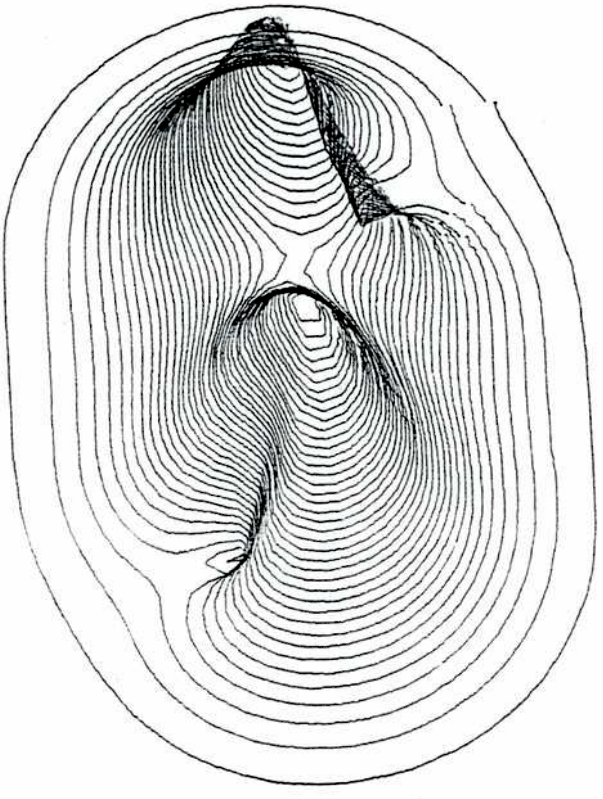


Fig.7: Intensidad AM1 del orbital σ_{CC}(intra-celda) del Poli(C_2F_4.)

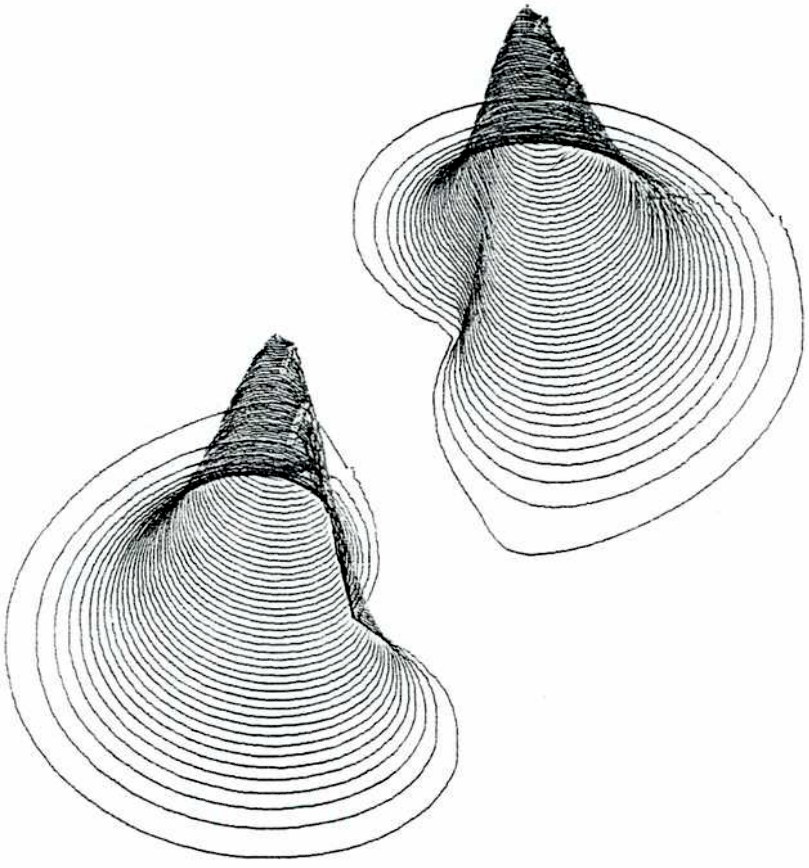


Fig.8: Intensidad AM1 del orbital σ_{CC}(inter-celda) del Poli(C_2F_4)

empíricos extremos (PPP, CNDO) podrían generar deficientes superficies de potencial.

Los dos casos tratados anteriormente PE y PTF presentaban regularidad en las longitudes de unión C-C intra e inter-celdas y todas las ligaduras eran de simetría σ. Ahora abordamos el estudio de polímeros conjugados que incluyen nubes π delocalizadas, que gobiernan las propiedades eléctricas y ópticas de los sistemas. Como ejemplos de tales polímeros presentamos en la Figura 9 al Poliino (PI) o $(C_2)_x$, Poliacetileno (PA) o $(C_2H_2)_x$ y Polinitrilo (PN) o $(CNH)_x$, con sus celdas elementales delimitadas. Para los tres sistemas es fundamental hallar sus estructuras de equilibrio, porque la cuestión de si las adoptan equidistantes o alternadas (distancias de unión intra e inter-celda iguales o distintas), es materia de controversia. Por ejemplo para el PA, que presenta el interés adicional ante el hallazgo experimental[74] de que su dopaje con aceptores y donores[75] aumenta su conductividad en hasta once órdenes de magnitud mayor (pasando de la semiconducción a un comportamiento metálico), se han ensayado distintos argumentos para explicar su conformación geométrica. La interpretación teórica ante la existencia de un gap óptico observado, es contradictoria porque mientras algunos autores [76] la explican por efectos de la correlación y se inclinan a favor de estructuras regulares, otros[77] consideran que las longitudes de unión C-C deben ser alternadas y que por razones de simetría aparece dicho gap, indicando en este último caso la existencia de una distorsión de la red del tipo Peierls[78].

El Poliino, sistema covalente no polar como el PA, es aún un polímero hipotético que podría sintetizarse o formarse[79] a partir de grafito a altas temperaturas (> 2600 KΩ) y presiones.

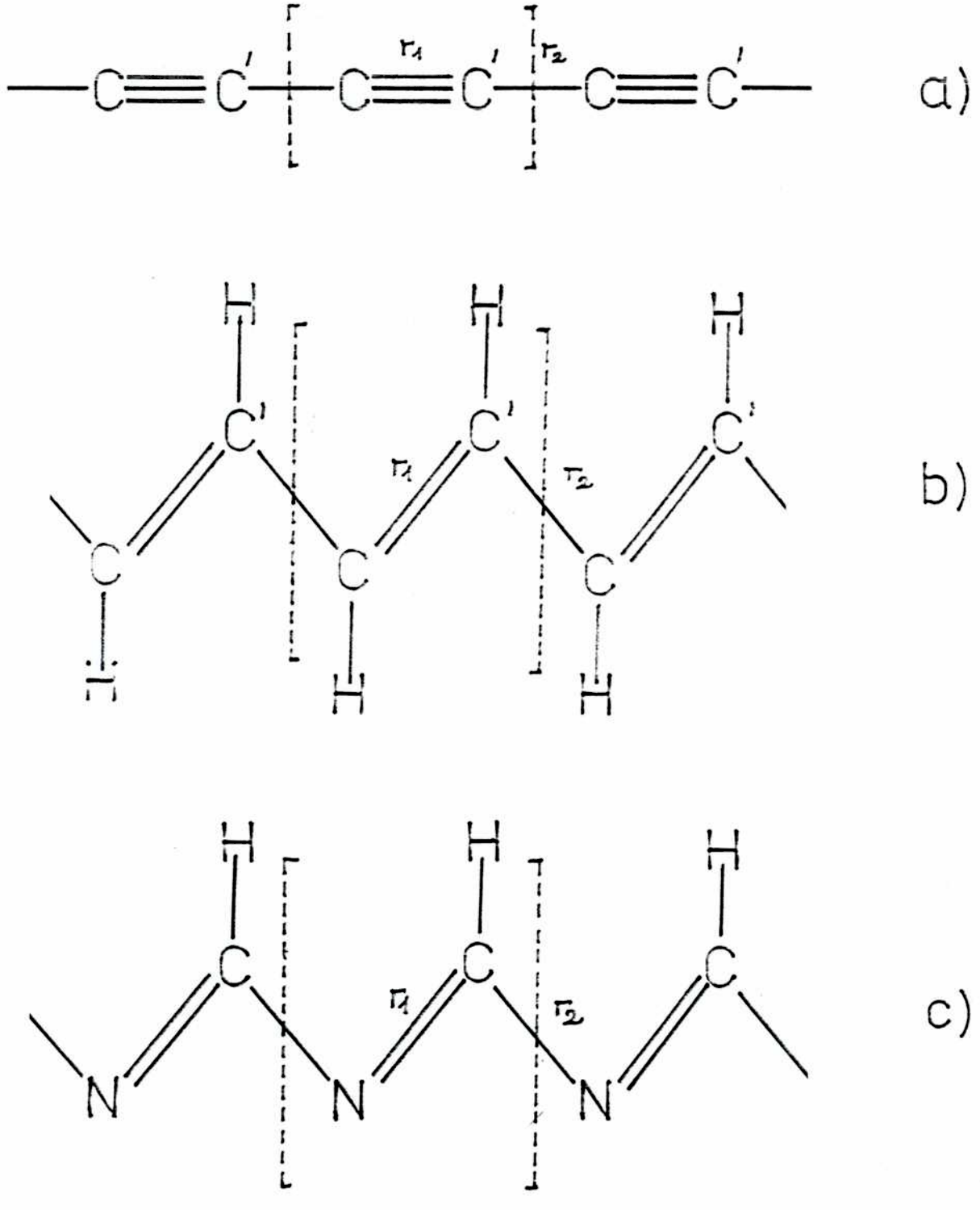


Fig.9: Estructuras geométricas y celdas elementales de: a) Poli(C_2) b) Poli (C_2H_2) , c) Poli (CNH).

Por otra parte el Polinitrilo es isoelectrónico con el Poliacetileno y corresponde a la sustitución de un grupo CH por un nitrógeno.

Las optimizaciones totales y libres de las geometrías MNDO y AM1 dan como más estables las geometrías alternadas. Para el PA esto está de acuerdo con la geometría experimental[80], y en oposición con cálculos ab-initio[81] que dan al $(C_2H_2)_x$ como regular, ignorando distorsiones de la red. Lamentablemente no existen valores medidos para el PI y el PN.

En las Figuras 10, 11 y 12 mostramos las bandas y densidad de estados MNDO para los tres sistemas. Las correspondientes AM1 no presentan diferencias cualitativas significativas. Para todos los polímeros las dos bandas más profundas corresponden a uniones de simetría σ ; σ_{CC} para PI y PA, y σ_{CN} para el PN, que no son degeneradas en X produciendo un gap como consecuencia de la alternancia de las uniones. Las bandas de valencia más altas y las más bajas de conducción son del tipo π provenientes de los orbitales p_z de los carbonos; para el PI las π y π^* son ambas degeneradas. Esta degeneración desaparece en el PA al reemplazarse una de las π por dos σ_{CH} degeneradas en X debido a los grupos CH; en el PN a su vez una de las σ_{CH} del PA se transforma en la banda σ que aloja el par solitario del nitrógeno y presenta un pequeño gap con la banda perteneciente al único grupo CH. Los tres sistemas se presentan como aislantes por la existencia de gaps entre bandas π y π^*. Para el $(C_2H_2)_x$ existe un espectro de fotoemisión[82] con tres picos en -6., -11 y -18 e.v.; nuestra densidad de estados MNDO los ubica en -7.7, -12.3 y -17.0 e.v. respectivamente.

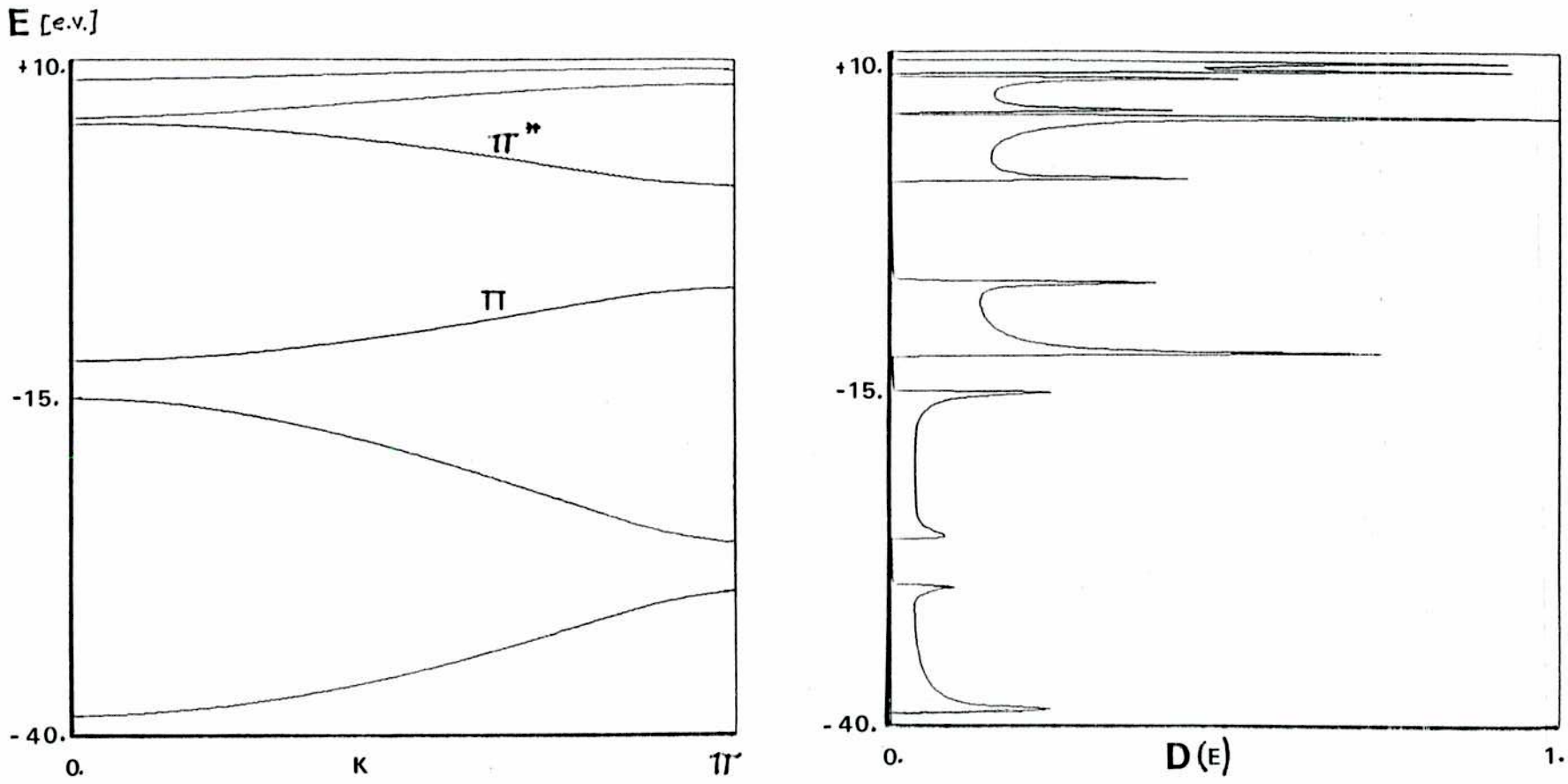


Fig. 10: Estructura de bandas E(k) y densidad de estados D(E) MNDO del Poli(C_2)

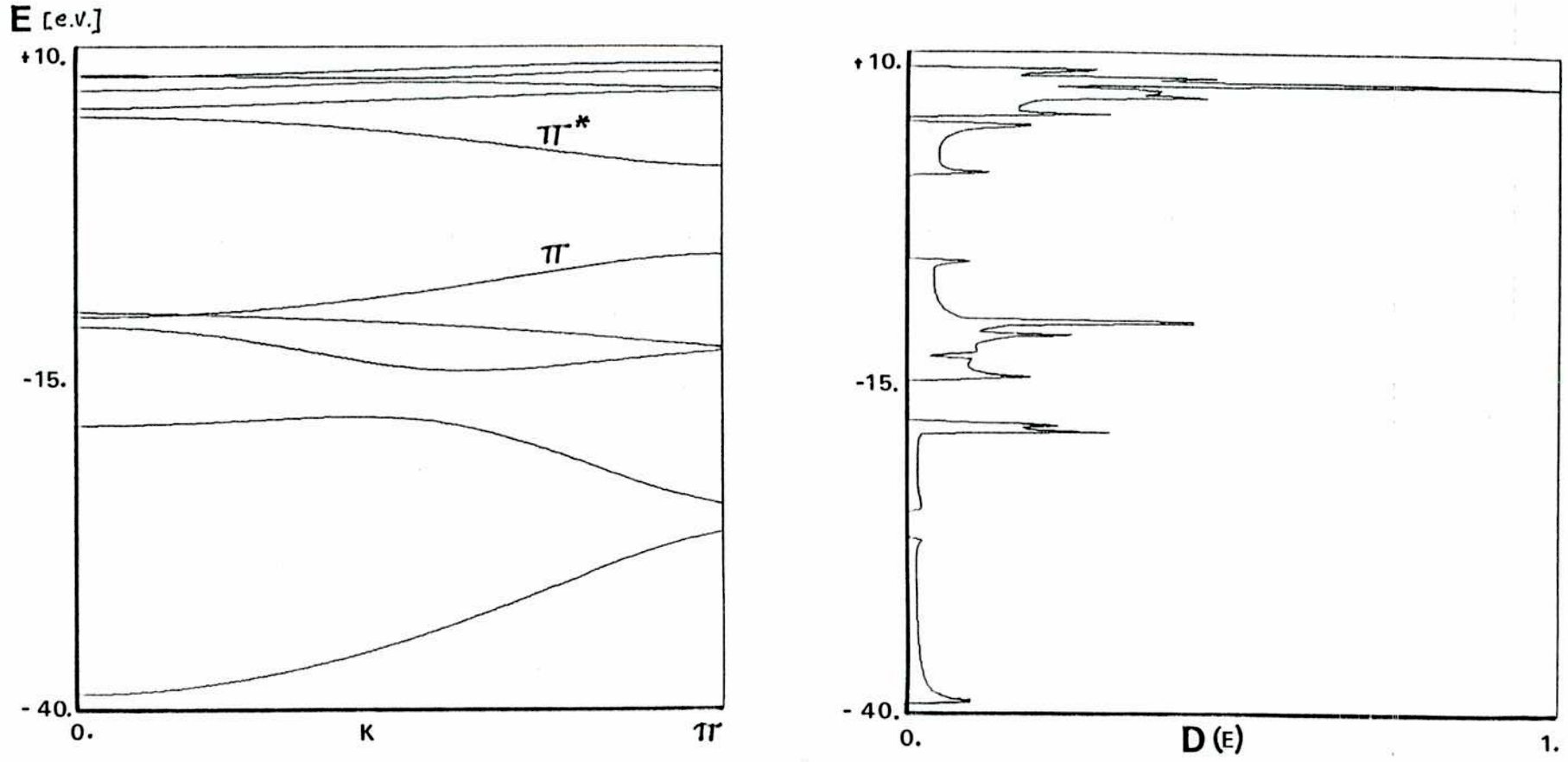


Fig. 11: Estructura de bandas E(k) y densidad de estados D(E) MNDO del Poli (C_2H_2)

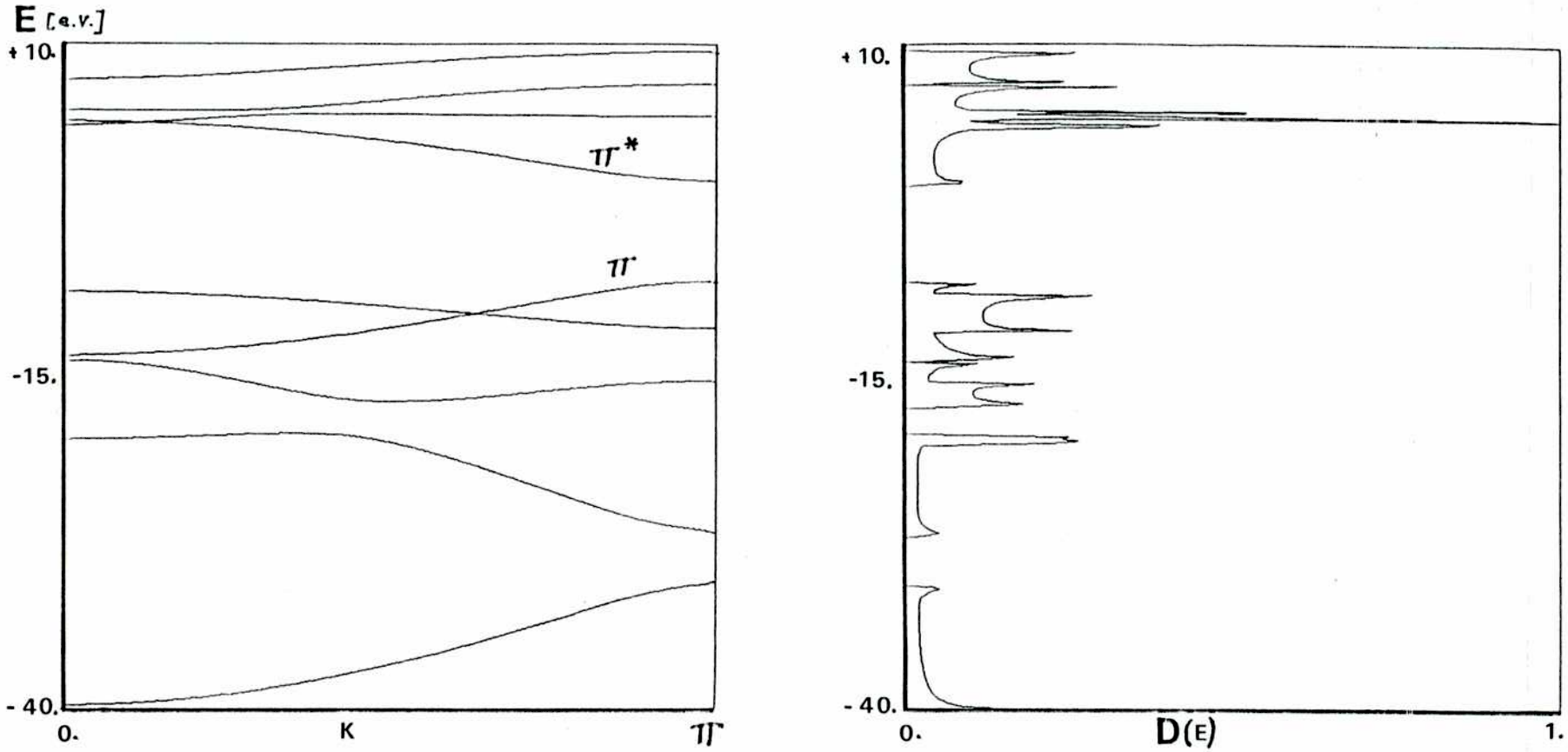


Fig.12: Estructura de bandas E(k) y densidad de estados D(E) MNDO del Poli (CNH).

El análisis GSPA sobre las funciones MNDO y AM1 de los tres sistemas con muestras de 27 celdas (n13n), permite observar interesantes efectos de la conjugación de las uniones. Hemos listado sólo los valores MNDO en las Tablas 2,3 y 4 que describen un comportamiento similar al AM1 para las geometrías más estables (alternadas). Entre paréntesis damos los valores poblacionales que se modifican sustancialmente al pasar a las estructuras regulares. De acuerdo al Capítulo III el grado de ligadura entre el átomo A en la celda central y el átomo B en la celda q-ésima, los indicamos como $(A-B)^{oq}$.

La Tabla 2 da los resultados del $(C_2)_x$; tanto la carga total como la valencia del carbono es cuatro. Casi toda la carga es activa y la valencia libre es chica, tal como podría esperarse.

La unión simple C'-C tiene un grado de ligadura algo mayor a uno, y la unión C-C' triple (aquí intra-celda) es un poco menor que tres. Podemos observar que los grados de ligadura C-C' decrecen un orden de magnitud cada vez que pasamos al vecino siguiente. Esto da una buena medida de la influencia de las celdas vecinas sobre las propiedades de la central.

En la Tabla 3 presentamos los valores para la cadena plana zig-zag de $(C_2H_2)_x$. Las valencias son muy cercanas a cuatro para el carbono y a uno para el hidrógeno. Las valencias libres son muy chicas, el carbono tiene una carga inactiva positiva y el hidrógeno un valor chico pero negativo. La densidad electrónica total asociada a cada carbono es ligeramente mayor a cuatro y una fracción chica de su carga no está incluida en la formación de uniones, $Q_C > o$. Ocurre lo contrario con el hidrógeno, su carga total es inferior a uno y tiene una deficiencia de carga chica $Q_H < o$. El grado

Tabla 2: Análisis poblacional GSPA de la cadena lineal del Poli(C_2)[a)]

Atomo	Q_A	K_A	Q_A^{act}	V_A	F_A		
C	0.038	4.000	3.962	4.000	0.040		
Unión	$(C-C)^{00}$	$(C'-C)^{01}$	$(C-C')^{01}$	$(C-C')^{02}$	$(C-C')^{03}$	$(C-C)^{01}$	$(C'-C')^{01}$
B_{AB}	2.680 (2.398)[b]	1.110 (1.282)	0.116	0.015	0.005	0.016	0.016

a) estructura alternada optimizada r_1 = 1.207 Å , r_2= 1.360 Å , ver Figura 9a).

b) valores entre paréntesis corresponden a la estructura regular optimizada $r(r_1=r_2)$ = 1.276 Å.

Tabla 3: Análisis poblacional GSPA de la cadena zig-zag del Poli(C_2H_2)[a)]

Atomo	Q_A	K_A	Q_A^{act}	V_A	F_A
C	0.110	4.050	3.940	3.959	0.019
H	-0.048	0.950	0.998	0.999	0.002

Unión	$(C-C')^{oo}$	$(C-H)^{oo}$	$(C'-C)^{o1}$	$(C-C')^{o1}$	$(C-C')^{o2}$	$(C-C)^{o1}$	$(C'-C')^{o1}$
B_{AB}	1.822 (1.719)[b]	0.963 (0.947)	1.039 (1.104)	0.064	0.009	0.008	0.008

a) geometría alternada optimizada r_1 = 1.358 Å, r_2 = 1.462 Å, ver Figura 9b).

b) valores entre paréntesis corresponden a la estructura regular optimizada $r(r_1=r_2)$= 1.406 Å.

de ligadura C-C' es algo menor a dos y el C-H ligeramente inferior a uno. La unión inter-celda C'-C tiene una multiplicidad un poco mayor a uno y también decrece en alrededor de un orden de magnitud a medida que las interacciones se producen entre vecinos más lejanos.

Finalmente en la Tabla 4 están los resultados para el $(CNH)_x$ plano zig-zag; en este polímero la carga activa del nitrógeno es sólo ligeramente superior a tres y su valencia mayor que su carga activa. La carga inactiva es un poco mayor a dos, por lo que esencialmente tres electrones son activos y un poco más de un par solitario es carga inactiva para el nitrógeno. Como resultado de esto su carga total excede a cinco. Su valencia libre es positiva. La situación para el carbono e hidrógeno es distinta: la carga activa del carbono y su valencia son menores a cuatro, la carga activa del hidrógeno es esencialmente uno y su valencia sólo ligeramente más baja. Sus cargas totales son menores que cuatro y uno respectivamente, sus cargas inactivas son chicas, lo mismo que sus valencias libres que al ser negativas indican que las cargas activas son ligeramente mayores que las capacidades teóricas de unión. Esto muestra que la capa de valencia está algo superpoblada. La situación con las uniones es la esperable, el grado de ligadura intra-celda N-C es muy cercano a 1.8 y el inter-celda C-N está por sobre el valor de uno.

En los tres ejemplos notamos que los grados de ligadura en átomos equivalentes en distintas celdas (aquéllos relacionados por simples traslaciones del parámetro de red) decrecen al aumentar la distancia entre ellos. Sin embargo de las Tablas surge que existen grados de ligadura entre átomos inequivalentes traslacionalmente, de una mayor magnitud que los correspondientes a átomos del mismo tipo separados por distancias menores, indicando un

Tabla 4: Análisis poblacional GSPA de la cadena zig-zag del Poli(CNH)[a].

Atomo	Q_A	K_A	Q_A^{act}	V_A	F_A
N	2.151	5.181	3.030	3.106	0.076
C	-0.029	3.844	3.873	3.843	-0.030
H	-0.025	0.975	0.999	0.995	-0.004

Unión	(N-C)^{oo}	(C-H)^{oo}	(C-N)^{o1}	(C-N)^{o2}	(C-C)^{o1}	(N-C)^{o1}	(N-N)^{o1}
B_{AB}	1.797	0.916	1.037	0.014	0.013	0.061	0.017
	(1.358)[b]	(0.908)	(1.352)				

a) geometría alternada optimizada r_1 = 1.304 Å, r_2 = 1.418 Å, ver Figura 9c).

b) valores entre paréntesis corresponden a la estructura regular optimizada $r(r_1=r_2)$ = 1.354 Å.

efecto como de picos de densidad electrónica entre los primeros. Esta propiedad, sólo observable a través del análisis GSPA, la encontramos en sistemas conjugados, no así en los casos anteriores como en el PE y PTE; y podría estar íntimamente relacionada con la conductividad eléctrica y las propiedades ópticas no lineales.

Para estudiar cómo se modifican los niveles de energía y la distribución electrónica ante el pasaje de estructuras alternadas a regulares, optimizamos las geometrías de los PI, PA y PN para distancias de unión intra e inter-celdas iguales en cada sistema. Hallamos respectivamente estas conformaciones menos estables que las alternadas en 8.4, 2.6 y 2.0 Kcal/mol por celda. De los gráficos de las estructuras de bandas y densidad de estados (no mostrados) surge, como la primera diferencia con la alternancia de la estructura geométrica, una bajante de los gaps de energía que pasan de los valores 7.5, 6.6 y 7.5 e.v. a 4.7, 4.9 y 5.3 e.v. para $(C_2)_x$, $(C_2H_2)_x$ y $(CNH)_x$ respectivamente; habiendo en los casos regulares una mayor cantidad de estados vacíos de la conducción disponibles para ser ocupados. En el PI y PA la regularidad de las uniones hace desaparecer en X los gaps entre bandas σ_{CC}; no así para el PN pues a pesar de la equidistancia entre nitrógenos y carbonos se trata de átomos distintos y esto debe reflejarse en las poblaciones electrónicas. Para verlo hemos listado entre paréntesis en las Tablas 2-4 los valores que se modifican ante el pasaje de la alternancia a la regularidad de las conformaciones. De Tablas 2 y 3 observamos que tanto el $(C_2)_x$ como el $(C_2H_2)_x$ no sufren cambios en las poblaciones atómicas, lo que se traduce en una multiplicidad de la unión intra-celda de 2.4 e inter-celda de 1.3 para el primero, y de 1.7 y 1.1 respectivamente para el segundo. O sea que, a pesar de

las equidistancias atómicas las uniones conservan cualitativamente el mismo carácter que en los casos alternados.

En cambio para el $(CNH)_x$ se produce una redistribución de cargas atómicas (no mostrado) que permite igualar los grados de ligadura intra e inter-celda en 1.4, de acuerdo a Tabla 4. Aquí al pasar del caso alternado al regular, existe una transferencia de carga del carbono al nitrógeno e hidrógeno. Los 0.11 electrones (e^-) que pierde el carbono, bajando su actividad en 0.06 e^-, se reparten en 0.02 e^- ganados por el hidrógeno como carga inactiva, y en los 0.09 e^- que captura el nitrógeno guardando 0.14 e^- en su par solitario, pues simultáneamente se hace menos activo en 0.05 e^-. Este reacomodamiento de cargas va acompañado de un crecimiento del momento dipolar de la celda de 2.03 D a 2.50 D.

Vemos qué cambios en el espectro energético (sensible a la geometría), se reflejan en las poblaciones atómicas y de las uniones. Del GSPA podemos predecir que tanto el PI como el PA serían buenos candidatos básicos para sintetizar materiales de altas conductividades y grandes hiperpolarizabilidades; no así el PN pues el efecto de los picos de densidad de carga entre átomos inequivalentes se refuerza con la regularidad de las uniones en el $(C_2)_x$ y $(C_2H_2)_x$, y se atenúa desapareciendo prácticamente para el $(CNH)_x$.

Por ser este último el ejemplo más asimétrico, graficamos en la Figura 13 la densidad electrónica de la estructura alternada, vista perpendicularmente al plano que contiene al eje de la cadena. Por la planaridad del sistema podemos ubicar claramente las posiciones de cada átomo circunvalado por líneas. La mayor cantidad de éstas se localiza sobre el nitrógeno. También graficamos con relieve en la Figura 14 la intensidad del OC de simetría π en

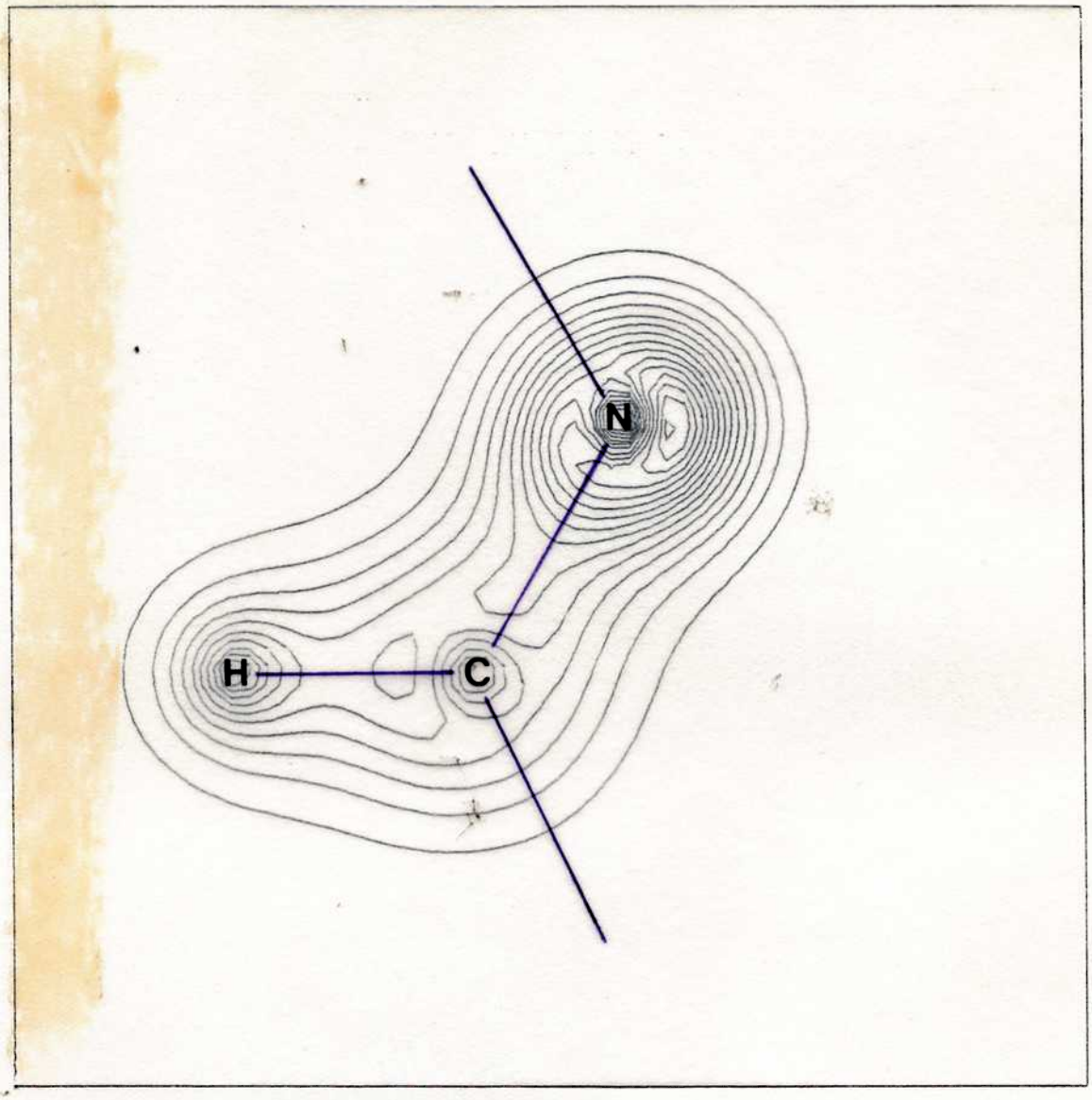


Fig.13: densidad electrónica MNDO de la celda del Poli(CNH).

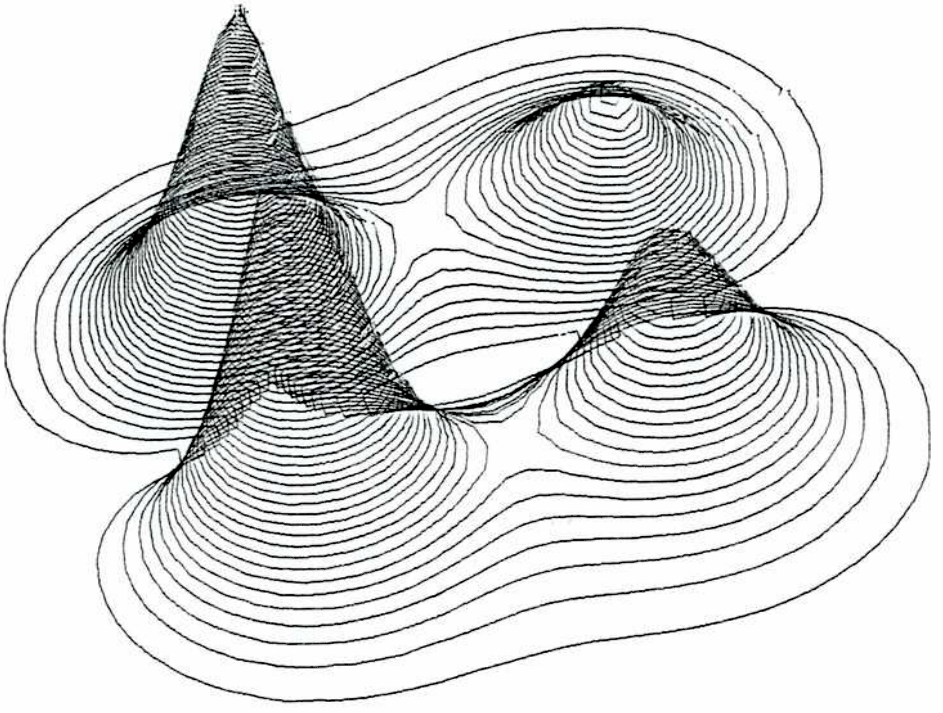


Fig.14: Intensidad MNDO del orbital π_{NC} del Poli (CNH).

k = o que corresponde a la unión N-C. Los mayores y menores picos se ubican respectivamente sobre el nitrógeno y el carbono. En la estructura regular los picos tienden a nivelarse, acorde con los resultados GSPA de los grados de ligadura C-N intra e inter-celdas.

V.3- Policianuro de Hidrógeno.

La estructura cristalográfica[83] del ácido cianhídrico lo muestra como un cristal molecular de alta anisotropía, con largas cadenas lineales paralelas separadas a grandes distancias, formadas cada una por uniones puente de hidrógeno (PH). Es posible entonces tratar al sistema como un cristal 1-D al no haber interacciones inter-cadena. La unión (PH)[84] es una sub-clase de interacción más general inter-molecular de formación de complejos donor-aceptor, presente en fase gaseosa y condensada. Si bien su existencia es detectable en experiencias espectrométricas, no está completamente entendido teóricamente. Su comprensión es indispensable para un mayor conocimiento de los sistemas biológicos, donde es frecuente hallar este tipo de unión, dada la importancia que éstos adquieren actualmente, por ejemplo, en la tecnología de materiales[85], como en la fabricación de chips biológicos para el almacenamiento y transmisión de la información. No basta con el estudio de la unión (PH) en sistemas chicos (dímeros gaseosos) para predecir su comportamiento en la asociación de líquidos y cristales, porque experimentalmente se detectan cambios en geometrías de equilibrio y espectros vibracionales al pasar de una fase a otra.

Entonces el poli(HCN), cuya celda elemental es una molécula de HCN, es un buen ejemplo para probar las mejoras específicas introducidas en sistemas PH por la descripción AHI respecto de

la MNDO. Tratamos muestras del polímero hasta las 13º vecinas, para una segura estabilización de los resultados. Para observar los cambios estructurales y vibracionales al pasar de una fase gaseosa a condensada, tratamos previamente la molécula de cianuro de hidrógeno HCN en los mismos niveles MNDO y AM1. Los resultados de la geometría óptima de ambas funciones de onda para la molécula ajustan bien con los valores experimentales[86] (R_{CH}= 1.06, R_{CN} = 1.15 Å). Al cambiar la fase de gaseosa a condensada, en acuerdo con la experiencia observamos un ligero estiramiento de las uniones C-H y C-N.

Para el polímero de HCN, las distancias AM1 carbono-hidrógeno (1.07 Å) y carbono-nitrógeno (1.16 Å) coinciden plenamente con las longitudes de unión cristalográficas[83]. No ocurre lo mismo para el valor MNDO de la distancia C-H que es algo subestimada. Comparando las distancias de unión del puente MNDO de 3.10 Å y AM1 de 2.66 Å con el valor experimental [87] de 2.23 Å, vemos que el valor AM1 es alrededor de 20% mayor que el observado, pero dicho método logra reducir a la mitad el error MNDO mejorando la longitud de la unión puente de hidrógeno.

En la Tabla 5 comparamos las frecuencias de vibración calculadas y observadas de los modos de estiramiento ópticamente activos para el cristal y la molécula de HCN. En ambas fases los valores AM1 son de superior calidad a los MNDO, e incluso que los ab-initio de base doble ξ y funciones de polarización, que por su alto costo sólo tratan la aproximación n?n. Podemos notar un corrimiento en nuestros espectros semi-empíricos, al igual que el experimental al cambiar la fase disminuyendo las frecuencias asociadas a las uniones C-H. El cálculo AM1 de las constantes de fuerza armónicas del cristal arrojan valores de 4.22 mdyn/Å y 24.67 mdyn/Å

Tabla 5: Frecuencias vibracionales $[cm^{-1}]$ de los modos de estiramiento del Poli(HCN) y de la molécula de HCN.

	Ab-initio[b)]	MNDO	AM1	exp.
ν_{C-H}	3507.6 (3645.5)[a)]	3645.4 (3662.9)	3352.2 (3385.7)	3130[c)] (3312)[d)]
$\nu_{C\equiv N}$	2426.7 (2427.5)	2375.1 (2377.5)	2381.0 (2379.7)	2099 (2089)

a) valores entre paréntesis corresponden a la molécula.

b) A. Karpfen, Chem. Phys., 79 (1983) 211.

c) H. Friedrich y P. Krause, J. Chem. Phys., 59 (1973)4942.

d) G. Hyde y D. Hornig, J. Chem. Phys. 20 (1952) 647.

para las uniones C-H y C-N respectivamente: cantidades que varían levemente respecto de esas magnitudes en la molécula.

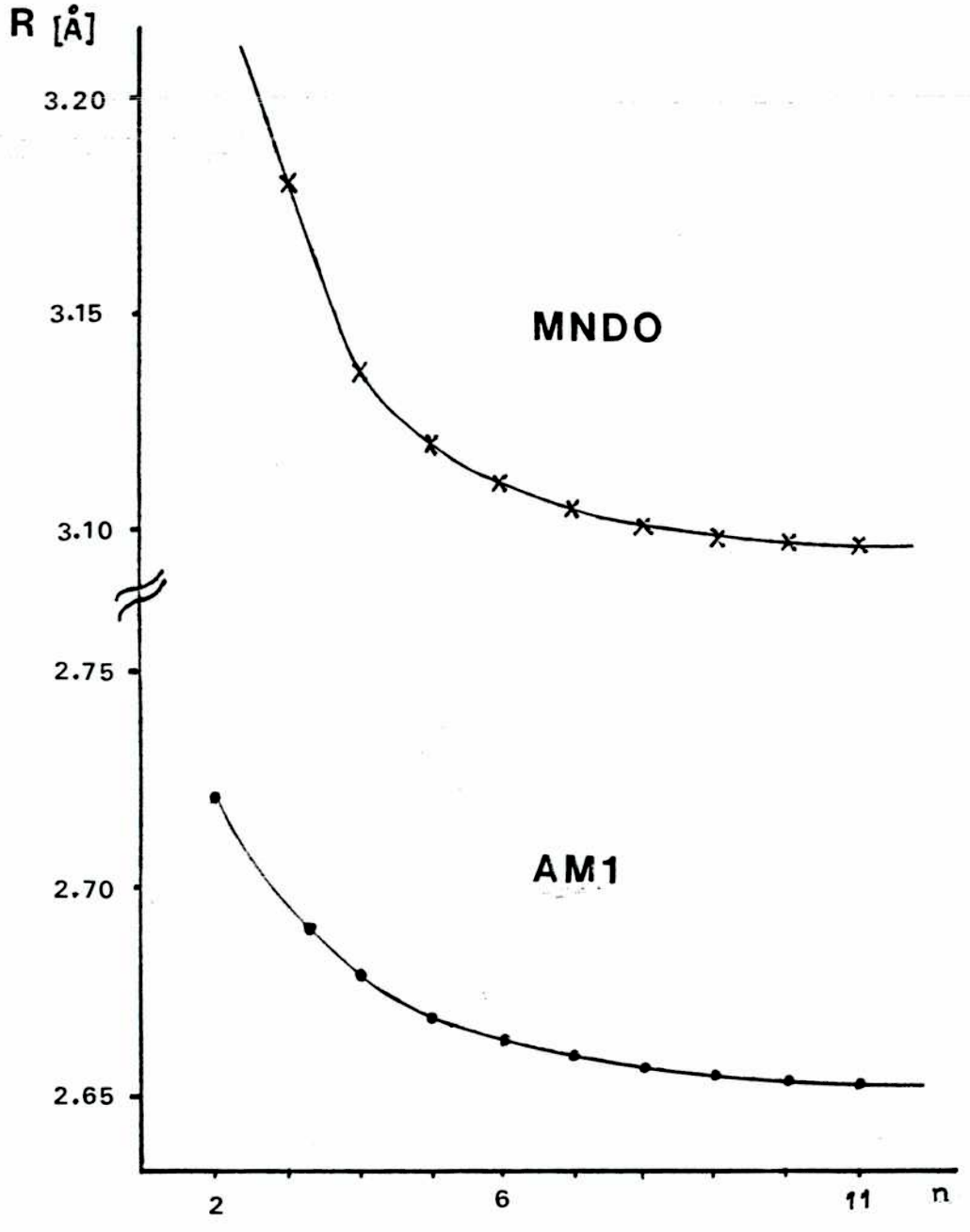
Las estructuras de bandas del Poli(HCN) son muy sencillas (sin cruces), como corresponde a su naturaleza de cristal molecular, unido débilmente. El sistema es un buen aislante con un gap en $k=\pi$ de 15.4 e.v. La energía de estabilización del cristal respecto de la molécula es de 5.8 KJ/mol y 8.8 KJ/mol para las funciones MNDO y AM1. Ya que no existe valor experimental, tomando como referencia una antigua medición de la entalpía de dimerización[88] de 13.8 KJ/mol, vemos que la energía AM1, mayor en un 50% que la MNDO, es aún algo baja como consecuencia de la base mínima. Pero de todas formas refleja claramente un efecto cooperativo de la unión PH (que inhibe simples modelos de aditividad de la energía intermolecular al aumentar el número de unidades moleculares en la cadena). Esto lo atribuimos a la transferencia de carga a lo largo de la cadena que se manifiesta del análisis poblacional, y que no puede ser inferido de cálculos ab-initio de pequeños sistemas de dímeros o trímeros[89], donde la distribución electrónica es distinta. El pasaje de la fase gaseosa a condensada incluye una pequeña pero efectiva redistribución de carga; la descripción AM1 la refleja como una pérdida de 0.03 e^- para cada átomo de hidrógeno y carbono que son ganados por el nitrógeno. La transición de fase va acompañada de un crecimiento de los momentos dipolares del 10% (MNDO) y 15% (AM1).

Además de los cálculos cristalinos (con inclusión explícita de la periodicidad), tratamos cadenas de $(HCN)_n$ desde el monómero (n=1) hasta el eneámero (n= 11), con cálculos moleculares MNDO y AM1. Así podemos comparar los resultados extrapolados a una cadena infinita, y observar las modificaciones que pueden

introducir los efectos de bordes. De la optimización geométrica encontramos como más estables a los n-meros lineales, como para las cadenas cristalinas,tratadas con las funciones de onda periódicas, frente a la estructura cíclica obtenida como la geometría más estable para el dímero $(HCN)_2$ en un cálculo CNDO/2[90].

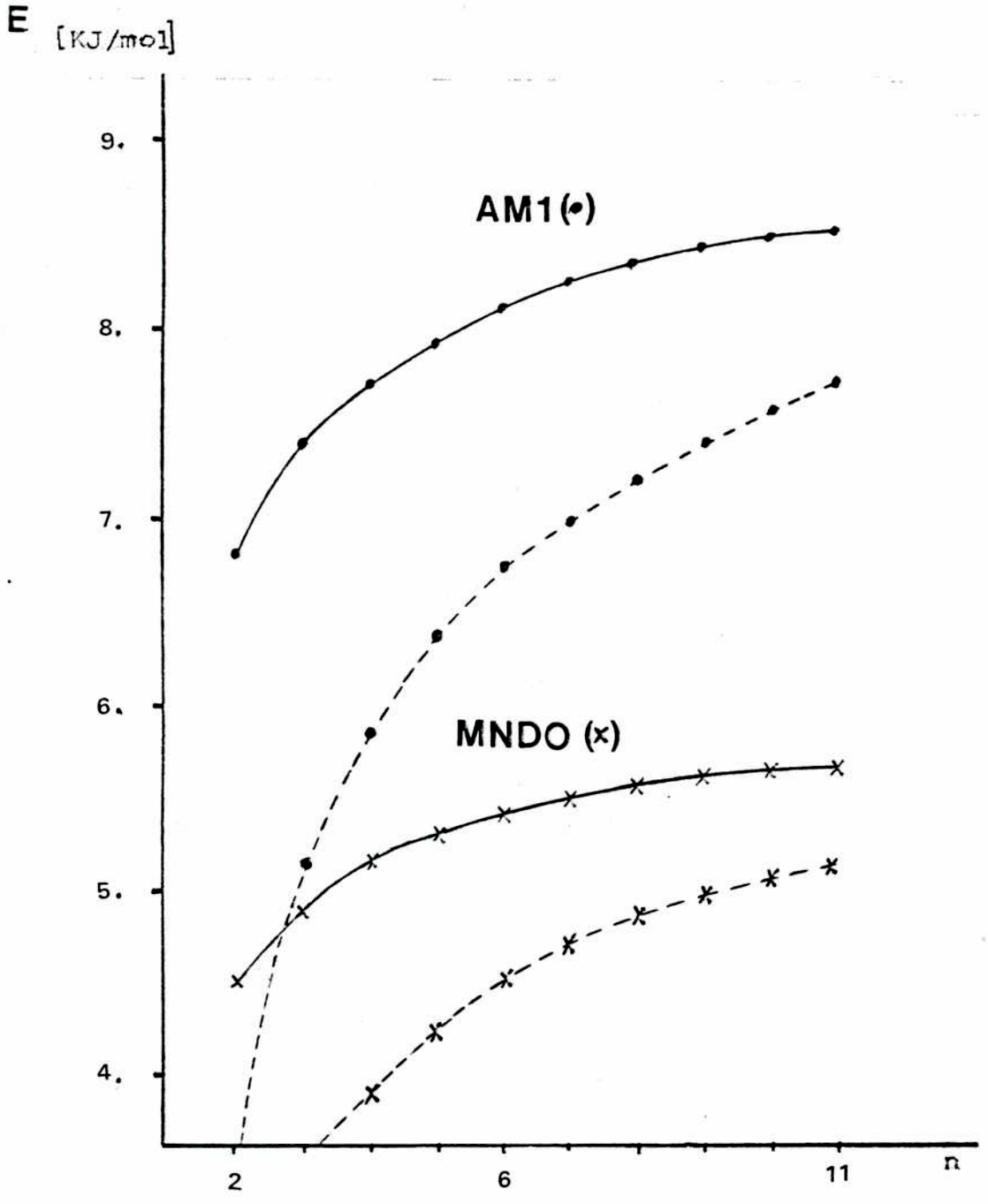
La Figura 15 muestra las longitudes óptimas de los PH centrales MNDO y AM1 en función del número de moléculas de HCN en la cadena. Ambas curvas comienzan decreciendo rápidamente, luego disminuyen sus pendientes y, finalmente, sus valores asintóticos para $n \rightarrow \infty$ son 3.09 Å y 2.65 Å respectivamente, que coinciden con los correspondientes a los cálculos cristalinos. Nuevamente la descripción AM1 de la unión PH es mejor que la MNDO, al disminuir el primer método la sobreestimada repulsión entre cores atómicos. Las longitudes de los puentes en los extremos de las cadenas se mantienen constantes del dímero al eneámero en los valores 3.19 Å y 2.69 Å para las funciones MNDO y AM1. La distribución de carga en los grupos HCN centrales es similar a la anteriormente descripta.

Las energías de estabilización por puente de hidrógeno (E_p) y por monómero(E_m) para los distintos $(HCN)_n$, son graficados en la Figura 16. Ambos valores sólo se igualan estrictamente para n>71. La E_p se estabiliza para n = 11 en 5.7 KJ/mol (MNDO) y en 8.6 KJ/mol (AM1),coincidiendo con las respectivas energías de estabilización del cristal obtenidas de los cálculos de Orbitales Cristalinos. Pero para que las dos curvas de estabilización por monómero (E_m) se estabilicen en valores cercanos a los anteriores, es necesario incrementar considerablemente el orden n-mérico incluyendo más moléculas en las cadenas. Debemos entonces utilizar este hecho como una medida de la cantidad de unidades moleculares



n = número de unidades HCN en el n-mero.

Fig.15: Longitudes de las uniones centrales puente de hidrógeno de los n-meros $(HCN)_n$.



n = número de unidades HCN en el n-mero.

(———) energías por puente de hidrógeno E_p.

(- - - -) energías por monómero E_m.

Fig. 16: energías de estabilización de los n-meros $(HCN)_n$.

a incluir en los $(HCN)_n$, para que los cálculos con Orbitales Moleculares del tipo cluster reproduzcan correctamente, al menos en la parte central del sistema, el comportamiento periódico del cristal.

V.4. Policlicino.

Las propiedades eléctricas de las proteínas, en su carácter de agentes en la transferencia de carga desempeñan una función crucial en los procesos vitales, al cumplir dos funciones esenciales: por una parte constituyen las estructuras que dan forma a las células vivientes, y por la otra integran las enzimas que son los agentes catalíticos biológicos. Con respecto a esto último las hipótesis originales de Szent-Györgyi[91] acerca de la existencia de estados deslocalizados en las unidades peptídicas periódicas, fueron generalmente aceptadas, pero por la complicada estructura geométrica de estos biopolímeros y la gran cantidad de interacciones intermoleculares que presentan, el mecanismo del transporte de la energía aún no está bien comprendido.

La magnitud del gap de energía entre la banda de valencia y la de conducción es determinante para establecer el carácter de aislante o semiconductor de un sistema. Los primeros cálculos[92] de modelos periódicos sencillos de cadenas peptídicas unidas por puentes de hidrógeno(PH) han dado valores del gap entre 3 e.v. y 4 e.v.: estas magnitudes son coincidentes con las energías de activación ($\sim$3 e.v.) obtenidas de experiencias[93] de conductividad basadas en el tipo de semiconducción intrínseca. Esto estableció que el mecanismo de semiconducción entre bandas está presente en sistemas unidos por PH, entre los que se encuentran las proteínas.

Sin embargo experiencias[94-97] posteriores e independientes indicaron una posible migración de cargas a lo largo de la

cadena principal del polipéptido, por lo que la delocalización a través de las uniones PH no sería el único mecanismo de conducción posible en esos biopolímeros. En este sentido Brillouin[98] propuso un modelo de transporte de carga en el esqueleto de las proteínas, donde los restos amino-ácidos laterales actuarían como fuentes de impurezas generadoras de estados electrónicos en la banda de energías prohibidas (o gap de energía).

Medidas de las primeras transiciones ópticas[99,100] de polipéptidos dieron valores entre 6 e.v. y 8 e.v., cantidades que duplican el valor del gap experimental. Esto indicaría que en realidad lo medido no es un valor del gap entre bandas, ya que se podrían formar excitones en las regiones donde se ubica el gap. Además hubo evidencia experimental[101] de la existencia de conducción por impurezas en proteínas y otros sistemas PH.

El estado actual del problema desde el punto de vista de los cálculos teóricos indica una dispersión de resultados: los gaps semi-empíricos [102-106](CNDO, INDO y MINDO) de diferentes modelos polipéptidos con geometrías fijas, cubren el intervalo de energías de 4.8 e.v. a 16.7 e.v. Una de las conclusiones más importantes de estos cálculos es la insensibilidad del gap a la conformación de la cadena principal y a la ausencia o presencia de uniones PH. Por otra parte, Pullmann[107] resalta la importancia de hallar las conformaciones espaciales de las proteínas que determinan su actividad enzimática.

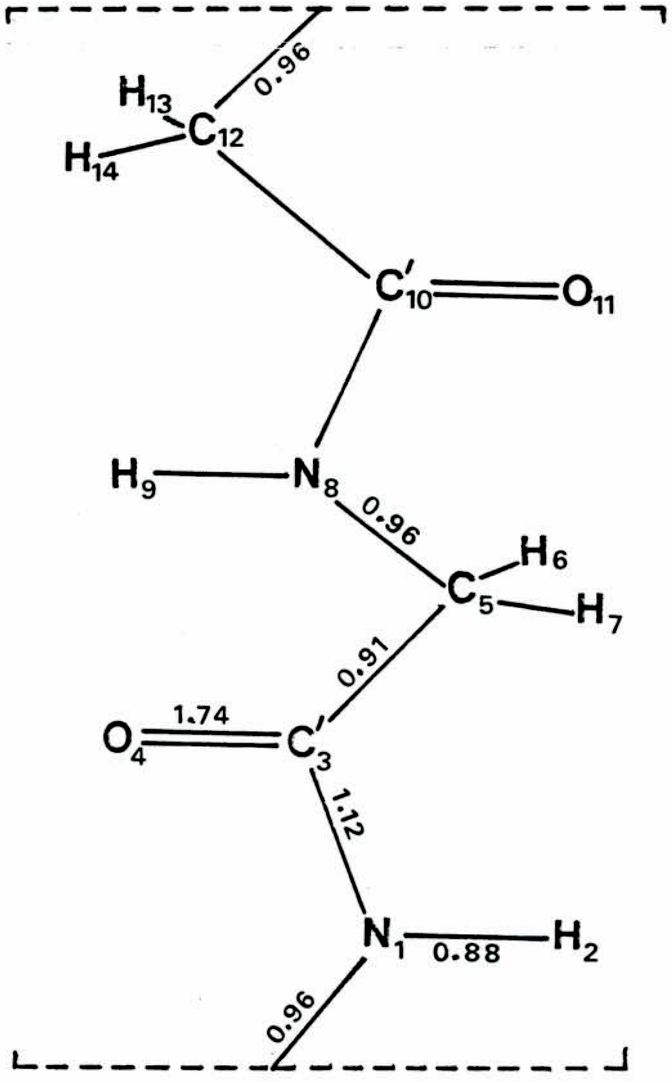
Desde ambos enfoques, tanto teórico como experimental, no se conoce en detalle el comportamiento electrónico que gobierna la estructura proteínica, sus propiedades físicas y químicas y, en definitiva, las relaciones con sus funciones biológicas.

En esta sección analizamos el polipéptido de poliglicino (columna vertebral de las proteínas)en la aproximación n4n con las funciones MNDO y AM1. Para estudiar en forma independiente tanto las interacciones a lo largo de la cadena principal como las que aparecen perpendicularmente a ella, empleamos dos modelos 1-D de periodicidad: a) a lo largo del esqueleto de la cadena peptídica y b) entre unidades peptídicas conectadas por uniones PH.

La Figura 17 muestra para el modelo a) la estructura de la celda elemental con las dos unidades homonucleares asimétricas. Las optimizaciones de las geometrías MNDO y AM1 indican esqueletos peptídicos no planos, repetidos a distancias respectivas de 7.47 Å y 7.23 Å. De ambos tratamientos, el último reproduce con un error máximo menor al 2% las distancias y ángulos de unión de cálculos meramente conformacionales[108].

Las cifras de la Figura 17 son los grados de ligadura AM1 entre átomos unidos clásicamente. No obstante ser las dos unidades glicino estructuralmente asimétricas, las ligaduras en cada una de ellas son similares: por ejemplo el $B_{N_8C_5}$ intra-celda tiene el mismo valor que el de la unión inter-celda $C^{o}_{12}N^{1}_{1}$. Hay, además, ligaduras no clásicas entre átomos distantes, como ser $B_{O_4N_1}$ = 0.16, $B_{O_4C_5}$ = 0.05, $B_{C_5N_1}$ = 0.03. Se producen interacciones atómicas a larga distancia (> 3.8 Å) entre los carbonos de los grupos metileno, que tienen un grado de ligadura de 0.02. Los correspondientes valores MNDO son algo menores, y reflejan una interacción más débil entre las celdas del polímero.

Con las estructuras de bandas y densidades de estados MNDO y AM1 (Figura 18), preparamos la Tabla 6 en la que están incluidos resultados de otros cálculos iterativos. Los tratamientos



Los valores sobre las uniones indican los grados de ligadura AM1.

Fig.17: Celda elemental del Poliglicino.

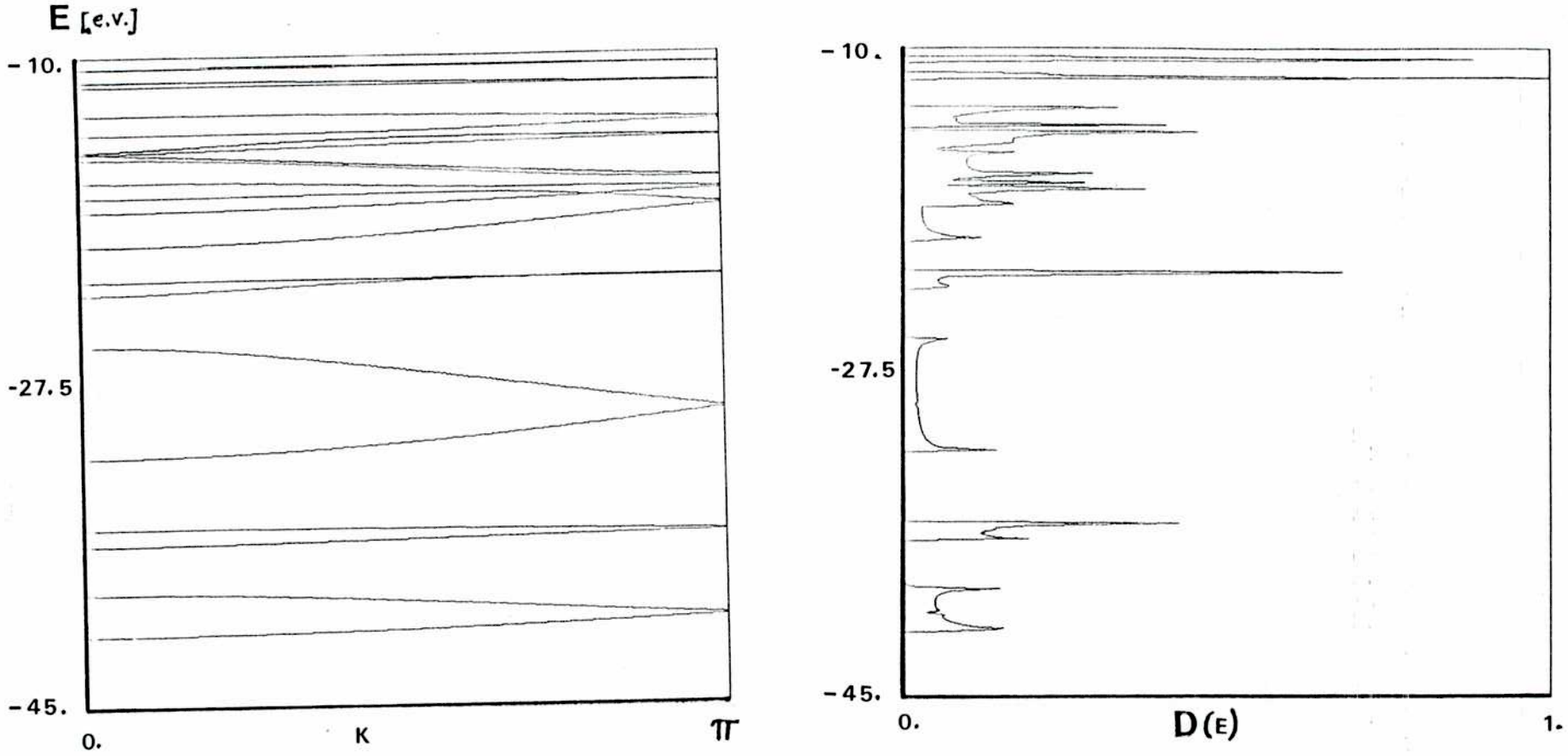


Fig.18: Estructura de bandas E(k) y densidad de estados D(E) AM1 del modelo a) del Poliglicino.

Tabla 6: Resultados energéticos [e.v.] del modelo a) del Poliglicino.

Método	MINDO/3[c)]	Ab-initio[d)]	Ab-initio[e)]	MNDO	AM1
Aproximación nMn	n3n	n2n	n1n	n4n	n4n
ΔV[a)]	0.50	2.10(1.91)[f]	0.32	0.05	0.05
ΔC[b)]	0.83	1.38(1.26)	0.99	0.06	0.01
gap	9.70	12.97(11.57)	16.54	11.40	11.22

a) ancho de la última banda de valencia.

b) ancho de la primera banda de conducción.

c) Ref. 109.

d) Ref. 110.

e) Ref. 111.

f) Valores entre paréntesis indican los cálculos ab-initio[110] con la inclusión de la correlación (ver texto).

primitivos del tipo Hückel dan los gaps más chicos, pero no son confiables porque la no planaridad de la estructura excluye la posibilidad de tratar sólo a los electrones π.

Nuestros dos gaps semi-empíricos son altos para admitir semiconducción intrínseca, y sus valores se ubican entre los gaps MINDO/3[109] y los ab-initio[110,111] (muy altos). La diferencia entre ambos resultados ab-initio indica sus fuertes dependencias de las aproximaciones nMn, y de los conjuntos base empleados. Los resultados que figuran entre paréntesis en la Tabla 6, incluyen los efectos de la corrección excitónica[112] mediante el modelo del polarón electrónico[113], para corregir el espectro energético. La inclusión de estas correcciones a posteriori del tratamiento Hartree-Fock, si bien acerca el valor del gap ab-initio[110] a nuestros resultados semi-empíricos, eleva el costo del cálculo que incluye desarrollos perturbativos y presupone conocida la polarizabilidad eléctrica del sistema.

De todas maneras, sea cual fuere el grado de sofisticación empleado a nivel ab-initio, parece poco probable reducir el valor del gap, ya sea aumentando el tamaño de la base, considerando interacciones entre más celdas, o incluyendo correlación electrónica luego del cálculo autoconsistente[114]. Recientes tratamientos ab-initio[115] de estratos de citosena (base nucleótida del ácido ADN) fueron corregidos introduciendo correlación mediante la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos[116]. El altísimo costo de tales cálculos no justificó su empleo porque los anchos de banda y el gap de energía entre ellas sólo se vieron ligeramente reducidos.

Para el modelo b) también optimizamos las geometrías intra-celda (de dos unidades glicinas asimétricas), y las inter-

celdas (que incluyen las uniones PH entre unidades peptídicas). Los ángulos de unión MNDO y AM1 del modelo b) no varían sustancialmente respecto de los correspondientes al modelo a) y las distancias interatómicas dentro de la celda sufren variaciones de, a lo sumo, 0.03 Å. La diferencia principal entre las descripciones geométricas de ambas funciones de onda para el modelo b), está en el parámetro de red que toma valores 6.14 Å (MNDO) y 4.86 Å (AM1). Esta última cantidad está de acuerdo con el valor 4.85 Å para la distancia entre unidades peptídicas dadas por Paulino y Corey[117]. La magnitud correcta del vector de traslación AM1 da una mejor longitud de la unión PH intercelda de 2.37 Å, respecto del exagerado valor MNDO de 3.37 Å, y un momento dipolar en un 30% mayor.

El grado de ligadura inter-celda B_{OH} para la unión PH entre N-H-O = C' es nulo para la descripción MNDO, y de apenas tres milésimas para la AM1. Al pasar del modelo a) al b) hay una disminución de 0.10 e^- en la carga activa del oxígeno y un incremento de 0.16 e^- en su carga inactiva. Estos cambios acompañan una variación en su valencia que pasa del valor 2.00 al 1.93. El carbono C' aumenta en 0.03 e^- su deficiencia de carga propia, pero conserva los mismos valores de carga activa y de valencia que en el modelo a). Los grados de ligadura que presentan mayores cambios entre los dos modelos son los $B_{C'N}$ que crecen en 0.07 e^- y los $B_{C'C}$ que decrecen en 0.08 e^-, de acuerdo con los respectivos acortamientos y estiramientos de las distancias de unión. Las ligaduras entre átomos alejados conservan los mismos valores en ambos modelos.

Las bandas de energías cristalinas MNDO y AM1 del polipéptido unido por puentes de hidrógeno, son más angostas que las del sistema representado por su cadena principal; y las densidades

de estados presentan muchos picos muy delgados separados por gaps, que proveen pocos niveles electrónicos admisibles. Esto indica una interacción menor en la dirección perpendicular al esqueleto proteínico que a lo largo del mismo. Los anchos totales de las zonas de valencia son similares en ambos modelos periódicos, mientras que el espectro de conducción se ensancha en 0.55 e.v. (MNDO) y en 0.87 e.v. (AM1) al pasar del modelo a) al b). Los gaps de energía decrecen a los respectivos valores de 10.22 e.v. y 10.62 e.v., que son altos para permitir un mecanismo de semiconducción intrínseco.

Para ambos modelos, entonces, excluimos la posibilidad de que haya conducción eléctrica en una proteína pura a temperaturas fisiológicas. Sin embargo dopando al biopolímero, sí es posible algún tipo de semiconducción extrínseca. A excepción del costoso tratamiento ab-initio[110], el AM1 es el único método que da un ancho de valencia mayor al de conducción. Esto favorecería la introducción de alguna especie aceptora electrónica que dé niveles de energías en la región del gap original de la proteína pura. Que la impureza sea aceptora y no donora, está de acuerdo con experimentos biológicos y con la suposición de Szent-Györgyi[118] de que produciendo agujeros positivos en la banda de valencia del polímero se consigue una transición de aislante a conductor. Hay cálculos moleculares[119] del sistema formamida-glioxal que apoyan esta suposición, porque manifiestan una transferencia de carga desde la formamida de forma tal que el glioxal actúa de aceptor electrónico.

Al concluir de nuestros resultados que el único mecanismo de conducción en proteínas es por impurezas donoras (para el MNDO) o aceptoras (según el AM1), no se pueden cotejar los valores de los gaps teóricos con el experimental ($\sim$ 3 e.v.)[93] al no haber

un valor medido para el sistema puro.

Las bandas angostas obtenidas en ambos modelos a) y b) estarían indicando la existencia de estados localizados, por lo que la correlación electrónica no debe ser despreciada. Los acoplamientos de los modos vibracionales de la red con las cargas del sistema, pueden dar lugar a fuertes dispersiones que inhiben los mecanismos de transporte basados en modelos de cargas delocalizadas. Para dar una descripción adecuada de la conducción extrínseca, se deben investigar las propiedades de localización de los estados electrónicos, en las regiones comprendidas entre el tope de la banda de valencia y el fondo de la conducción del polímero.

CAPITULO VI

APLICACIONES A SISTEMAS 2 Y 3-D

Los sistemas periódicos que tratamos en este Capítulo presentan simetría traslacional en dos y tres direcciones, o sea que tienen respectivamente una o dos dimensiones de periodicidad más que en el caso de los polímeros estudiados previamente. No se trata entonces de sistemas formados por largas cadenas en una dirección dada con interacciones predominantemente a lo largo de su esqueleto o eje. Son estructuras ampliamente extendidas en el espacio con una mayor cohesión adireccional,dada la alta isotropía estructural, que da interacciones de magnitudes comparables para las distintas direcciones de periodicidad.

Mediante la TCCC, MNDO y AM1 abordamos el estudio de sistemas 2-D,como un pasaje entre polímeros y cristales reales tridimensionales, de grafito y el isoelectrónico nitruro de boro hexagonal. Luego incluyendo una tercera dirección de periodicidad tratamos los sistemas 3-D de nitruro de boro cúbico y diamante. Al igual que en el Capítulo V, todas las variables geométricas MNDO y AM1 fueron optimizadas.

VI.1- Grafito.

El grafito tiene estructure de mallas[120], está formado por planos basales paralelos alternados separados a grandes distancias. Entonces para estudiar su estructura electrónica es una buena aproximación tratar una sola capa dadas las débiles interacciones entre mallas paralelas. La red de Bravais bidimensional es hexagonal y la podemos observar en la Figura 19a, junto con la celda elemental delimitada por los vectores base directos. La celda elemental contiene dos átomos de carbono, cada uno de los cuales cuenta con tres átomos primeros vecinos, y cada celda tiene seis celdas

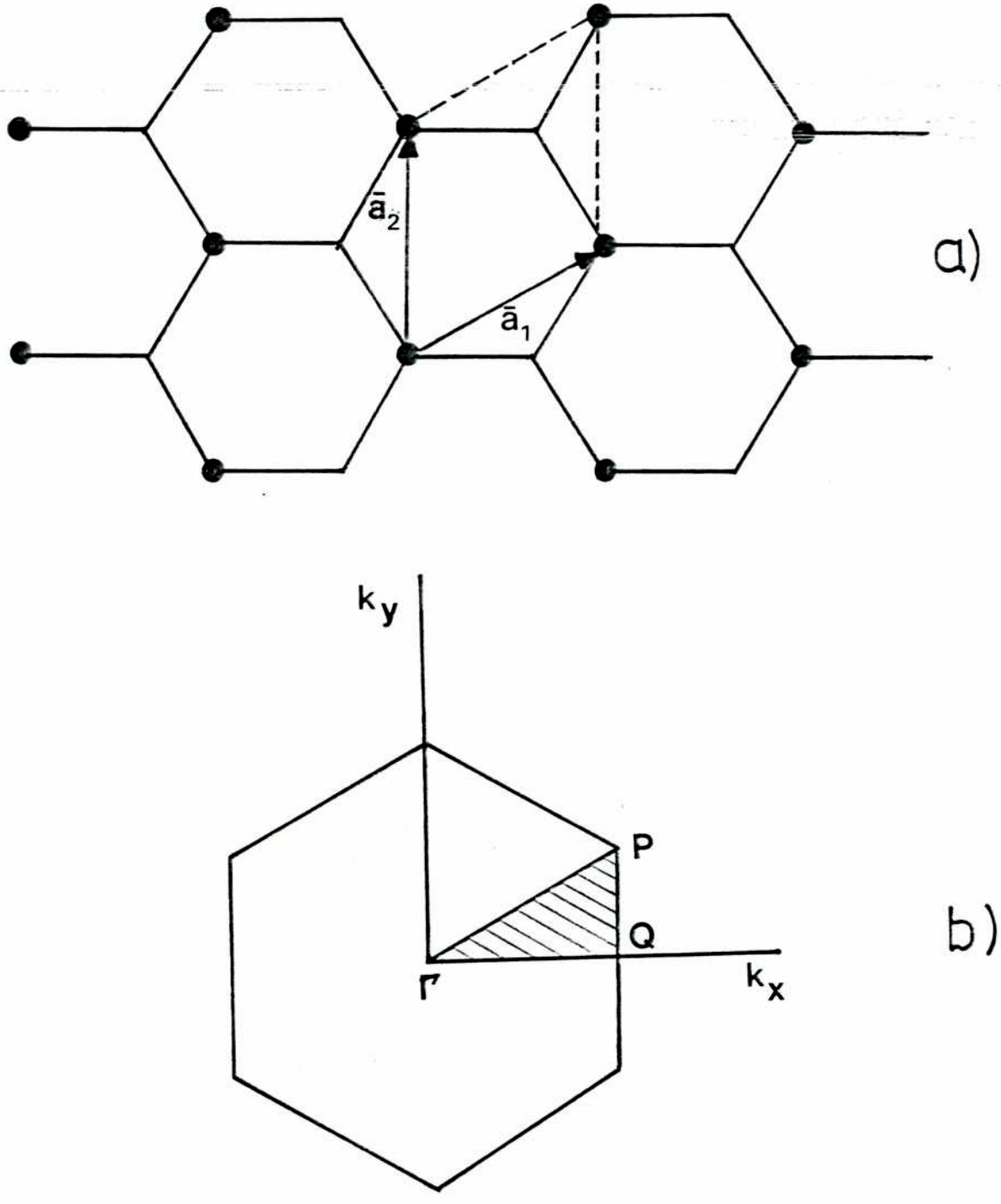


Fig.19: Celda elemental en el espacio directo a), y en el espacio recíproco b) de la red de Bravais hexagonal bi-dimensional.

vecinas más próximas.

La monocapa es tratada en la aproximación de las n5n vecinas. Los parámetros de red MNDO y AM1 dan los valores 2.48 Å y 2.46 Å respectivamente; de acuerdo en el último caso con el resultado experimental[121]. Esto corresponde a una distancia para las interacciones con los primeros vecinos de 1.42 Å.

Ambos métodos dan estructuras de bandas de valencia cualitativamente semejantes en acuerdo con cálculos ab-initio[122] y estimaciones a partir de espectros experimentales, y con diferencias respecto a las degeneraciones de las bandas σ que se producen para cálculos CNDO,[123] para diferentes componentes atómicos. En la Figura 20 graficamos las bandas AM1, a través del camino PΓ Q P (Figura 19b). En el origen Γ las simetrías de las bandas con las composiciones de los OA son desde el fondo: $\sigma(2s)$, $\pi(2P_z)$ y las degeneradas $\sigma(2\ P_x)$ y $\sigma(2P_y)$; dicha degeneración desaparece en Q. La mayor diferencia cualitativa entre ambos tratamientos se produce en la zona de conducción donde la banda más alta MNDO es $\sigma^*(s)$, mientras que la correspondiente AM1 es π^* tal como sucede en tratamientos ab-initio[122]. El punto de simetría P determina la degeneración de las dos bandas σ más profundas, y de la última banda de valencia π con la más baja de conducción π^*. Ambas están formadas por combinaciones ligantes y antiligantes respectivamente de los orbitales P_z de los carbonos con los ejes de sus lóbulos perpendiculares al plano de grafito.

El punto de contacto entre ambas bandas de simetría π establece la inexistencia de gap energético entre valencia y conducción lo que le daría al grafito un comportamiento metálico; sin embargo, se trata de un conductor pobre porque la densidad de estados

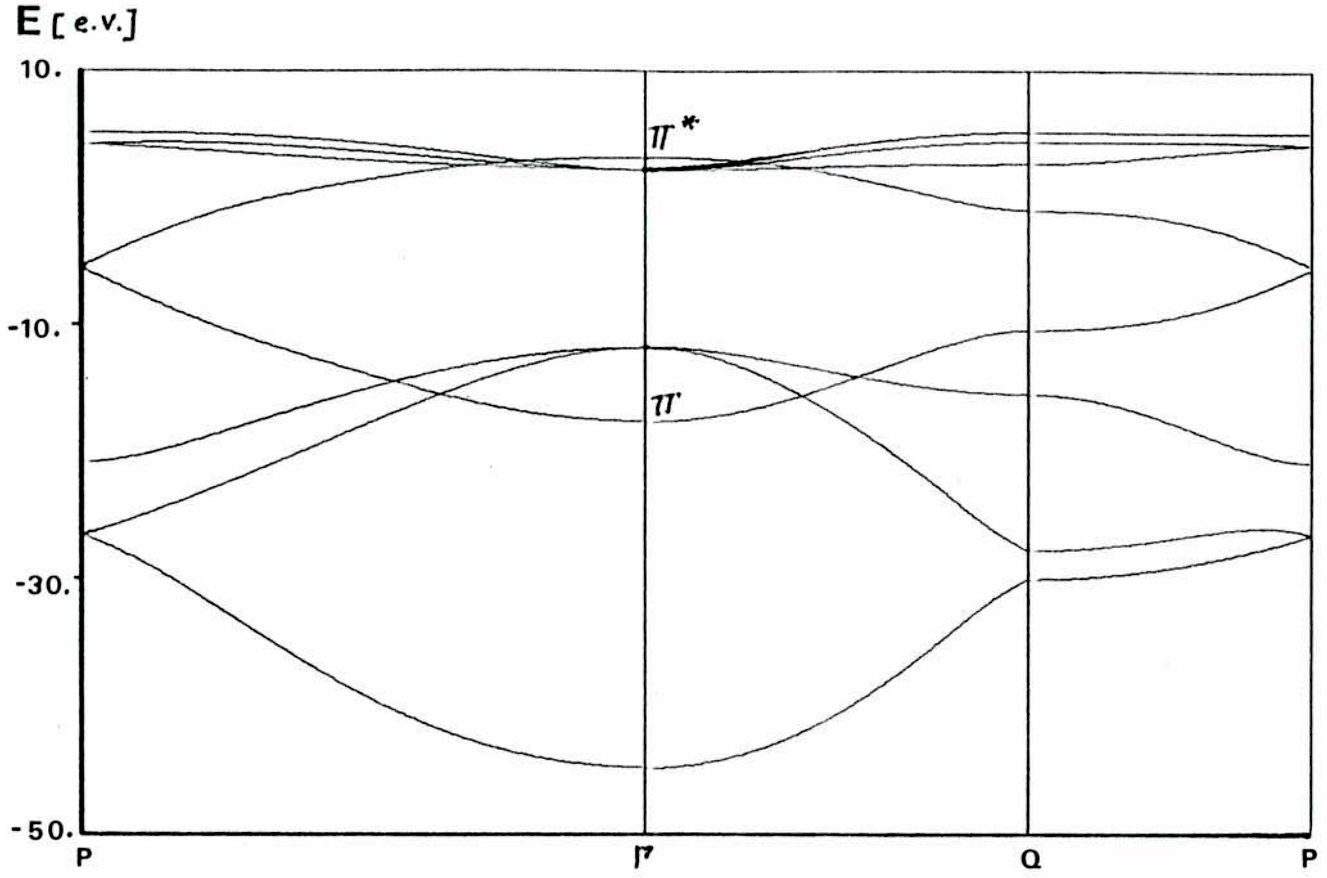


Fig.20: estructura de bandas AM1 de grafito.

en el nivel de Fermi es nulo. El sistema se comporta entonces como semi-metal . Sus propiedades electrónicas más interesantes provienen del 4º electrón de valencia de cada carbono que se alojan en la banda π. Esto permite que el grafito forme una serie interesante de los llamados compuestos de intercalación; en los que átomos o moléculas introducidos entre mallas, producen transferencia de carga aumentando fuertemente la conductividad eléctrica como pudo observarse recientemente.[124]

Las principales diferencias cuantitativas de las bandas MNDO y AM1, junto con otros resultados teóricos y valores experimentales, son tabulados en la Tabla 7. Todos los anchos de valencia teóricos sobreestiman el valor medido; el cálculo AM1 logra reducir en más de un 10% el ancho MNDO. El cálculo ab-initio sobreestima el ancho en un 30%, no obstante incluir las interacciones 1s-2s, mientras que el método CNDO da un valor completamente inadecuado. La relación entre ancho total de valencia y de valencia π ($\sim$4) para nuestros cálculos ajusta bien con el valor estimado de las mediciones[125].

La segunda columna de la Tabla 7 muestra el traslapamiento $S_{\sigma\pi}$ entre bandas de valencia σ y π : el valor AM1, mayor que el MNDO, indica una mayor interacción entre orbitales (p_x,p_y) del plano con los p_z, por lo que considerar una sola capa de grafito es mejor aproximación para el tratamiento AM1 que para el MNDO. El mismo argumento no es válido posiblemente para el CNDO por el extremo ancho de valencia.

La magnitud energética que determina la cohesión de cada carbono en el plano basal es la energía de unión por átomo E_c , definida como el semiproducto de la diferencia entre las energías

Tabla 7: Resultados energéticos [e.v.] del grafito.

	Δ Val.[a)]	$S_{\sigma\pi}$[b)]	E_C[c)]
Exp.	24.1[d)]	--	7.6[g)]
ab-initio[e)]	31.5	--	5.3
CNDO/2[f)]	54.3	8.0	26.9
MNDO	44.4(20.9)[h)]	4.1	7.3
AM1	39.2(21.0)	5.8	7.2

a) Ancho total de valencia.

b) Traslapamiento de bandas σ y π .

c) Energía de unión por átomo de carbono.

d) F.Mc Feely, S. Kowalczyk, L. Ley, R. Cavell, R. Pollok y D. Shirley, Phys. Rev., B9(1974) 5268.

e) R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti y P. Dellarole, Phys. Rev. B24 (1981) 417.

f) R. Dovesi, C. Pisani, F. Ricca y C. Roetti, J. Chem. Phys.65 (1976) 307.

g) A. Zunger, Phys. Rev. B17(1978) 626.

h) Valores entre paréntesis corresponden al punto de simetría P de Figura 19b).

del grafito y de los dos átomos de carbono aislados. De la Tabla 7 nuestros resultados teóricos coinciden con el valor estimado para la E_c, mejorando en ambos casos el resultado subestimado ab-initio y el muy sobreestimado valor CNDO; como consecuencia de la correlación introducida en la parametrización de los métodos MNDO y AM1.

La Figura 21 muestra la proyección de los contornos de la densidad electrónica AM1 de la celda elemental, vista perpendicularmente al plano basal y sobre éste. El dibujo no debe dar lugar a confusión, pues si bien la red es hexagonal y contiene dos carbonos (en la figura rodeados de líneas circulares) en cada celda, toda la superficie se genera a partir de esos dos átomos. La alta simetría del dibujo, que no presenta la polarización de líneas de las Figuras 3 y 6, del PE y PTE por la presencia de celdas contiguas se debe a que aquí las celdas vecinas se extienden en toda la superficie y no a lo largo de una estructura 1-D zig-zag. La intensidad del OC de simetría π (2º y 4º banda según la ubicación en los puntos Γ y Q respectivamente), la observamos en forma tangencial al plano basal en la Figura 22; los ejes de unión C-C y su bisector perpendicular son ejes de simetría como corresponde a la celda del compuesto covalente no polar.

Del análisis poblacional sobre la función AM1 obtenemos que cada carbono actúa con valencia cuatro con una muy pequeña valencia libre, su carga activa es de 3.94 e^-.Como la red es bidimensional cada carbono tiene tres vecinos más próximos, seis segundos, tres terceros, doce cuartos,...etc.; si bien la celda contiene dos átomos similares, los dos carbonos no son equivalentes traslacionalmente. El grado de ligadura entre primeros vecinos es 1.23; a esta unión contribuyen 0.96 e^- σ provenientes de los orbitales S,P_x y P_y,

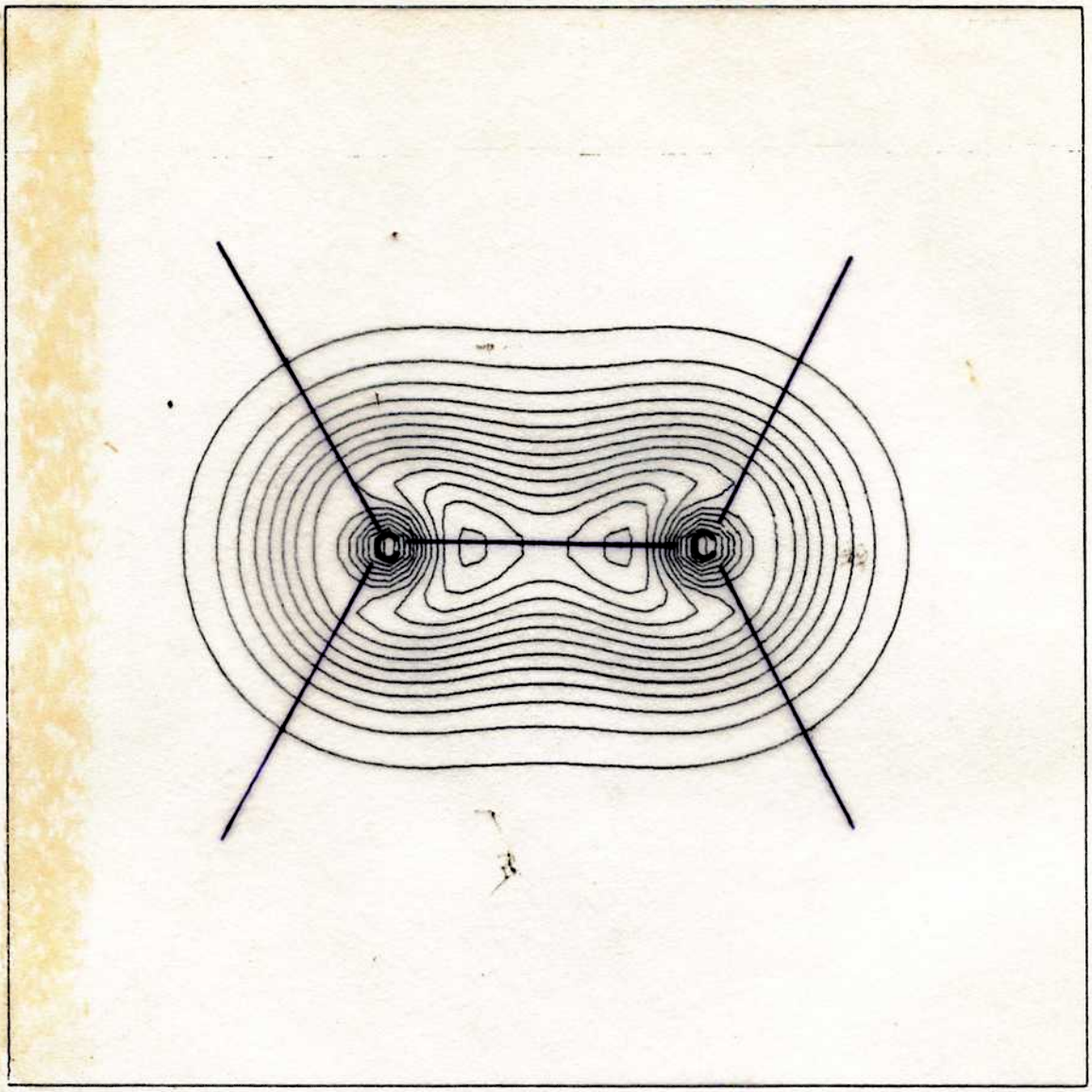


Fig.21: Densidad electrónica AM1 de la celda de grafito.

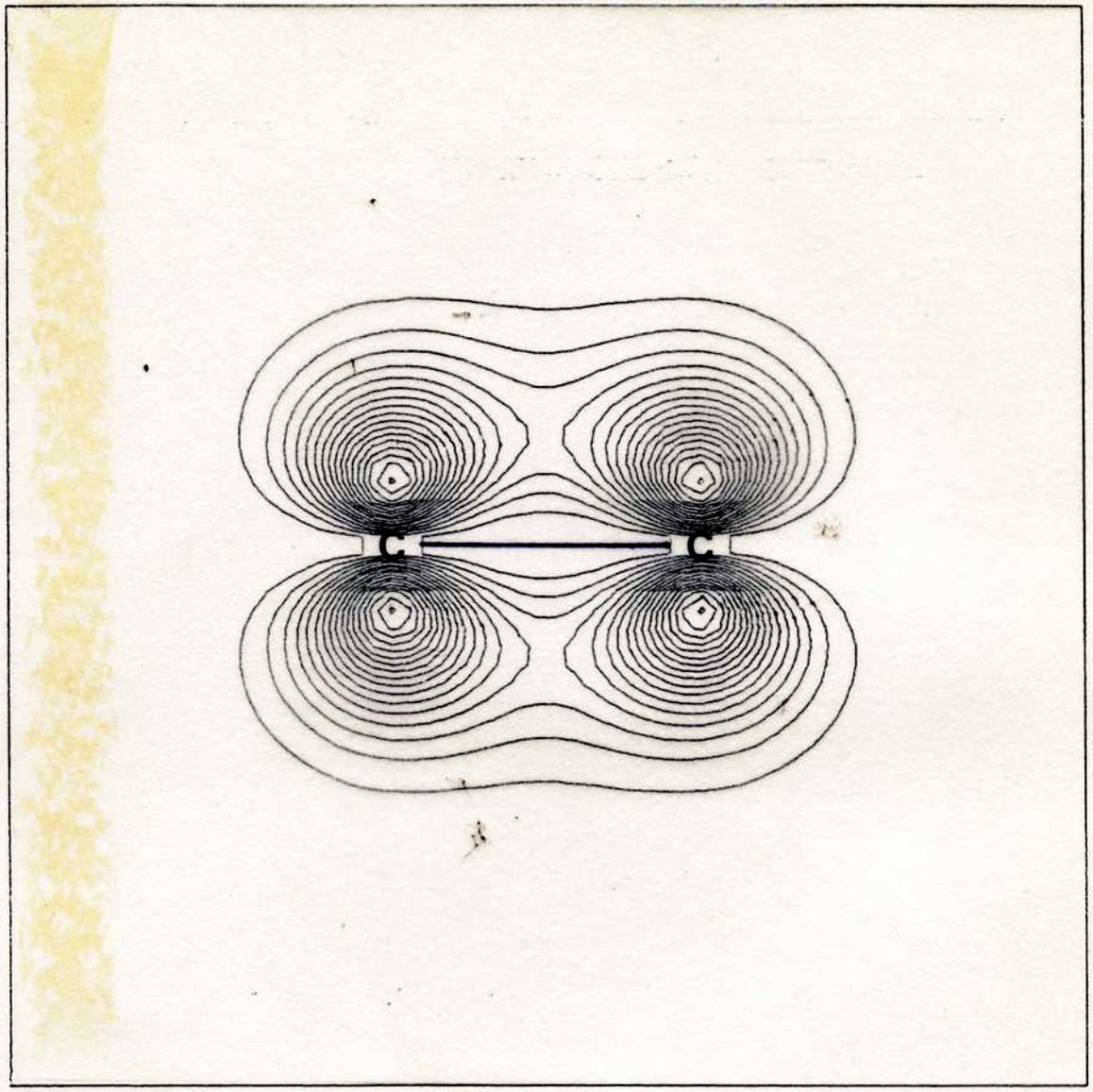


Fig.22 Intensidad AM1 del orbital π del grafito.

y 0.27 $e^{-}\pi$ alojados en los orbitales P_z. Existe cierto carácter conjugado, que al igual que en los casos del Poliino y Poliacetileno del Capítulo V, se refleja en un refuerzo de la densidad de carga en la unión entre átomos no equivalentes que se hallan a una distancia mayor que átomos equivalentes en el sentido traslacional. Por ejemplo el grado de ligadura entre segundos vecinos decae a unas milésimas, mientras que entre los terceros vecinos crece un orden de magnitud (0.04 e^{-}); luego los grados de ligadura van rápidamente a cero con el incremento de la distancia. Este efecto de los picos de densidad electrónica está aquí menos marcado que en el caso polimérico, pues la carga debe repartirse en una superficie y no en única dirección como en las cadenas infinitas de los sistemas 1-D.

VI.2- Nitruro de Boro hexagonal.

Otro ejemplo de sistema 2-D con estructura de planos paralelos muy alejados entre sí[126] es el nitruro de boro hexagonal (NBH). Nuevamente consideramos una monocapa como cristal. Al igual que el grafito el isoelectrónico NBH es de interés teórico y experimental, especialmente por las transiciones ópticas[127].

La red de Bravais es igual que para el grafito, pero con una celda elemental heteroatómica de un átomo de boro y uno de nitrógeno. Como para el boro no hay actualmente parámetros AM1, sólo tratamos el sistema con la función de onda MNDO. Para establecer una comparación con el grafito, también empleamos la aproximación de las n5n celdas vecinas que es suficiente para la estabilización de los resultados.

Las distancias B-N intra e inter-celda dan un valor R_{B-N}= 1.45 Å, algo superior a la longitud de unión R_{CC} del grafito,

que corresponde a un parámetro de red de 2.52 Å, y en mucho mejor acuerdo con el valor experimental[121] de 2,51 Å que el calculado en forma ab-initio[128] de 2.60 Å.

La Figura 23 muestra la estructura de bandas MNDO del NBH. Nuevamente encontramos bandas σ formadas por los orbitales s, p_x y p_y en el plano basal, y bandas π provenientes de los p_z fuera del plano. El ordenamiento de bandas en Γ para la zona de conducción sufre un cambio respecto del grafito. Si bien la banda virtual de más alta energía es de carácter σ^* en ambos sistemas, aquí en realidad se trata de dos bandas degeneradas por lo que la banda de simetría π^* es la 2º de conducción como en un espectro ab-initio[122]. El ancho de la banda π^* es la mitad de la correspondiente al grafito, sus valores mínimo y máximo también son alcanzados en los puntos Γ y P respectivamente.

Con respecto a la zona de valencia, las bandas presentan un ordenamiento en simetrías similar al grafito en Γ, no así en P donde la degeneración se produce entre las bandas σ 2º y 3º. El fondo y tope de las bandas de valencia corresponden a las simetrías $\sigma(s)$ y $\pi(p_z)$. Existe un traslapamiento $\sigma-\pi$ que es consistente con resultados ópticos[127] y que no se produce en otros cálculos previos[126]; nuestro valor MNDO es mayor en un 35% que el correspondiente al grafito indicando una interacción más fuerte entre OA en y fuera del plano cristalino. El ancho total de valencia 30.8 e.v. es menor en alrededor de 14 e.v. que el del grafito. Esta reducción se debe a una disminución del 25% de los anchos de las bandas σ y π con respecto al grafito. El hecho que el NBH tenga bandas más angostas también se observa en espectros de rayos X y es clara evidencia

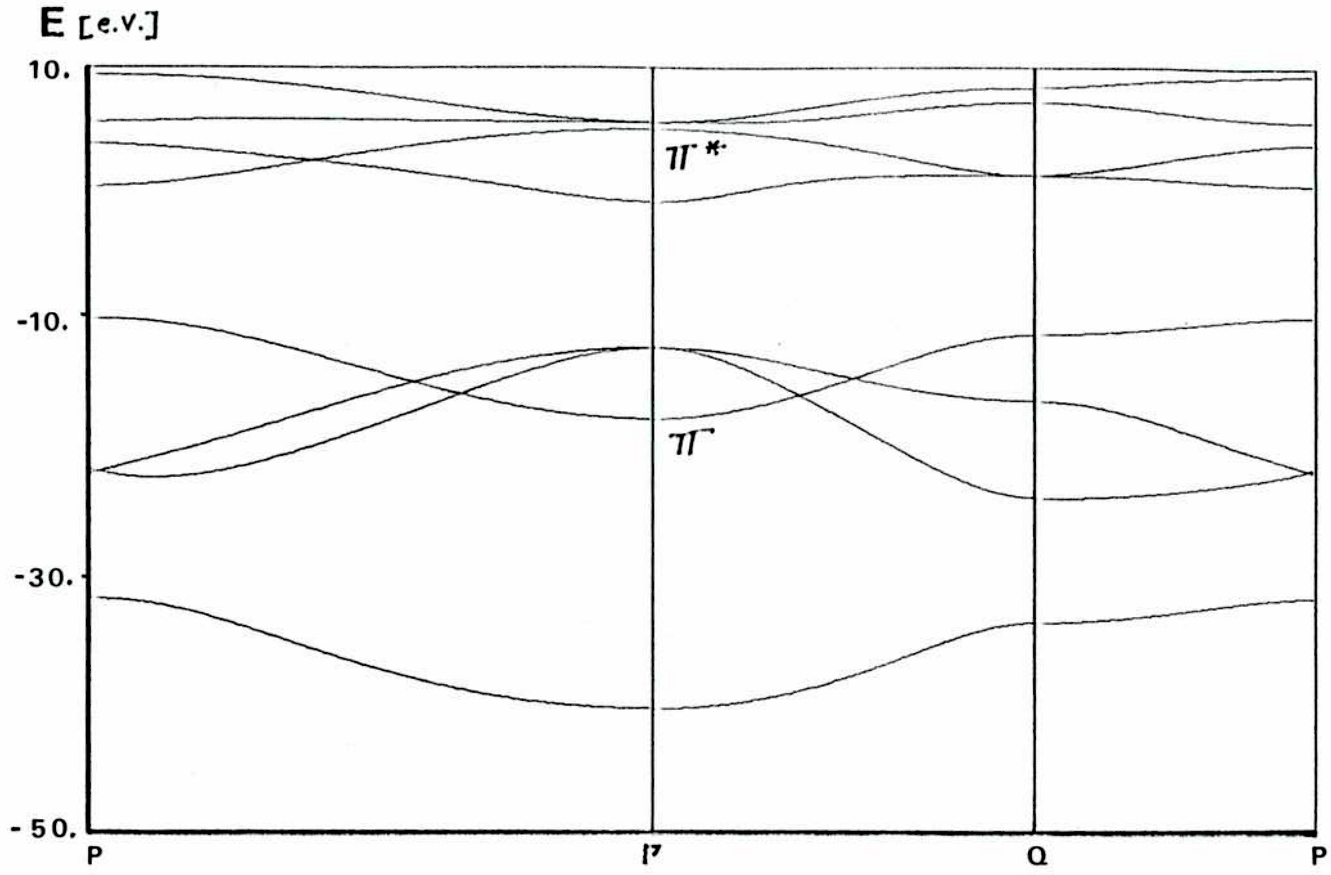


Fig. 23: Estructura de bandas MNDO del nitruro de boro hexagonal.

de que el compuesto binario tiene un carácter más iónico que el grafito. Cada banda conserva más su identidad atómica interactuando en menor medida los orbitales provenientes del boro y del nitrógeno.

En el grafito las contribuciones atómicas a las bandas de valencia y conducción en todo el espacio recíproco se reparten por igual para cada átomo de carbono. En cambio aquí debido a la diferente electronegatividad entre boro y nitrógeno, el mayor porcentaje de composición de la banda de valencia le corresponde al elemento más electronegativo (N), estando la zona de conducción formada principalmente por las contribuciones del boro que tiene una mayor facilidad de ceder electrones que el nitrógeno. En los tres puntos Γ, Q y P las contribuciones del nitrógeno a las bandas de valencia (y del boro a las de conducción) tienen un porcentaje prácticamente constante, variando del 64% al 68%. Para las bandas de valencia π y de conducción π^* las composiciones atómicas de nitrógeno y boro respectivamente sufren un gran crecimiento siendo del 58% en Γ, 87% en Q y llegando al 100% en P. O sea que en este punto los dos electrones que ocupan la banda de valencia π son aportados por el nitrógeno, y los dos lugares vacantes en conducción π^* los proveen los estados del boro. Es justamente en el punto P donde se produce la mayor diferencia con el grafito al estar las interacciones ligantes localizadas sobre el nitrógeno y las antiligantes sobre el boro, de modo que las bandas π y π^* no se tocan y determinan el carácter de aislante del NBH. La remoción de la degeneración se debe a que en la celda elemental ambos sitios están ocupados por átomos distintos y, por la diferencia de energía entre los OA aparece un gap de energía entre valencia y conducción que nuestro

cálculo MNDO reproduce con un valor de 10.3 e.v. Si lo comparamos con resultados ópticos[127] el error es del 70%, pero en sistemas iónicos una transición electrónica entre un estado de valencia y uno de conducción puede ser una transferencia de carga del anión al catión, lo que dificulta la interpretación del espectro de absorción óptica. De todas formas el resultado MNDO es mejor que el del gap ab-initio[128], que exagera la estimación experimental en un 120% ante la falta de energía correlación electrónica.

De la Figura 23 podemos inferir que el NBH no es apto para formar compuestos de intercalación, porque sus electrones de valencia están más ligados que en el grafito (por lo que existe mayor dificultad para removerlos), y la banda de conducción está por encima de la correspondiente al grafito (por lo que es más difícil de poblar).

La energía de unión por celda (energía de cohesión) MNDO es 13.1 e.v. coincidiendo con el valor medido[129] de 13.0 e.v. Otros cálculos teóricos como un ab-initio [128] la subestiman en 3.2 e.v.

El estudio de las poblaciones electrónicas da para las valencias V_B = 3.62 y V_N = 3.64 con sendas valencias libres F_B=0.14 y F_N= 0.12, que muestran las capacidades residuales de unión de ambos átomos, lo que favorecería la formación del cristal 3-D más que la estructura hexagonal, o bien demuestra un mayor carácter iónico de la segunda estructura. Las cargas activas para los dos átomos son similares y de un valor Q^{act}= 3.50, resultan más chicas que las de los carbonos del grafito, lo que se debe reflejar en una reducción de las multiplicidades de las uniones como veremos en seguida. Las mayores asimetrías en la distribución electrónica se producen entre las cargas totales y no compartidas de ambos átomos.

Las primeras son $K_B = 2.86$ y $K_N = 5.14$, existe entonces una transferencia de carga del boro al nitrógeno de 0.14 e^- acompañada de un momento dipolar $\mu = 0.90$ D. Parte del par solitario del nitrógeno (0.36 e^-) es aportada como carga activa, la que es engrosada también por la carga no compartida del boro que queda con una deficiencia de 0.64 e^- atómicos.

Los gráficos de la densidad electrónica vista perpendicularmente al plano basal (Figura 24), y de la intensidad de la banda π en k=o observada tangencialmente a la superficie (Figura 25), muestran una mayor concentración de líneas sobre el átomo más pesado. Esta asimetría del sistema parcialmente iónico, hace que sólo el eje de la unión B-N sea de simetría, no ya su eje bisector perpendicular como sí ocurría en el caso del grafito.

Los grados de ligadura entre los primeros átomos vecinos (boro-nitrógeno) son de 1.09; alrededor del 10% más débiles que los correspondientes entre carbonos del grafito. Esta reducción coincide con el porcentaje de disminución de las cargas activas antes mencionadas. De las componentes σ y π de la unión, es la última la que sufre el mayor decremento. Los segundos vecinos corresponden a átomos similares, los grados de ligadura entre ellos son muy pequeños $B^{o1}_{BB} = 0.02$ y $B^{o1}_{NN} = 0.03$. A partir de los terceros vecinos las magnitudes de las uniones caen rápidamente a cero. A diferencia de lo que ocurre en el grafito, y tal como acontece en elcaso del Polinitrilo de estructura regular tratado en el Capítulo V, aquí no se manifiesta el efecto de los picos de densidad de carga entre átomos equivalentes en el sentido traslacional. Esto lo podemos atribuir al mayor carácter iónico que gobierna las uniones en el cristal 2-D de NBH, que reduce el grado de conjugación de las ligaduras.

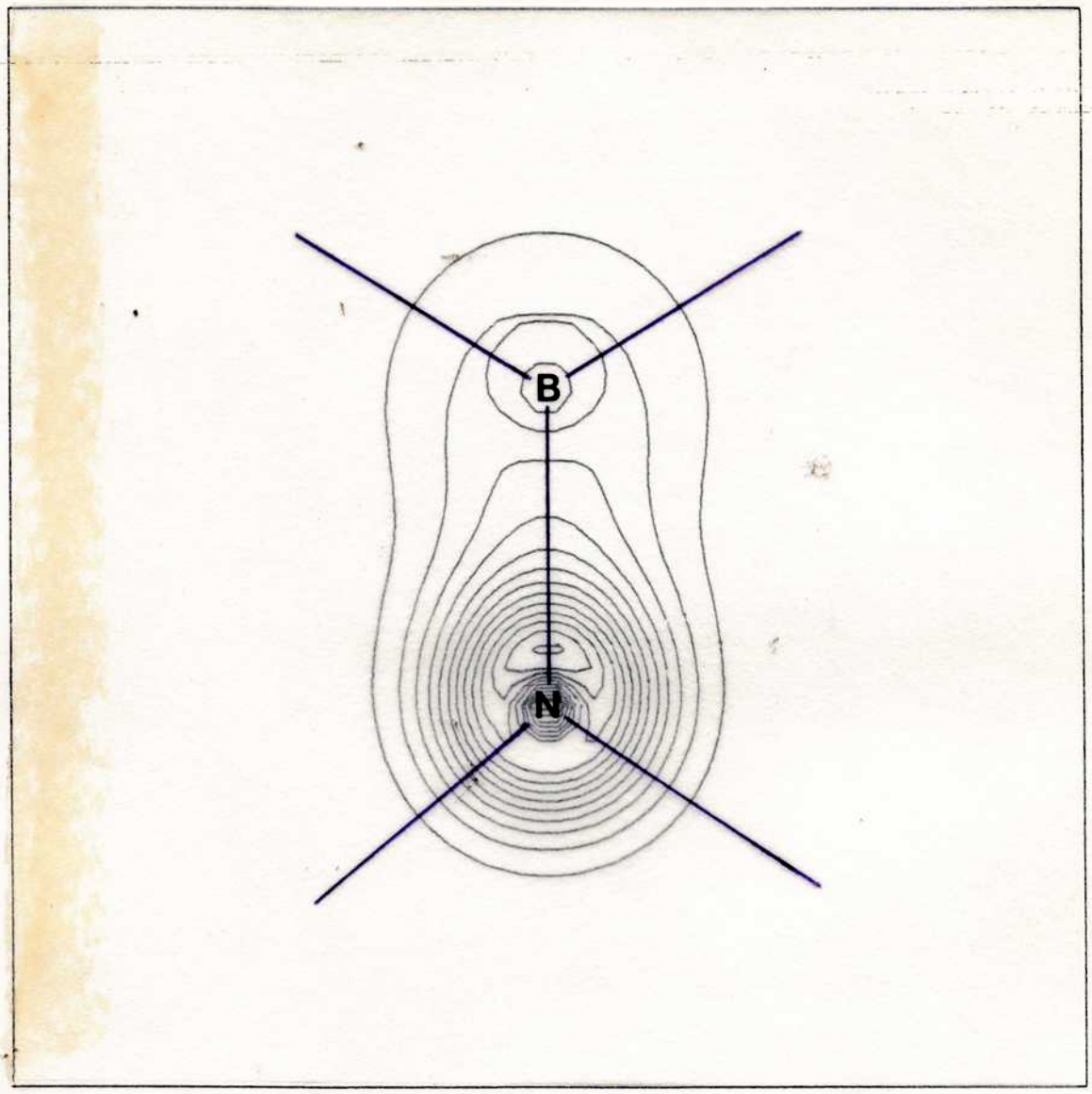


Fig. 24: Densidad electrónica MNDO de la celda de nitruro de boro hexagonal.

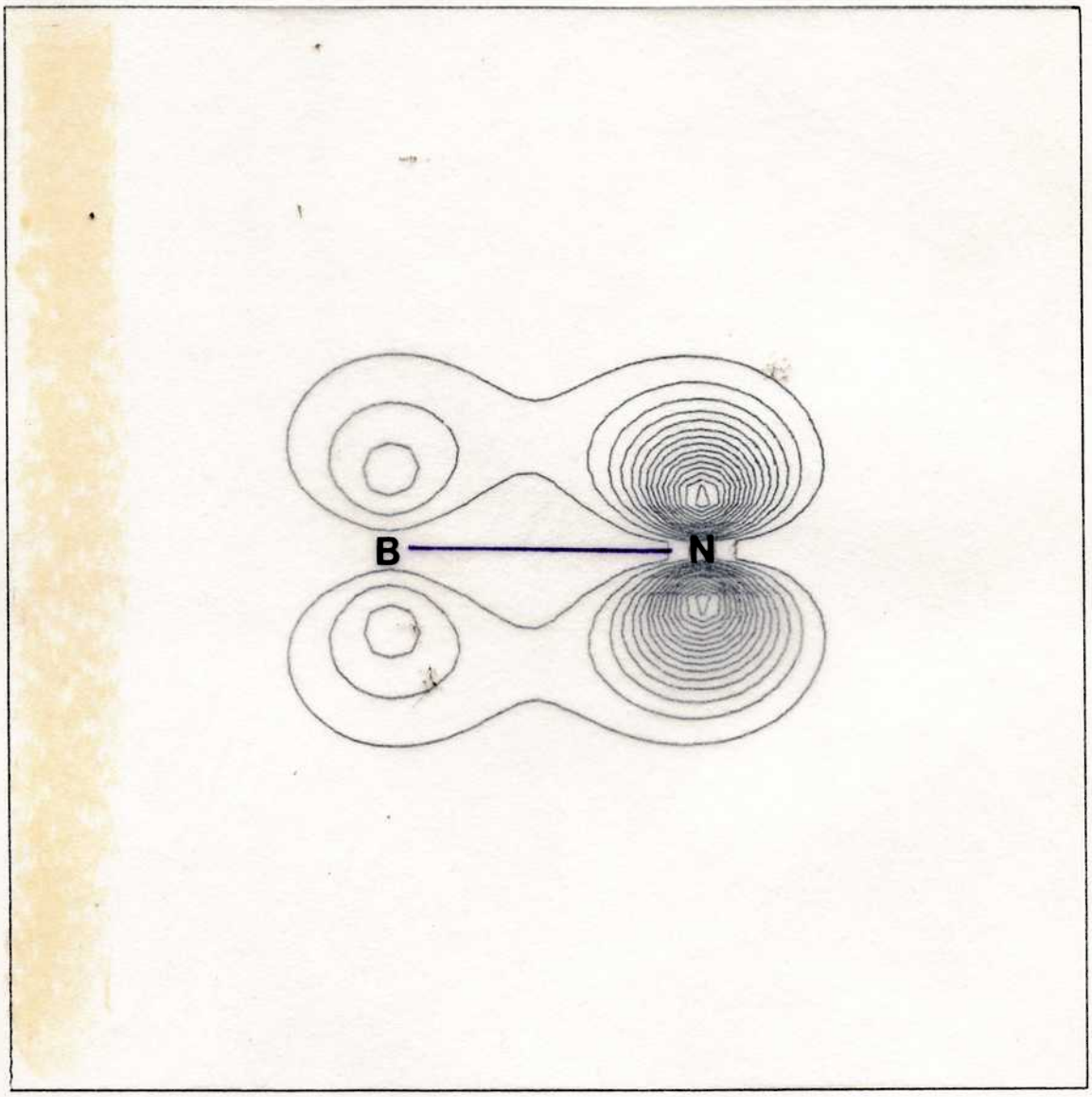


Fig.25: Intensidad MNDO del orbital π del nitruro de boro hexagona

VI.3- Nitruro de Boro cúbico.

El nitruro de boro cúbico (NBC) tiene una estructura de periodicidad tridimensional del tipo centrada en las caras. La celda elemental es binaria con un átomo de boro y uno de nitrógeno. La geometría MNDO da un valor de 3.68 Å para el parámetro de red con un error relativo al valor experimental[130] menor del 2%. Respecto del NBH las distancias de unión B-N intra e inter-celdas se estiran en 0.15 Å, siendo sus valores para el cristal cúbico de 1.60 Å.

La primera Zona de Brillouin para la red cúbica está en la Figura 26, la estructura de bandas MNDO la graficamos en la Figura 27. En el espectro de valencia la banda más profunda proviene principalmente de los OA de simetría esférica, y en el punto Γ toma su valor mínimo adquiriendo un carácter puramente σ(s). Esta banda es más profunda y más ancha que la correspondiente al NBH. Las restantes tres bandas de valencia provienen esencialmente de las interacciones entre las componentes de los OA del tipo p, en Γ se tornan degeneradas y sus composiciones son en su totalidad de simetría π. En el camino LΓX las dos bandas de valencia más altas compuestas por la mezcla de los orbitales p_x,p_y y p_z están degeneradas como consecuencia de la periodicidad tridimensional. A lo largo de las líneas XK y KΓ la degeneración desaparece.

El ancho total de valencia MNDO es 35.6 e.v., aunque exagerado por la aproximación core, el crecimiento del ancho respecto del cristal bidimensional de alrededor de 5 e.v. es cuantitativamente correcto.

En la zona de conducción ocurre la misma situación en cuanto a la degeneración en los caminos LΓX y XKΓ. La primera banda virtual de carácter σ^*(s) en Γ al igual que en el caso hexa-

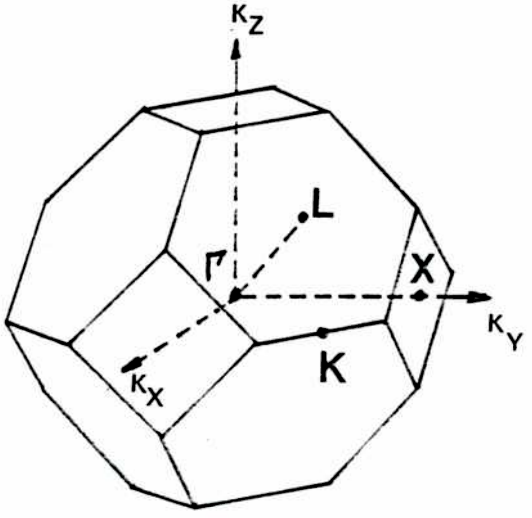


Fig.26: Primera zona de Brillouin de la red cúbica central en las caras.

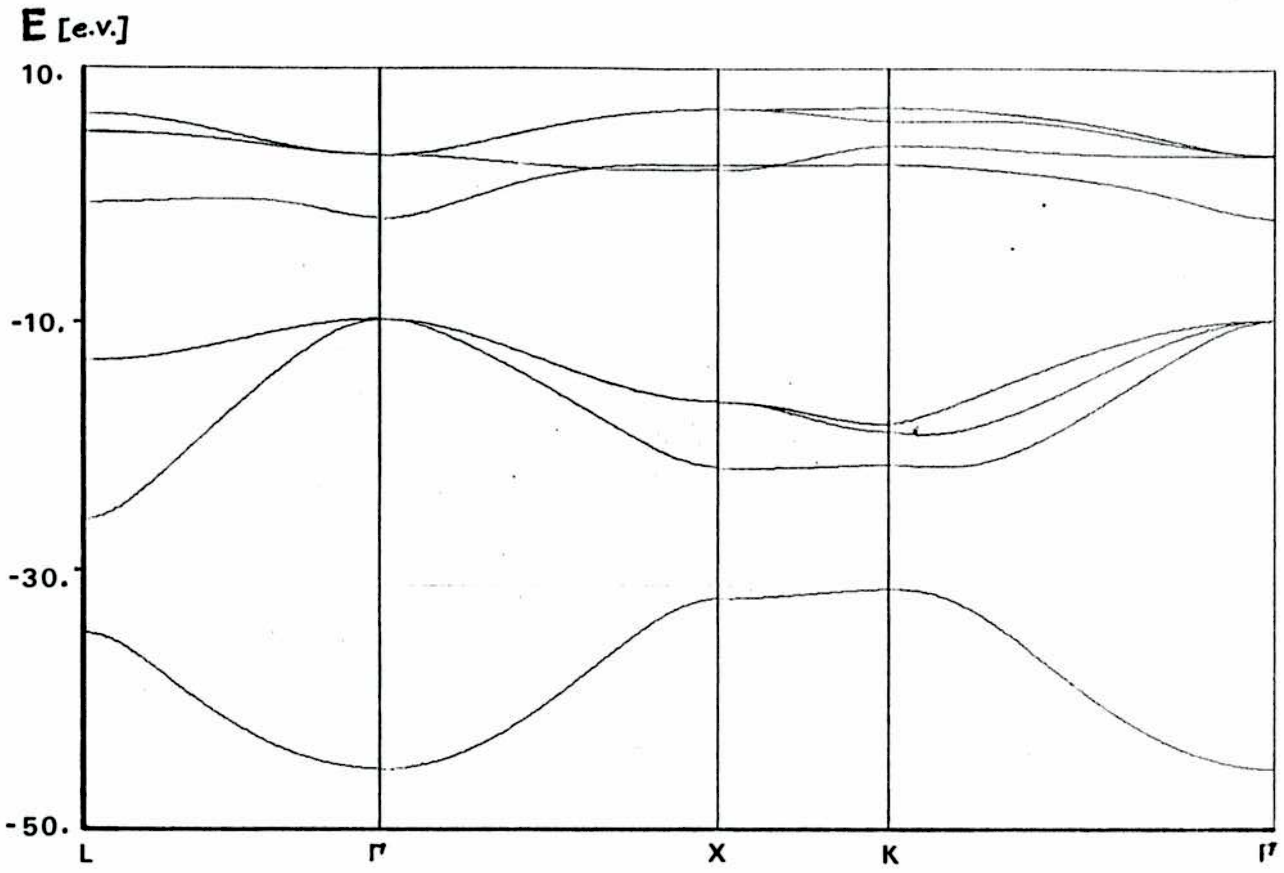


Fig.27: Estructura de bandas MNDO del nitruro de boro cúbico.

gonal 2-D, tiene forma muy parecida a su correspondiente ligante pero es mucho más angosta. El ancho total de conducción (8.7 e.v.) es similar al del NBH, pero toda la zona de conducción se ubica más profundamente en la escala energética para el cristal cúbico.

El máximo MNDO de la banda de valencia es de -9.7 e.v. y se ubica en Γ al igual que en cálculos previos, pero de éstos lo que no queda claramente determinado es la ubicación del mínimo de la banda de conducción, porque algunos tratamientos ab-initio[131] lo encuentran en el camino ΓX, y otros[128] sobre el punto X. Nosotros lo encontramos ubicado en el punto Γ. La transición más baja directa interbanda MNDO resulta de una energía 7.9 e.v. valor que ajusta muy bien con datos experimentales cayendo dentro del rango del espectro de absorción óptica[132] 6.4-8.0 e.v. No ocurre lo mismo con el gap ab-initio de 11.3 e.v., sobreestimado por la falta de correlación electrónica.

Las contribuciones a las bandas de valencia y conducción tienen, como en el caso hexagonal, mayor porcentaje de nitrógeno y de boro respectivamente. Estas composiciones oscilan aquí entre el 60% y 65% para los puntos L,K y X, y alcanzan el valor máximo en Γ donde el 75% de la contribución total a las bandas de valencia le corresponde al elemento más electronegativo. En el origen del espacio recíproco de los ocho electrones de valencia prácticamente seis son aportados por el nitrógeno, y la misma cantidad de estados vacantes de conducción se deben a los orbitales del boro. Recordando que en el cristal NBH la composición de la última banda de valencia y la primera de conducción en el punto P era del 100% para el nitrógeno y boro respectivamente, podemos inferir que el cristal NBC tiene un carácter menos iónico porque donde se produce el gap las

contribuciones atómicas a cada zona no son puras sino del orden del 80%. Parte del boro contribuye a la banda de valencia, y parte del nitrógeno a la de conducción.

La función de onda MNDO da al cristal cúbico algo menos estable que al hexagonal, porque la energía de unión por celda para el primero es 0.6 e.v. menor que para el segundo, consistentemente con el estiramiento de las longitudes de unión B-N. El error respecto de la energía de cohesión experimental[129] es menor al 4%; resultados ab-initio de base STO-3G se alejan en un 25%, y cálculos con bases extendidas[131] subestiman dicha energía en alrededor del 35%. Esto demuestra lo incorrecto que resulta el empleo de bases grandes sin la introducción simultánea de energía de correlación.

Del estudio de las poblaciones atómicas queda reflejado un pequeño pasaje de carga del boro al nitrógeno de apenas 0.02 e^-, que reafirma lo apreciado del espectro de energías de que el cristal cúbico es menos iónico que el hexagonal. Paralelamente hay una disminución del momento dipolar del 85%. La carga inactiva Q_B es similar en ambas estructuras, pero el nitrógeno duplica la cantidad de electrones (0.69) que requiere de su par solitario para compartirlos en las uniones. Ambas cargas activas Q_B^{act} = 3.58 y Q_N^{act}=3.71 son mayores al no tratarse simplemente de un plano basal. Este crecimiento de carga disponible no indica necesariamente que habrá un refuerzo de cada ligadura B_{BN}, como podría pensarse a priori, pues en el NBC cada átomo tiene más vecinos con los cuales unirse dada la tercera dirección de periodicidad. Consistentemente con la menor energía de cohesión respecto de la estructura bidimensional, los grados de ligadura intra-celda e inter-celda primeros vecinos B-N son de 0.84 e^-, lo que representa una reducción del 20% para la po-

blación de cada unión. A medida que aumentan las distancias de unión, crecen los porcentajes de disminución, por ejemplo los segundos átomos vecinos son del mismo tipo y sufren una debilitación de sus ligaduras del 50% y 30% para las uniones entre boros y entre nitrógenos respectivamente. Más allá de los terceros átomos vecinos a distancias > 3 Å, los grados de ligadura tienden a cero.

VI.4- Diamante.

Como ejemplo de cristal 3-D cúbico centrado en las caras, covalente no polar tratamos al diamante con las funciones periódicas MNDO y AM1. La celda elemental es homonuclear formada por dos átomos de carbono. Al igual que el caso anterior la cantidad de átomos incluidos en la muestra directa es de 110. Esta cantidad asegura la invariancia de los resultados ante el agregado de más celdas interactuantes. La superficie de potencial AM1 mejora nuevamente la MNDO porque los parámetros de red dan respectivos valores 3.56 Å y 3.63 Å; coincidiendo para el primer caso con el resultado experimental[133] de 3.57 Å. El modelo AM1 da una red algo más compacta que el MNDO, con una distancia de unión R_{CC} = 1.54 Å.

La estructura de bandas AM1 la podemos observar en la Figura 28, la que muestra la mayor profundidad de las curvas respecto de las del grafito. Para las cuatro bandas de valencia encontramos un ancho total directo en Γ sobreestimado al estar la banda σ(2s) admitiendo estados más ligados. De todas formas la más adecuada parametrización del tratamiento AM1 reduce el ancho MNDO en un 10%, porcentaje que coincide con el de reducción en el caso del grafito. El tope de valencia en el origen Γ es más profundo en 2.8 e.v. que en el grafito, porque por la estructura 3-D en el diamante no existe una banda de carácter puramente π con energía dis-

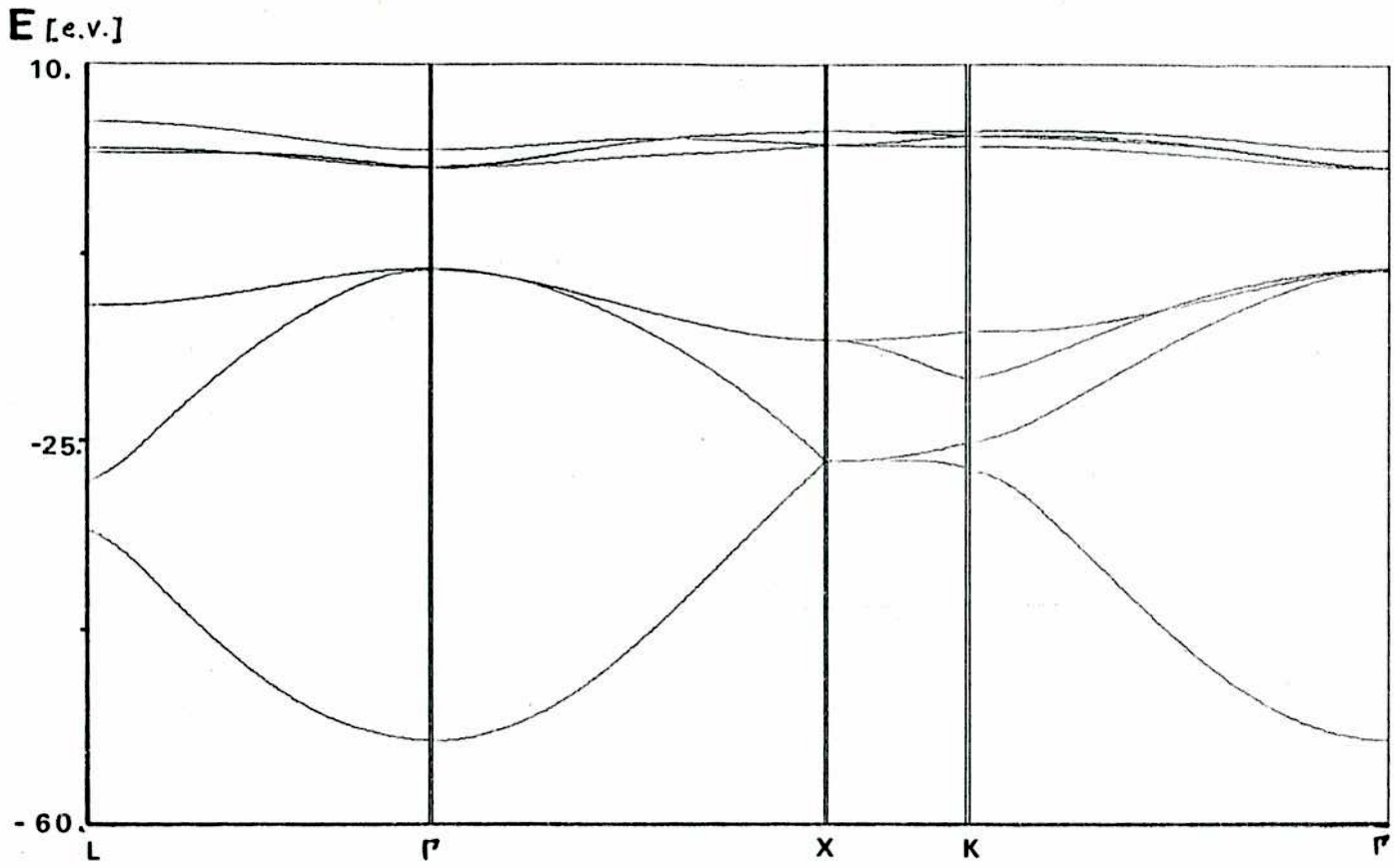


Fig.28: Estructura de bandas AM1 del diamante.

tinta de las simetrías σ, y por lo tanto las tres bandas más altas (provenientes de las interacciones entre orbitales del tipo p), se tornan degeneradas mostrando el efecto de la conformación cúbica. Para las zonas de conducción los valores de sus anchos MNDO y AM1 coinciden en un valor de 4.4 e.v., alrededor del 60% más angostas que las del grafito como consecuencia de la pérdida de una clara simetría π. Esto trae aparejado también un gap de energía entre las bandas de valencia y conducción, que le da al diamante el carácter de buen aislante en acuerdo con la experiencia.

La única transición bien establecida en 5.4 e.v.[134] parece estar asociada con un gap indirecto. Resultados obtenidos de diversos métodos del tipo CNDO/2 y cálculos no autoconsistentes[135] ubican al nivel más bajo de la banda de conducción en el origen del espacio recíproco. Nosotros encontramos con ambas funciones de onda ensayadas el mínimo de conducción también en el punto Γ. Como el máximo de la banda de valencia lo hallamos en el mismo valor de $\vec{k}$, obtenemos como la transición electrónica más baja, la interbanda directa, con respectivas magnitudes MNDO y AM1 de 9.6 e.v. y 9.2.e.v. Mientras que cálculos ab-initio dan un valor exagerado de 15 e.v.[136], el valor experimental [137] está en el rango 7.3 -7.4 e.v.

Cálculos[138] efectuados con bases extendidas (funciones 3s y 3p para los carbonos) reflejan que estos orbitales aportan grandes contribuciones a la banda de conducción, tal que su mínimo cae a lo largo de la línea de simetría ΓX consistentemente con la transición óptica[134]. Por lo tanto en el diamante tanto a nivel semi-empírico como ab-initio, el empleo de una base mínima, si bien puede dar una adecuada descripción de las bandas de valencia, no tiene suficiente flexibilidad para reproducir satisfactoriamente

el espacio virtual de las bandas de conducción.

El carácter covalente del diamante surge del hecho de que las composiciones atómicas de las bandas se reparten por igual para cada carbono de la celda elemental. En Γ la primera banda de valencia proviene totalmente de la interacción de los orbitales de simetría s, y las restantes tres bandas ocupadas se forman a partir de los funciones del tipo p. La zona de valencia tiene estados ocupados y la de conducción estados vacantes aportados en un 25% por los orbitales s y en un 75% por los tres orbitales p de cada átomo.

Las energías de unión por átomo de carbono resultan 7.2 e.v. (MNDO) y 7.1 e.v. (AM1), o sea que el diamante es alrededor de 6 Kcal/mol menos estable que el grafito, en acuerdo con la experiencia. Estos resultados no pueden reproducirse con métodos ab-initio[128] que no sólo subestiman la energía de cohesión 5.7 e.v. respecto del valor experimental[139] de 7.4 e.v., sino que consideran al diamante más estable que el grafito en 15 Kcal/mol.

El análisis GSPA, al pasar del grafito al diamante, muestra una reducción en las valencias V_c de los carbonos a valores de 3.96, que de todas formas están saturadas como indican sus valencias libres F_c, ligeramente negativas. En la estructura cúbica del diamante, ante la mayor isotropía conformacional, la mayor cantidad de ligaduras que deben formarse obliga a un mayor requerimiento del aporte de carga activa de cada carbono que asciende a 3.97 e^-. Esto exige a los átomos ceder más carga de la propia o no compartida, lo que los deja con apenas 0.03 e^- de carácter puramente atómico (la mitad que en el caso de grafito). Cualitativamente de lo visto en el punto anterior, VI.3, ocurre lo mismo con las variaciones de las cargas atómicas, al pasar del nitruro de boro hexagonal

al cúbico.

En el diamante las uniones entre los primeros átomos vecinos que no son equivalentes en el sentido traslacional, son más débiles que en el grafito (que es más estable). El grado de ligadura B_{cc} = 0.95 resulta alrededor del 25% menor, no obstante encontrarse a una distancia sólo 10% mayor que los carbonos más cercanos del grafito. Para los segundos átomos vecinos (que son equivalentes ante traslaciones en la red cúbica), la reducción de los grados de ligadura es del 30%, siendo la separación inter-atómica apenas 3% mayor que en el plano basal hexagonal. La debilitación de cada unión no sólo depende de la mayor separación entre átomos ligados, sino además de la isotropía del cristal ante un número más grande de átomos vecinos ubicados a igual distancia, que polarizan la nube electrónica en forma más simétrica. Los terceros vecinos, (nuevamente inequivalentes traslacionalmente), o de mayor orden no están cuánticamente unidos pues sus grados de ligadura decaen a cero.

VI.5- Relación entre propiedades colectivas Grafito-Diamante.

Resulta interesante relacionar los resultados obtenidos para explicar las propiedades diferentes del grafito y el diamante, sobre todo porque ambos materiales están formados por el mismo elemento: el carbono.

La conductividad eléctrica es un fenómeno de transporte que se manifiesta como muy pobre en el diamante; esto resulta evidente de la estructura de bandas que tiene una dependencia fuerte de la conformación geométrica del sistema, y del análisis GSPA. La estructura plana del grafito admite la formación de nubes de electrones π que, por su mayor delocalización que los σ, presentan una mo-

vilidad que favorece la conducción por mecanismos de intercalacíón de compuestos donores o aceptores. La estructura tridimensional del diamante mezcla los electrones π con los σ, impidiendo su discriminación al hacerse parecidas sus energías; esto deprime el espacio de valencia y eleva el de conducción originándose un gap importante entre ellos, que le da al cristal un carácter de buen aislante.

Por otra parte la menor estabilidad del diamante, determinada por un valor más bajo de la energía de unión de cada átomo al cristal, también la podemos inferir de magnitudes poblacionales. Las valencias y valencias libres con que actúan los carbonos en ambos sistemas, indican una cohesión menor de la materia para el ordenamiento cúbico del diamante, que para el hexagonal del grafito.

La poca deformación que admite el diamante se manifiesta en una gran dureza,muy superior a la del grafito. Esto podemos explicarlo como efecto del factor geométrico que depende de la distribución electrónica. Las optimizaciones de las estructuras hexagonal y cúbica dan, para la segunda, una red más compacta. Esto significa que la densidad de átomos es mayor para el diamante al tener cada carbono mayor cantidad de átomos vecinos.

CAPITULO VII

ESTUDIO DE LA ADSORCION EN SUPERFICIE

Los sólidos cristalinos son en realidad sistemas de periodicidad estrictamente tridimensional, pero en ciertos casos como hemos visto en las aplicaciones del Capítulo V y parte del VI, los podemos tratar como cadenas infinitas o mallas 2-D. La distribución electrónica en el seno del cristal evidentemente debe diferir de aquélla en su superficie, donde desaparece la tercera dirección de simetría traslacional y se manifiestan efectos de borde.

La estructura electrónica de una superficie es de gran interés físicoquímico porque controla la manera en que átomos y moléculas son adsorbidos y se comportan en reacciones heterogéneas. Muchas propiedades electrónicas de los materiales, al estar involucradas en la emisión de electrones y en reacciones electroquímicas, también dependen de los efectos de superficie[1].

Como no existen métodos teóricos computacionalmente viables de suficiente exactitud para calcular la función de onda de superficies sólidas, podemos hacer la aproximación de emplear los cálculos de las estructuras de bandas de sistemas bidimensionales para el estudio de esas superficies. Esto es correcto para materiales dominados por interacciones en un mismo plano como el caso del grafito. La generación de dichas superficies permite introducirnos en la investigación de fenómenos tales como el de adsorción atómica y molecular. El problema de la interacción de dos fases (gas-sólido) es del mayor interés actual, porque importantes efectos como la catálisis heterogénea y la oxidación (corrosión) dependen de los efectos de superficie. En particular la quimisorción y las interacciones entre átomos y moléculas están influenciadas por la presencia de un sustrato. Una visión rápida de cualquier dato experimental sobre

la adsorción indica las dificultades involucradas en desarrollar un detallado estudio de tales procesos. Por ejemplo la conformación de equilibrio es fundamental porque una especie simple de adsorbato sobre una determinada superficie cristalina puede exhibir múltiples energías de unión [140]. Esto obliga indefectiblemente a optimizar la geometría del súpersistema adsorbato-adsorbente. Como los métodos ab-initio se toman impracticables, quedan las técnicas semi-empíricas más refinadas como únicos tratamientos teóricos posibles en el marco de la metodología de Hartree-Fock.

En este Capítulo abordamos el estudio de la adsorción atómica sobre un sustrato de grafito, generada por las funciones de onda MNDO y AM1, dando por primera vez el detalle electrónico de la distribución de carga del súpersistema.

VII.1- Adsorción de Carbono en grafito.

Como primer ejemplo de adsorción de una fase regular de átomos sobre una superficie, tratamos la interacción de carbono como adsorbato (ADO) con una monocapa de grafito como adsorbente (ADE). El súpersistema asociado tiene periodicidad 2-D con una celda elemental con tres átomos, los dos de carbono de la superficie y el de carbono que es adsorbido; lo que da una relación para la adsorción de 1:2 (un átomo adsorbido por cada dos de la superficie). El ADO también forma una red bidimensional paralela a la del grafito. Ya que uno de los objetivos consiste en hallar los sitios de mayor actividad sobre el adsorbente, optimizamos libremente la posición relativa del átomo de carbono respecto de la superficie de grafito, para no imponer restricciones a priori sobre la ubicación del adsorbato en la celda elemental.

En la Figura 29a observamos la red directa del grafito (hexágonos) en el plano (X-Y) donde, luego de la optimización de geometría, se posicionan los átomos adsorbidos (círculos). Para ambos tratamientos MNDO y AM1 la adsorción se produce sobre el punto medio de la unión C-C de la superficie, y a una distancia perpendicular al plano basal de 1.44 Å, lo que corresponde a una distancia entre el ADO y cada átomo del ADF de 1.61 Å.

Si bien la adsorción es endotérmica para ambos métodos, este carácter es mucho más marcado para la función MNDO que para la AM1 porque las energías de estabilización del súpersistema son respectivamente de 10.5 Kcal/mol y 9.0 Kcal/mol.

La adsorción de carbono implica el aporte de cuatro electrones de valencia adicionales en cada celda, generando dos nuevas bandas que producen diferencias cualitativas respecto del grafito y que son reflejadas en las estructuras de energías cristalinas MNDO y AM1. Esta última está graficada en la Figura 30, con los puntos de simetría indicados en la Figura 29b). Al producirse la adsorción sobre el punto medio de las uniones C-C del sustrato, desaparece la identificación clara entre bandas de simetría puramente σ y π. Cada banda adquiere distintos porcentajes de contribuciones de los OA en y fuera de los planos periódicos, de acuerdo son su ubicación en la primera Zona de Brillouin. En el origen Γ sólo dos bandas, las ahora 4º y 5º de valencia, conservan el 100% de contribución de la superficie ADF y forman las $\sigma(p_x)$ y $\sigma(p_y)$ cuya degeneración es evitada por la ubicación tomada por el ADO en la celda. La banda más profunda sigue siendo esencialmente $\sigma(s)$ con tan sólo el 4% de contribución atómica p_z del carbono adsorbido. Las restantes tres bandas de valencia están compuestas en algo más

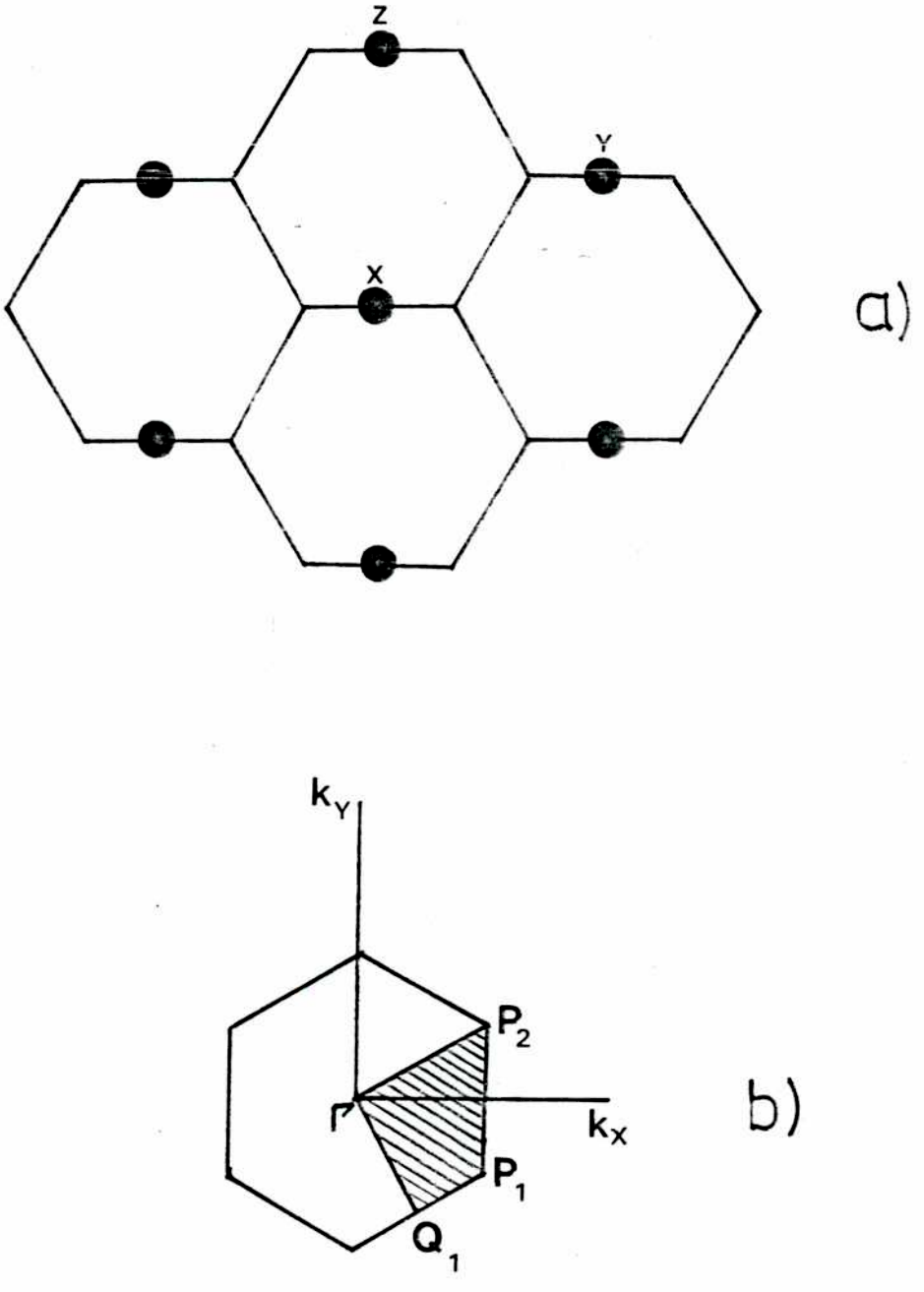


Fig.29: Sitios de la adsorción atómica (●) sobre la red de grafito a). Puntos de simetría en el espacio recíproco para la adsorción atómica b).

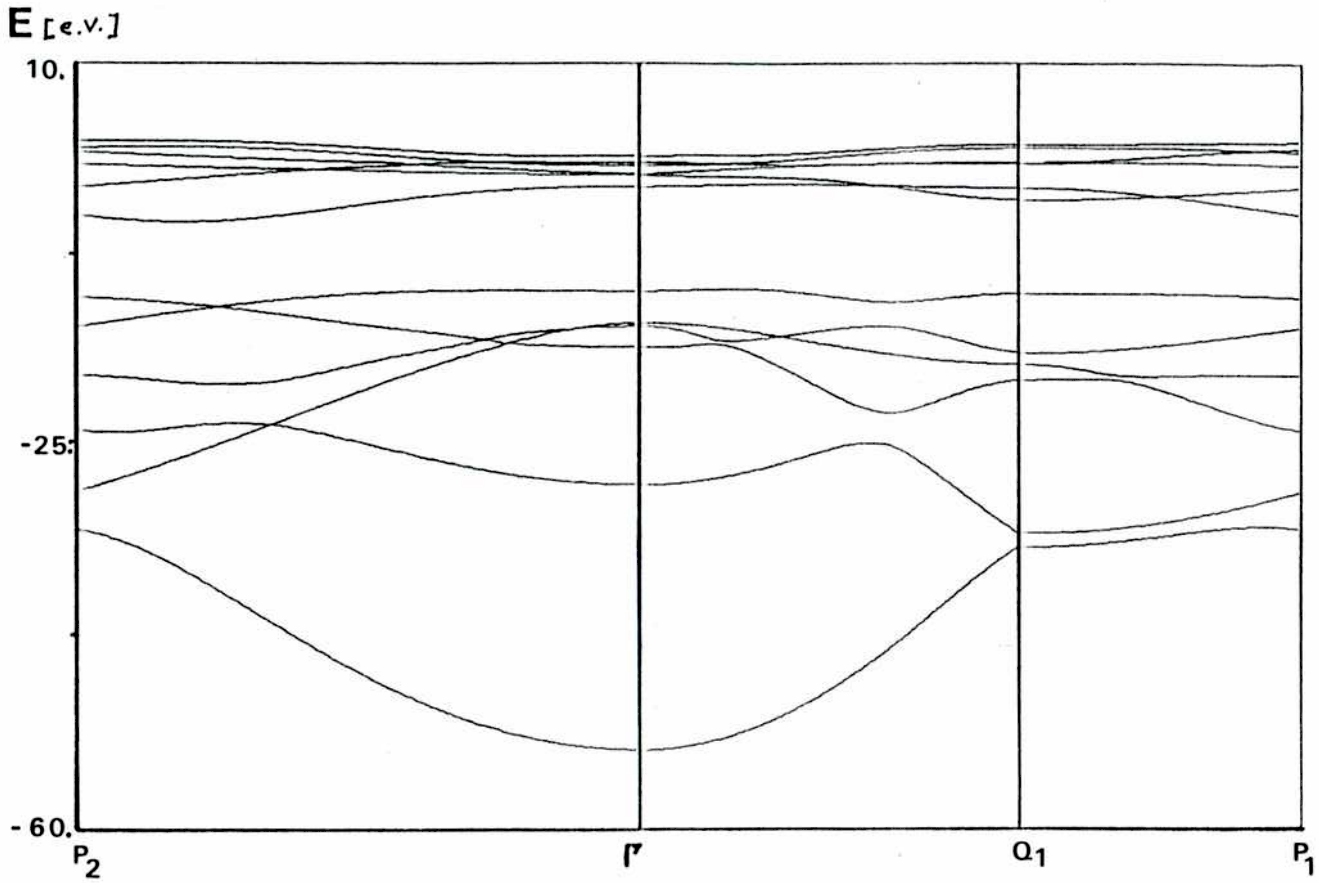


Fig. 30: Estructura de bandas AM1 del súper-sistema grafito + C.

de la mitad por orbitales del adsorbato; de ellas dos son principalmente del tipo σ y una de simetría primordialmente π, e involucran interacciones entre los carbonos del ADE y las adsorbato-adsorbente. Una de estas bandas de simetría σ cae entre la más profunda y la π, evitando la degeneración que en el punto P se producía en el grafito. La otra banda σ está en el espectro energético por encima de las $\sigma(p_x)$ y $\sigma(p_y)$ del grafito, transformándose en la más alta de valencia.

A la zona completa de valencia contribuyen en promedio un 67% los OA del sustrato y un 33% los correspondientes al adsorbato, al ser una relación 1:2 de adsorción y entre elementos similares. El átomo de carbono adsorbido produce en ambos niveles MNDO y AM1 una depresión de toda la zona de valencia, ubicándose la banda más alta a más de 5 e.v. a mayor profundidad que en el grafito. Paralelamente la banda inferior provee estados más ligados que provocan un ensanchamiento total mayor en 3.5 e.v. y 2.7 e.v. para ambas funciones de onda del supersistema, respecto del grafito libre. Nuevamente el tratamiento AM1 reduce en más del 10% el ancho de valencia MNDO.

Por otra parte con la adsorción la zona de conducción se angosta en alrededor del 30% concentrándose más los estados vacantes al desaparecer la banda de simetría puramente π^*. La banda superior es σ^* para la descripción MNDO, mientras que para la AM1 contiene más porcentaje del tipo π^*, conservando estas mismas características manifiestas en la monocapa de grafito. La mayor densidad de bandas de conducción ocurre también en el origen del espacio recíproco. Aquí la banda más baja corresponde al tipo σ^* con

70% y 85% de contribución del ADC, según sea la descripción MNDO o AM1. Por la relación de fases 1:2 no existe contacto (como ocurre en el grafito), ni traslapamiento entre zonas de valencia y conducción. El angostamiento en la conducción junto con la mayor profundización de las bandas de valencia, le dan un carácter de aislante al súpersistema adsorbato-adsorbente con un gap 6.8 e.v. (MNDO) y 6.5 e.v. (AM1).

Del análisis de la población electrónica en el proceso de adsorción, observamos la formación de uniones químicas entre ADC y ADE a expensas del debilitamiento de las uniones entre átomos del sustrato. Los grados de ligadura MNDO y AM1 resultantes sufren una pérdida casi total del carácter π y son de un valor 0.97, viéndose reducidas en más del 20% respecto de los correspondientes al grafito libre. Otra consecuencia de la adsorción a nivel de la distribución de carga es: la inexistencia del refuerzo de la densidad electrónica en las uniones entre átomos de la superficie no equivalentes traslacionalmente, porque a partir de los segundos vecinos los grados de ligaduras son monótonamente decrecientes y pequeños. Esto lo atribuimos a la ubicación particular del ADC sobre la celda del grafito.

La interacción adsorbato-adsorbente en la celda elemental es de una magnitud comparable a la existente entre átomos del plano adsorbente porque da un grado de ligadura 0.93. Entre átomos adsorbidos en una celda y átomos de la superficie en otra (interacciones entre segundos vecinos), se producen ligaduras de multiplicidad 0.02. Si bien son pequeñas, son de un orden de magnitud mayores que las de las uniones entre carbonos segundos vecinos, pero del grafito adsorbente.

Existe además una tercera y débil interacción que se establece entre átomos ADC en distintas celdas contiguas, con un grado de ligadura 0.05; todo esto implica una transferencia de carga del adsorbato a la superficie de 0.24 electrones, acompañada de un momento dipolar de magnitud μ = 0.15 D(MNDO) y 0.11 D (AM1). Las cargas atómicas activas en el sustrato conservan los mismos valores que en el grafito libre, y el exceso de electrones sobre cada carbono pasa a incrementar equitativamente sus cargas propias. Los átomos de la superficie actúan con valencias respectivas MNDO y AM1 de 3.96 y 3.92 y con pequeñas valencias libres. Pero, mientras para la primera función de onda aún queda capacidad residual de unión, para la segunda existe una ligera saturación. El comportamiento del átomo adsorbido es completamente diferente al transferir electrones al sustrato. Su carga activa Q_C^{act} es de un valor algo mayor que dos y actúa con valencias atípicas para el carbono de valores 1.86 (MNDO) y 1.83 (AM1). Muestra valencias libres respectivas de -0.32 y -0.39 que, aunque pueden ser exageradas por el uso de bases de valencia, son evidencia cualitativa de que la adsorción no está favorecida tampoco poblacionalmente. Esto está de acuerdo con los resultados energéticos de estabilidad vistos, que manifiestan el carácter endotérmico del proceso.

Las Figuras 31 y 32 muestran las densidades electrónicas de la celda elemental del súpersistema, observadas perpendicularmente al eje de unión ADO-ADE; ambos gráficos complementarios corresponden a vistas de dos planos ortogonales entre sí. El primero incluye la visión de los dos carbonos de la celda de la superficie (círculos superiores) más el átomo adsorbido (círculo inferior); y el segundo es una proyección centrada sobre el átomo adsorbido (que

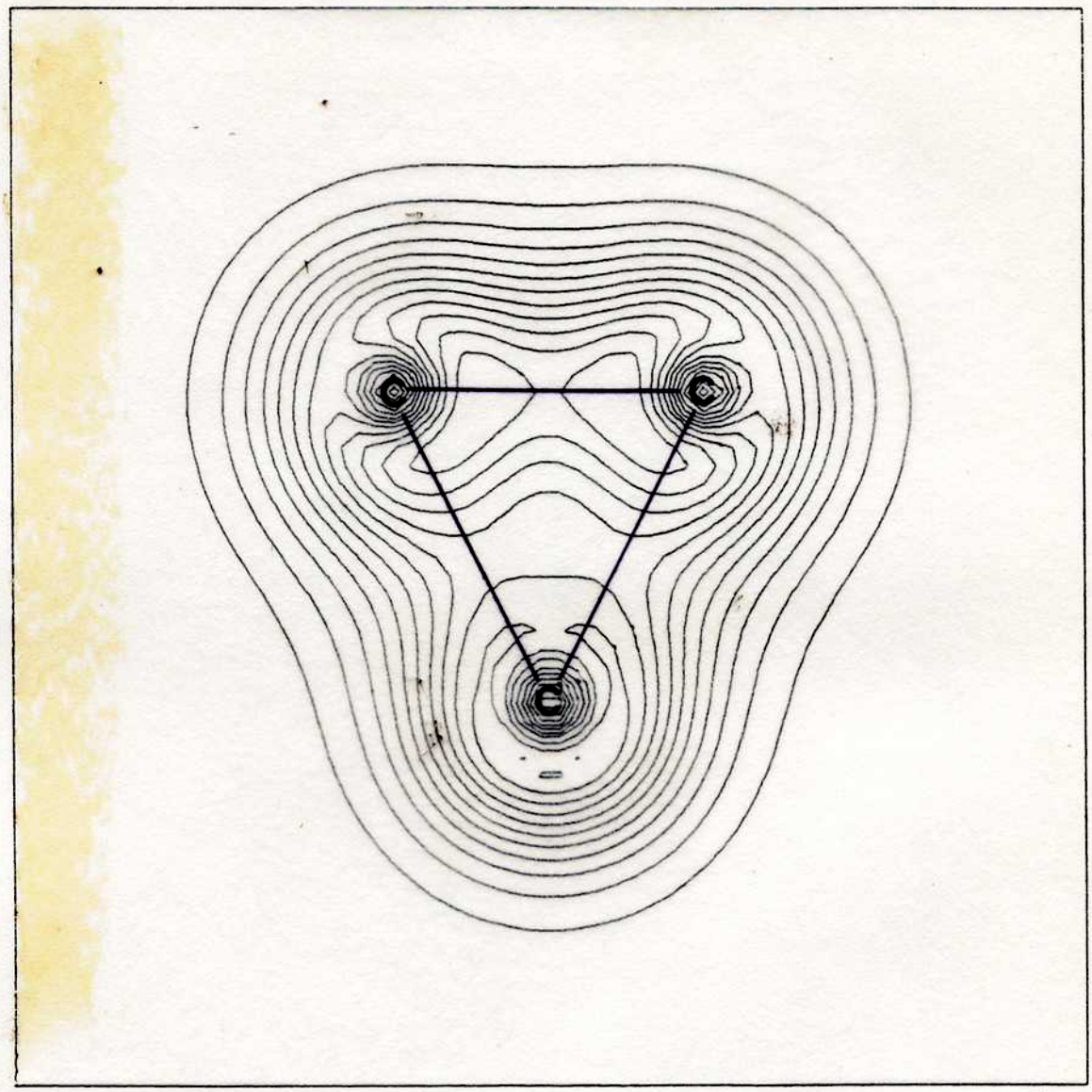


Fig. 31: Densidad electrónica AM1 de la celda de grafito +C, vista perpendicularmente al plano adsorbente-adsorbato.

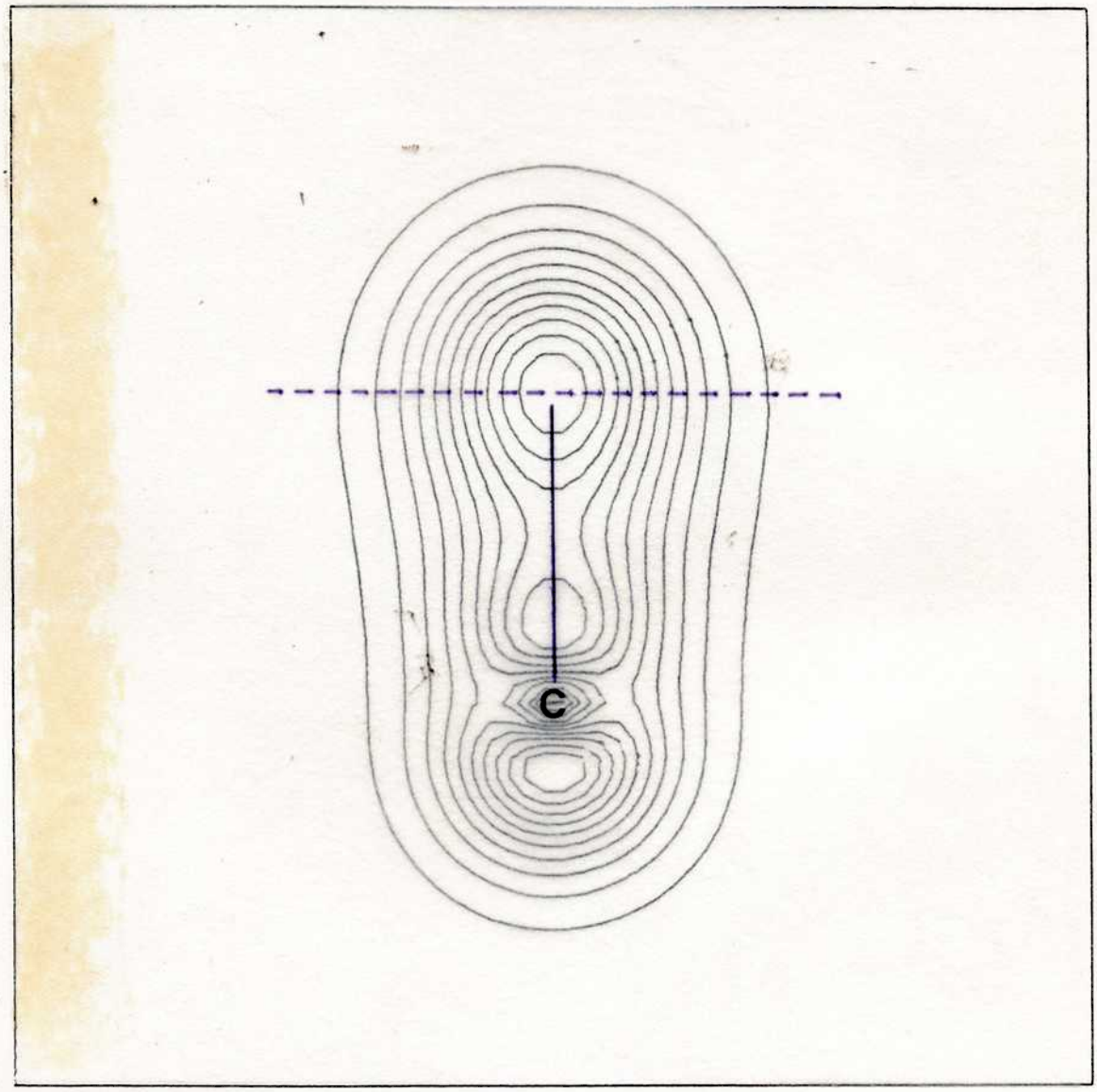


Fig.32: Densidad electrónica AM1 de la celda de grafito+C, vista tangencialmente al plano adsorbente-adsorbato.

geométricamente corresponde al punto medio de la unión C-C del grafito). Por ello en realidad no observamos ninguno de los dos átomos ADF al quedar ubicados perpendicularmente; uno por delante y el otro por detrás del dibujo. Podemos notar que hay líneas que involucran a los tres átomos, lo que cuantitativamente establecimos a través de GSPA como uniones reales adsorbato-adsorbente.

VII.2- Adsorción de Oxígeno en grafito.

En el contexto de la interacción entre fases gas-sólido, la oxidación de una superficie de grafito es de sumo interés no sólo teórico (para la comprensión del fenómeno de adsorción en sí), sino de aplicación práctica. Su estudio es importante en los problemas relacionados con dispositivos sujetos a medios corrosivos, y con reactores que trabajan con gas a altas temperaturas[141], para inhibir dicha oxidación mediante la introducción de especies moleculares.

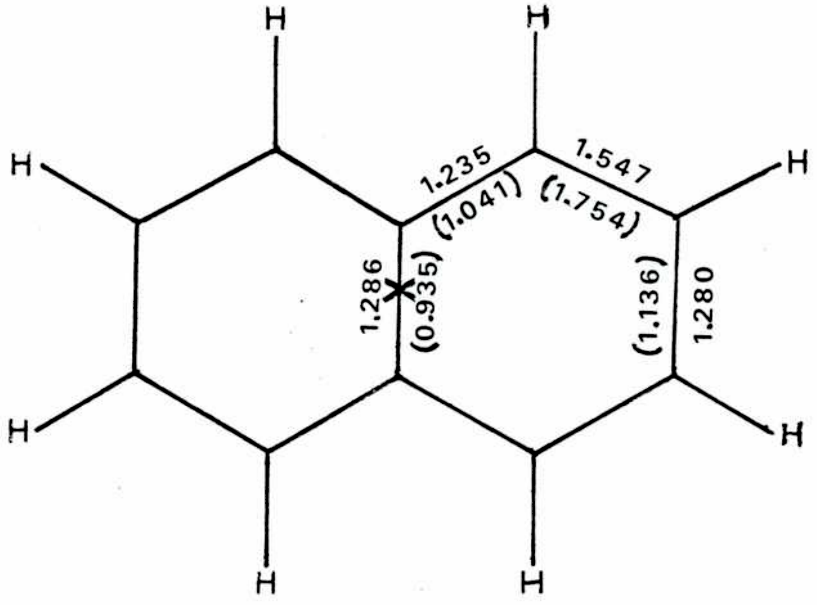
Para la simulación del sustrato de la superficie podemos emplear técnicas propias de la física molecular, a través de los orbitales moleculares (OM) que no incluyen explícitamente la periodicidad. Por ejemplo, empleando clusters de átomos de extensiones que permitan reproducir, en alguna medida, ciertas propiedades de la superficie real que involucra efectos periódicos de la red. El uso de clusters en el estudio teórico de la quimisorción está basado en la suposición de que el proceso es dominado por interacciones locales, y de que algunos de los OM permanecen virtualmente sin cambios durante la adsorción[142]. Así por ejemplo es posible simular la superficie de grafito, usando un sustrato plano de carbonos en

distribución hexagonal típica de la red, pero un cluster aislado de átomos de carbono puede no tener una distribución de carga correcta. Es necesario de alguna manera emplear una técnica para superar esta dificultad. Como ejemplo encontramos en la literatura cálculos CNDO de clusters que emplean representaciones con condiciones de contorno conectadas periódicamente,[143] acoplando los bordes de los sitios alrededor de la red de forma que la cantidad de electrones en cada carbono sea cuatro. No obstante, los resultados obtenidos no son confiables porque el CNDO da energías de unión por átomo exageradas, y necesita el uso de factores de escalado como también la modificación arbitraria de los parámetros involucrados en los cálculos. Otra forma de representar la superficie de grafito mediante clusters comprende el tratamiento de unos pocos átomos de carbono, sin conexiones de contorno, saturando las uniones libres de los carbonos terminales con átomos de hidrógeno[144]. Esta es la técnica actualmente más difundida[145]. Con respecto al tamaño del cluster, es necesario incluir un gran número de átomos para alcanzar exactitud en los resultados. Sin embargo ciertos autores [146] aseguran que las tendencias de la quimisorción (como estabilidades relativas, distancias ADO-ADE) no son afectadas por el crecimiento del tamaño del cluster. Por otra parte, y quizá como razón mayor de peso, está la necesidad de optimizar la geometría del súpersistema que eleva el tiempo de cómputo, con un incremento exponencial con el tamaño del sistema.

Con fines comparativos decidimos estudiar la adsorción de oxígeno sobre grafito de dos maneras: por una parte a través de clusters mediante los OM, y por otra parte empleando el cálculo de bandas de los OC que incluye explícitamente la periodicidad de la red del súpersistema.

Comenzamos con los cálculos moleculares para los cuales empleamos clusters de naftaleno ($C_{10}H_8$) de Figura 33 como simulación de la superficie adsorbente. Las geometrías MNDO y AM1 con las simetrías adecuadas para las distribuciones hexagonales dan los valores respectivos R_{CC} = 1.42 Å y 1.40 Å, y R_{CH} = 1.10 Å para ambas funciones. Dos cantidades básicas deben ser establecidas para ver cuán bueno es el modelo de simulación ensayado: a) las cargas netas sobre los carbonos deben ser lo más cercanas posible a cero y b) la energía cohesiva (menos la energía de unión por carbono) debe ser comparable con la experimental. Para las dos funciones de onda moleculares las cargas netas sobre los carbonos resultan prácticamente nulas. Ambas energías de cohesión dan el valor 7.5 e.v., que es comparable con los correspondientes a los cálculos de CC, MNDO y AM1 de Tabla 7, y en acuerdo con el resultado experimental[147] de valor 7.6 e.v.

El análisis poblacional sobre ambas funciones de onda da resultados similares, siendo las valencias V_C = 3.96 para las cabezas del puente central y V_C = 3.94 para los demás carbonos; con todas las valencias libres nulas como corresponde a cálculos OM de capa cerrada. Si bien todas las distancias R_{CC} son iguales, los grados de ligadura asociados con los primeros vecinos (no hablamos aquí de vecinos en el sentido traslacional), tienen diferencias apreciables como podemos observar en la Figura 33. En una superficie periódica regular estas variaciones no ocurren, como vimos en el Capítulo VI al emplear el cálculo de CC. Para comprender estas diferencias en la magnitud de las uniones, separamos los grados de ligadura entre carbonos en sus contribuciones de simetría σ (en el plano del cluster) y de simetría π (perpendicular al plano):



El punto X indica el sitio sobre el cluster donde se produce la adsorción.

Los valores que figuran en las uniones son los grados de ligadura entre carbonos del $C_{10}H_8$.

Las cantidades entre paréntesis son los grados de ligadura AM1 entre carbonos luego de producida la adsorción de oxígeno.

Fig. 33: Estructura geométrica del cluster $C_{10}H_8$.

observamos que la variación en los valores se debe exclusivamente a la componente π. Ello así porque la contribución σ es la misma para todas las uniones y de un valor 0.97, que es plenamente coincidente a la correspondiente obtenida para la monocapa de grafito del Capítulo VI. La máxima diferencia entre componentes π de los grados de ligadura B_{CC} es de 0.30 e^-.

Por otra parte las uniones C-H son de simetría σ con una multiplicidad de 0.96, coincidente con el valor de la contribución σ entre carbonos. Es justamente la existencia de estos hidrógenos saturadores que actúan con valencia unitaria, la responsable de las distintas magnitudes de las uniones C-C al introducir cargas en los anillos en forma no esféricamente simétrica, y hacer más localizada en ciertos sitios la nube π de los hexágonos, reforzando algunas y debilitando otras ligaduras. Esto produce la aparición de una unión no clásica entre carbonos del mismo hexágono, separados por la diagonal paralela al puente central, de magnitud 0.12 con carácter claramente π.

Una vez simulada la superficie ADE de grafito con el cluster $C_{10}H_8$, estudiamos la adsorción de un átomo de oxígeno. Los cálculos de la quimisorción en general sobre clusters que aparecen en la literatura[141,143,145,148] imponen restricciones a priori, al elegir varios sitios posibles sobre la superficie con riesgo de no incluir entre ellos el más activo. Nosotros optimizamos libre y totalmente las coordenadas relativas del oxígeno respecto del sustrato. Así evitamos la repetición de cálculos para cada nuevo sitio sin excluir ninguno, y dejamos que los mismos programas moleculares recorran las hipersuperficies de potencial por ellos generadas. Para ambas funciones la adsorción se produce a 1.30 Å y 1.36 Å (MNDO y AM1

respectivamente)sobre el punto medio de la unión C-C central (punto X en la Figura 33). Esta posición es una de las admitidas como aptas para la adsorción, de acuerdo con predicciones teóricas[149] basadas en consideraciones de simetría de los OM. Las energías de adsorción (o de unión gas-sólido) dan valores 11.6 Kcal/mol (MNDO) y 15.7 Kcal/mol (AM1) con un carácter endotérmico para la adsorción. Existen dos cálculos semi-empíricos MINDO, uno con clusters[145] y otro con condiciones periódicas[150], que dan energías de adsorción de 42.2 Kcal/mol y 43.8 Kcal/mol respectivamente, con distancias ADO-ADE de 1.25 Å y 1.20 Å.

El efecto de la adsorción de oxígeno sobre las energías orbitales tanto a nivel MNDO como AM1, es el de una mayor separación entre niveles más ligados que son más profundos que en el cluster aislado. Los potenciales de ionización, por su parte, crecen en 0.5 e.v. La aparición del oxígeno provee de estados virtuales disponibles con energías negativas que le dan al súpersistema un mayor carácter aceptor electrónico que el que posee la superficie $C_{10}H_8$.

A nivel de la población electrónica, observamos, de los grados de ligadura AM1 entre carbonos luego de la adsorción (Figura 33), que la captura del oxígeno refuerza la unión más fuerte y debilita las menos ligadas a expensas exclusivamente de las componentes π, porque las σ permanecen constantes en el valor previo a la adsorción. Esta propiedad es general salvo para la ligadura entre átomos centrales que es la que más decrece al sufrir una disminución de contribuciones puras σ y π. Simultáneamente aparece un porcentaje de ligadura oxígeno-carbono sin simetría claramente definida a consecuencia de que la adsorción de oxígeno genera una mezcla de OA en y fuera del plano del cluster. La diferencia entre

los grados de ligadura máxima y mínima es de 0.82 e^-, o sea más de 2.5 veces la correspondiente al cluster aislado. Los porcentajes de variación de las magnitudes de las uniones entre la adsorción están en el orden del 15%. Excepto la correspondiente a la unión C-C sobre la que se ubica el ADC, que decrece en 30% al formarse sendas uniones entre el oxígeno y esos dos carbonos de magnitudes 0.87 (MNDO) y 0.81 (AM1).

Ocurre entonces una verdadera quimisorción, con ligaduras oxígeno-carbonos más alejados de una multiplicidad 0.04, por lo que el ADC interactúa con toda la superficie. Curiosamente la ligadura entre carbonos de un mismo hexágono separados por la diagonal paralela al puente central, permanece en el valor 0.12 del cluster libre, y conserva intacto su carácter puramente π, dada la ubicación del oxígeno sobre el sustrato. Por su parte las uniones C-H siguen siendo σ con una multiplicidad igual a la mostrada en el $C_{10}H_8$.

El oxígeno actúa con valencias respectivas MNDO y AM1 de V_O = 1.92 y 1.85, mientras que las del sustrato permanecen inalteradas por su presencia. De la redistribución de cargas en el cluster los dos carbonos centrales quedan con una deficiencia de 0.11 electrones, y aparece una transferencia neta de la superficie al oxígeno de 0.30 e^-, que produce un momento dipolar 1.98 D(MNDO) y 1.90 D(AM1).

Una vez estudiada la adsorción aislada de oxígeno atómico, pasamos a tratar el mismo problema, pero formando ahora la superficie de grafito con los OC. De esta manera al tomar en cuenta efectivamente la periodicidad de la red simulamos la adsorción no aislada, sino de una fase regular de oxígeno. La generación de la superficie

adsorbente de grafito y las optimizaciones de las geometrías las efectuamos en forma similar al caso previamente tratado en VII.1. Nuevamente para ambas funciones de onda periódicas la posición óptima del ADC resulta estar sobre el punto medio de la unión C-C del sustrato, a distancias MNDO de 1.27 Å y AM1 de 1.31 Å, con energías de adsorción respectivas E_{ad} = -7.4 Kcal/mol y -15.7 Kcal/mol. Por ello a diferencia de los estudios con clusters $C_{10}H_8$+C, los cálculos con CC predicen una adsorción exotérmica en acuerdo con mediciones termodinámicas[151]. En la Figura 34 graficamos las energías de adsorción en función de la distancia ADC-ADE; toda la curva AM1 es más profunda que la MNDO y está desplazada hacia las distancias mayores mostrando una mayor estabilidad para el súper-sistema.

Las estructuras de bandas para las conformaciones de equilibrio son más complicadas que en el caso de la adsorción de carbono; al haber dos electrones de valencia más en cada celda, existe una menor definición en energías al incrementarse la mezcla de simetrías σ y π. Las bandas AM1 están en la Figura 35 y, junto con las MNDO, muestran que, de acuerdo con las composiciones atómicas del sustrato y del oxígeno, se puede predecir en forma cualitativa un debilitamiento de la contribución π a la unión C-C y la simultánea aparición de uniones sustrato-oxígeno. Esto podrá ser corroborado y determinado cuantitativamente con el análisis GSPA, como veremos más adelante. El tope de valencia AM1 es ligeramente más profundo que el MNDO, lo que, sumado a la menor profundidad de la primera banda del primer método, da un ancho AM1 un 15% más angosto que el MNDO al dar una mejor descripción del espacio ocupado. Para ambos niveles semi-empíricos el sistema se comporta como ais-

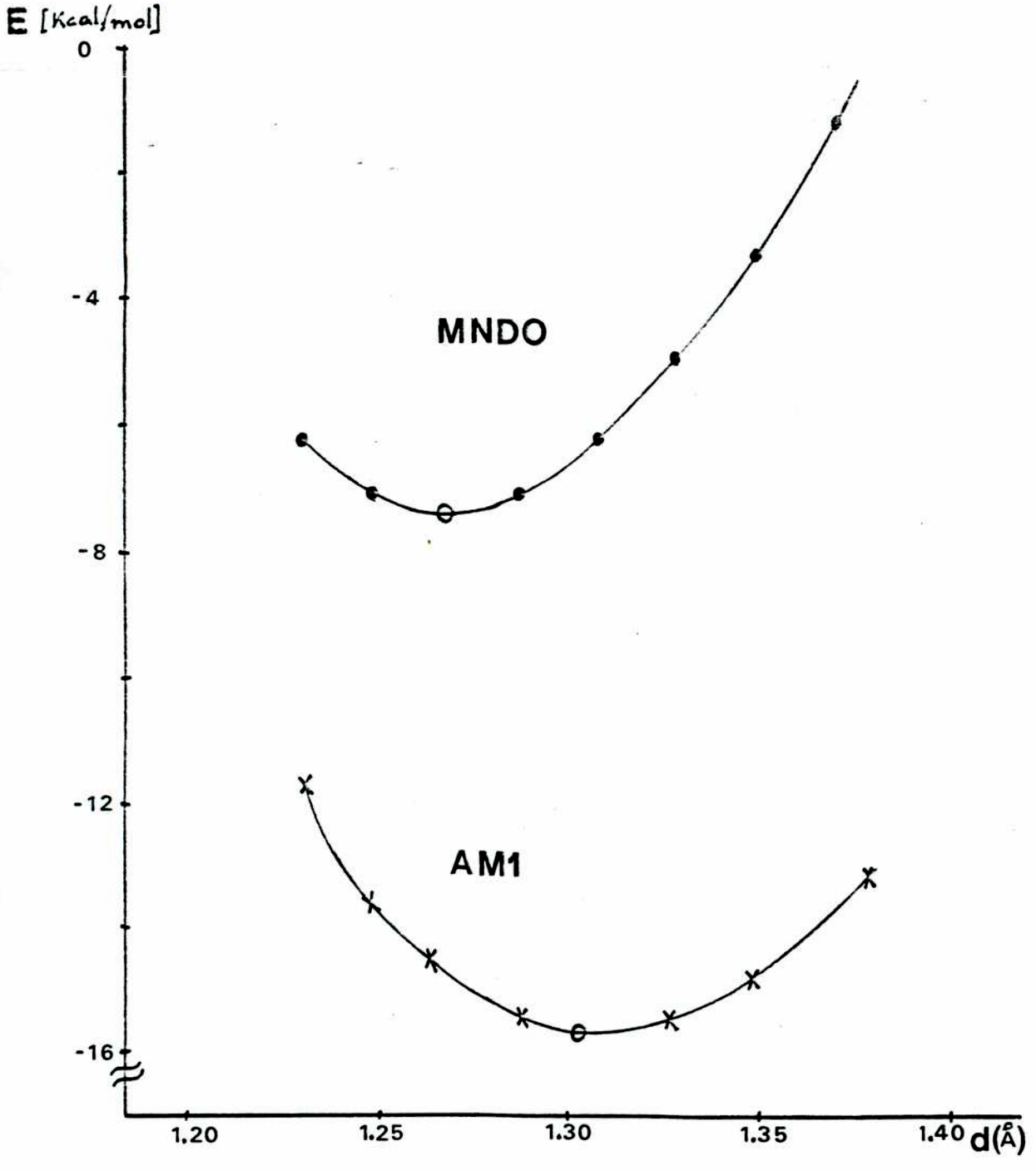


Fig. 34: Energías de adsorción del oxígeno en función de la distancia a la superficie de grafito.

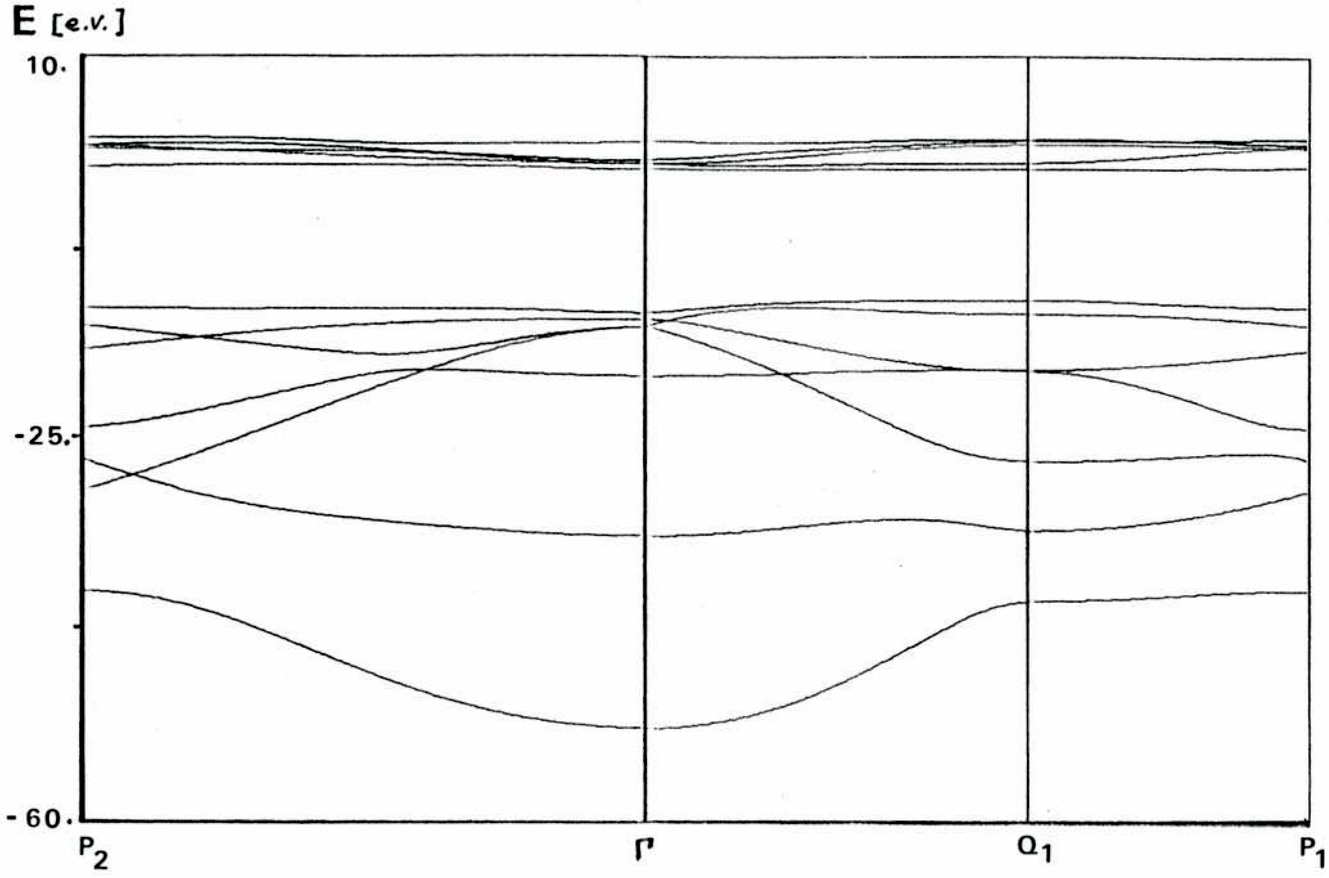


Fig. 35: Estructura de bandas AM1 del súper-sistema grafito +O.

lante con un importante gap entre bandas de valencia y conducción de 11.8 e.v.

En las Figuras 36a) y 37a) graficamos las proyecciones de la densidad electrónica en la celda del sistema ADO-ADE en dos planos perpendiculares entre sí: la interpretación de ambos dibujos es similar a la del caso previamente explicado de la adsorción de carbono. Las correspondientes Figuras 36b) y 37b) son los mismos gráficos pero vistos con un ángulo elevado de observación. De la densidad de líneas inferimos una concentración mucho mayor de carga sobre el oxígeno, que puede indicar una transferencia de carga del grafito al adsorbato y dejar a cada carbono con menos carga (en el dibujo menor densidad de líneas) que en el ejemplo donde la adsorción era de carbono. Si bien, como ahora veremos, la transferencia de carga en dicho sistema era el doble de la del aquí tratado, la mayor simetría de la densidad electrónica en el primero se debe a que se trata de un súpersistema formado por átomos todos iguales.

También aquí podemos clasificar las interacciones diatómicas, a nivel de las uniones, en tres clases: a) ADE-ADE, b) ADO-ADE y c) ADO-ADO. En las primeras a), la unión entre cada carbono y sus tres primeros vecinos tiene una multiplicidad de 0.97: a esa unión simple contribuyen (en unidades de electrón) 0.76 de cada átomo alojados en el plano periódico, 0.07 de orbitales p_z fuera del plano y una importante contribución de 0.14 provenientes de las interacciones de orbitales del plano (s,p_σ) con orbitales p_z. Los grados de ligadura entre vecinos más lejanos caen rápidamente a cero. El segundo tipo de interacción b) indica una intensidad similar a las del tipo a) entre primeros vecinos con un grado de ligadura entre oxígeno y cada carbono de la misma celda de 0.94, pero con una compo-

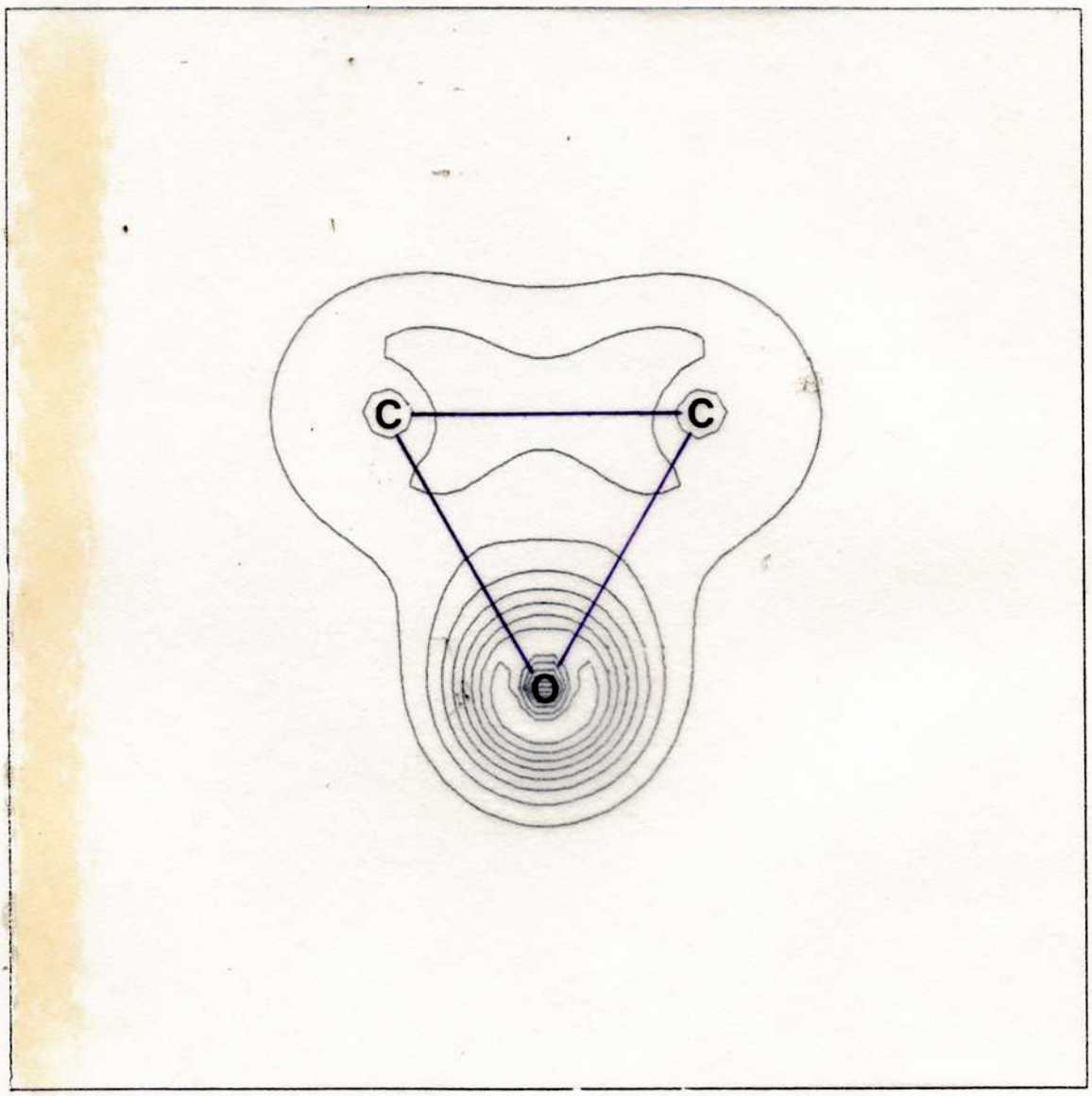


Fig.36 a): Densidad electrónica AM1 de la celda de grafito+O, vista perpendicularmente al plano adsorbente-adsorbato.

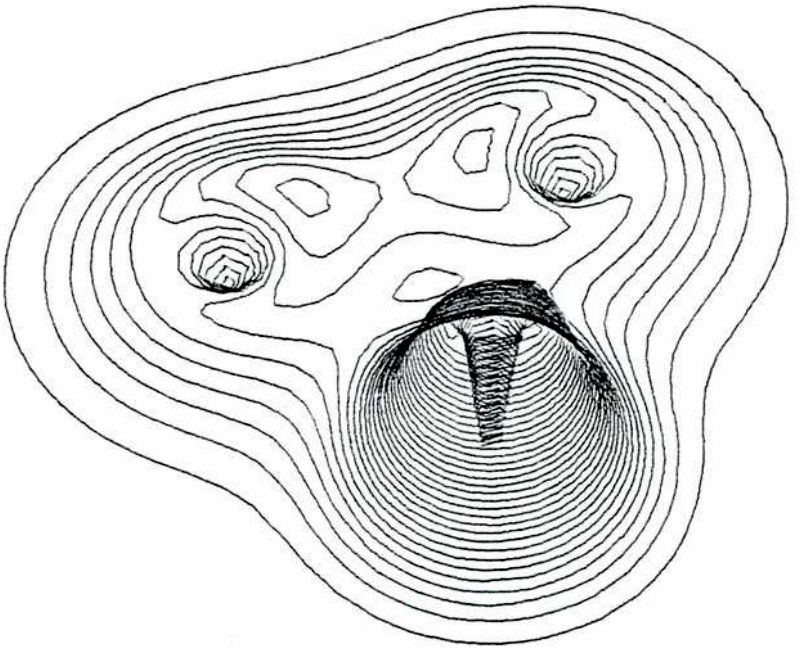


Fig.36 b) Densidad electrónica AM1 en la celda de grafito+O, vista con un ángulo de observación por sobre el plano adsorbente-adsorbato.

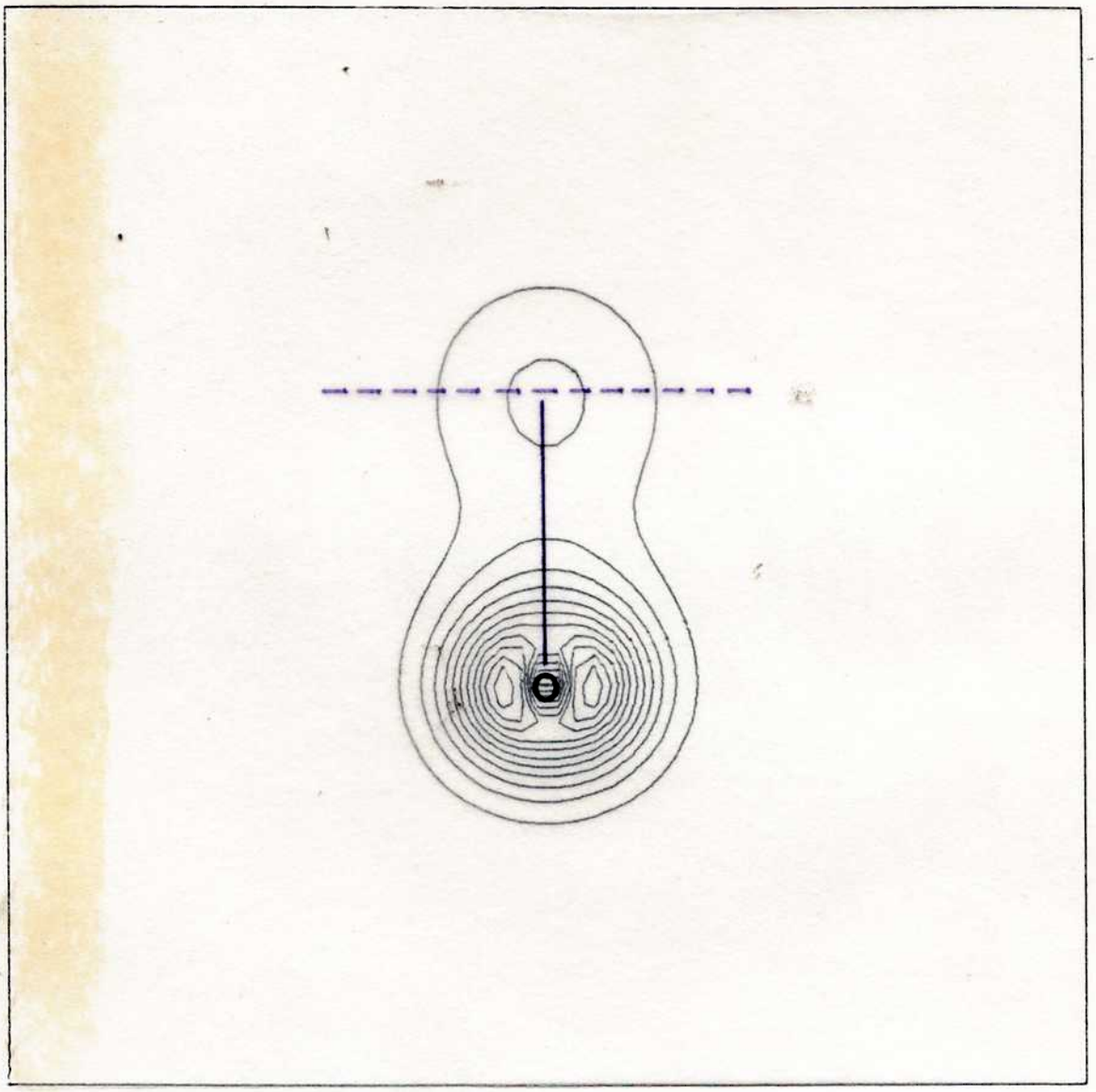


Fig. 37a) Densidad electrónica AM1 de la celda de grafito+O vista tangencialmente al plano adsorbente-adsorbato.

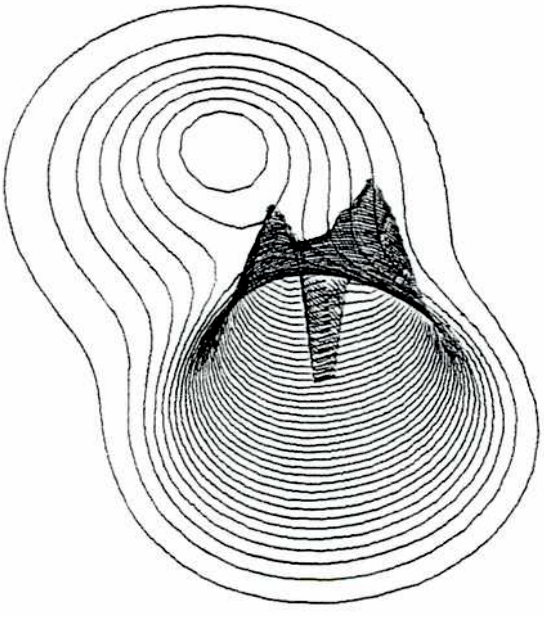


Fig. 37b) Densidad electrónica AM1 de la celda de grafito +O, vista con un ángulo de observación por sobre el plano adsorbente-adsorbato.

sición atómica completamente diferente. La cantidad de electrones que forma cada unión es: 0.37 provenientes de la interacción pura $p_{z_o}-p_{z_c}$, y 0.57 del resto de las interacciones orbitales entre el oxígeno y cada carbono. Existe un pequeño pero efectivo grado de ligadura entre el oxígeno de una celda y los carbonos más cercanos de las vecinas de 0.01, de igual magnitud que la unión entre carbonos segundos vecinos en el sustrato adsorbente. La interacción c)ADO-ADO entre celdas contiguas muestra un interesante efecto que asociamos a la "direccionalidad" de las uniones: para visualizarlo recordemos la Figura 29a) donde los círculos (●) representan los ADO y los hexágonos la superficie ADE. Fijemos la atención en los oxígenos que ocupan las posiciones equidistantes (equivalentes atómica y traslacionalmente) X, Y y Z: los grados de ligadura entre oxígenos X e Y son de 0.02 mientras que entre los X y Z son de apenas una milésima. Más allá que ambas cantidades son pequeñas la primera es un orden de magnitud mayor. Esto lo explicamos observando que el camino directo X-Z atraviesa sólo uniones C-C débiles entre segundos vecinos, mientras que en el X-Y hay una ligadura de 0.97 entre carbonos primeros vecinos, que actúa constructivamente reforzando la unión entre oxígenos en esas últimas posiciones.

Las cargas atómicas muestran una transferencia de carga en la celda del sistema ADO-ADE del grafito al oxígeno de 0.12 e^-. Este exceso de carga del adsorbato se reparte para dar 2.04 e^- activos y 4.08 e^- inactivos que forman sus dos pares solitarios. Por su parte cada carbono activa toda su carga, disponiendo de sus 3.94 e^- para la formación de las uniones. Los valores de valencia de los carbonos (3.96) son típicos, y sus valencias libres son muy pequeñas. El oxígeno actúa con valencias 1.98 (MNDO) y 1.91 (AM1) y con valencias

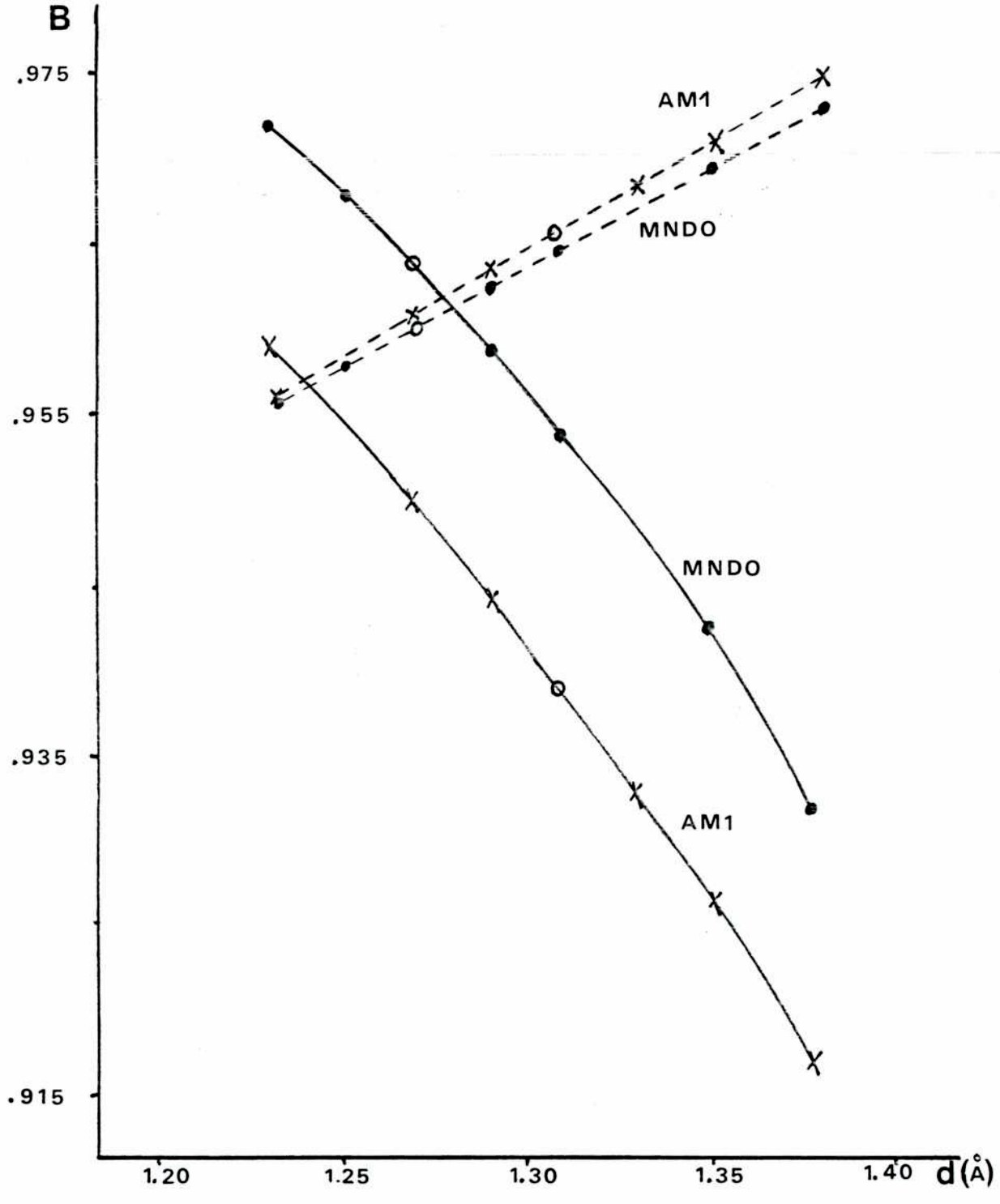
libres ligeramente negativas.

En las Figuras 38 y 39 graficamos magnitudes poblacionales en función de la distancia oxígeno-superficie; indicamos con un círculo ⊙ sobre cada curva las distancias óptimas correspondientes a las posiciones de equilibrio MNDO y AM1. La evolución de los grados de ligadura intra-celda B_{CO} en el acercamiento del átomo a la superficie muestra un crecimiento, concomitantemente hay un debilitamiento de las uniones C-C. Como la carga propia Q_C es nula durante la dinámica de la adsorción, el oxígeno sólo puede extraer carga de dos fuentes para unirse a la superficie:

a) activando parte de su carga propia alojada en sus pares solitarios.
b) de las uniones C-C, ya que toda la carga de los carbonos es activa y constante.

Esta última explica el decrecimiento mencionado de los B_{CC} entre primeros vecinos. En cuanto a la situación a) observamos que efectivamente la carga Q_O decrece y la Q_O^{act} aumenta, y además en la misma magnitud, por lo que la variación de la carga total del oxígeno en el acercamiento al grafito es nula. Esto, a su vez, hace que en el intervalo de distancias estudiado, la transferencia de carga desde la superficie hacia el oxígeno se mantenga constante en el valor 0.12. A medida que el ADO se acerca al ADE decrece ligeramente la valencia de los carbonos; mientras crece la valencia del oxígeno (Figura 39)y disminuye el carácter negativo de su valencia libre, coherentemente con el crecimiento de las uniones C-O.

En la Tabla 8 presentamos algunos resultados MNDO y AM1 relevantes, obtenidos de los cálculos de OC (y de tratamientos con OM de clusters) para la adsorción de oxígeno. Las distancias del oxígeno,tanto las perpendiculares a la superficie como las directas



(---) Grado de ligadura B_{CC} entre primeros átomos vecinos.

(——) Grado de ligadura B_{CO} intra-celda.

Fig. 38: Grados de ligadura del súper-sistema grafito +O en función de la distancia adsorbato-adsorbente.

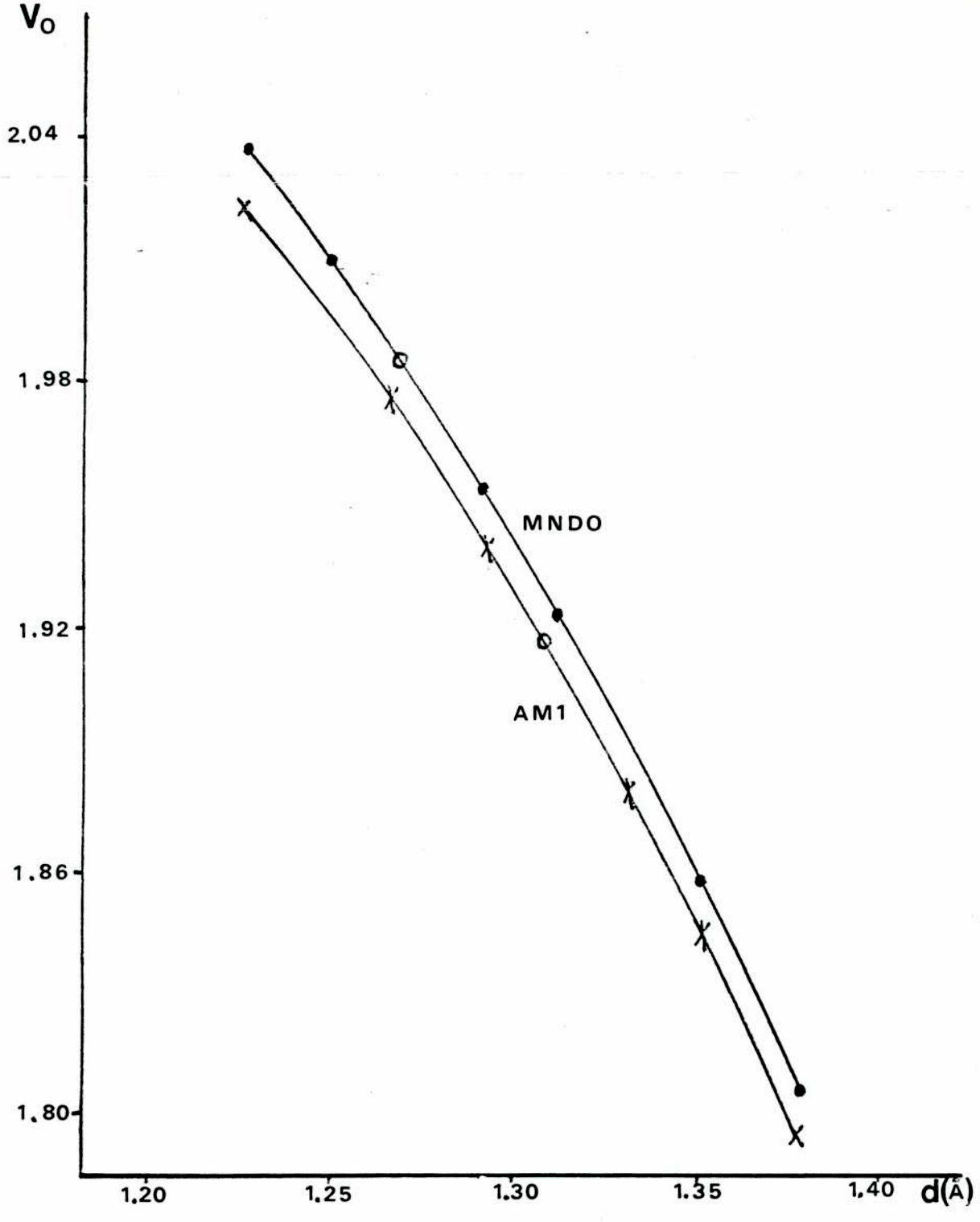


Fig. 39: Valencia del oxígeno en función de la distancia a la superficie de grafito.

Tabla 8: Resultados MNDO y AM1 de la adsorción de O sobre grafito.

	MNDO	AM1
$d_{\perp}$ a) [Å]	1.268(1.300) g)	1.307(1.362)
d_{O-C} b) [Å]	1.456(1.481)	1.488(1.532)
E_{ad} c) [Kcal/mol]	-7.4(11.6)	-15.7(15.7)
q_O d)	-0.12(-0.31)	-0.12(-0.30)
V_O e)	1.98(1.92)	1.91(1.85)
μ f) [D]	0.92(1.98)	0.74(1.90)

a) Distancia perpendicular O-superficie.

b) Distancia O-C.

c) Energía de adsorción.

d) Carga neta del O.

e) Valencia del O.

f) Momento dipolar total.

g) Valores entre paréntesis se refieren a cálculos moleculares con clusters $C_{10}H_8$+O.

a los carbonos más cercanos, son mayores para los dos tratamientos moleculares, quienes dan para ambas funciones de onda súpersistemas con momentos dipolares mucho mayores.

De las cargas netas del oxígeno q_o surge una mayor transferencia de carga para los cálculos con clusters, que representan el 150% de la correspondiente carga transferida en los sistemas periódicos adsorbato-adsorbente. Las magnitudes más grandes que tienen las valencias V_o para los tratamientos periódicos reflejan el efecto del entorno cristalino que no se manifiesta en los cálculos de clusters.

Es importante notar, a través del signo de la energía de adsorción E_{ad}, el cambio de carácter de la adsorción al pasar del tratamiento molecular (endotérmico) al cristalino (exotérmico). En este último, para ambas funciones de onda los resultados están de acuerdo, al menos cualitativamente, con la experiencia que da un valor E_{ad} = -40 Kcal/mol. Aún cuando la E_{ad} AM1 es aproximadamente el 40% de la medida experimental, este método reduce en más del 25% el error MNDO.

CAPITULO VIII

ESTUDIO DE PROPIEDADES OPTICAS NO LINEALES

Actualmente son grandes los esfuerzos dirigidos a la investigación para el desarrollo de nuevos materiales poliméricos (especialmente orgánicos), para aplicaciones ópticas no lineales[152]. Este interés proviene del hecho de que materiales orgánicos altamente conjugados exhiben respuestas no lineales extremadamente marcadas. Sus propiedades ópticas no lineales son ultra-rápidas ($\sim 10^{-15}$ seg), por ser en principio la nube π la responsable de las mismas. Por su parte los sistemas inorgánicos tienen tiempos de respuesta mucho menores ($\sim 10^{-12}$ seg), debido a que sus propiedades ópticas obedecen a excitaciones fonónicas que provocan vibraciones y desplazamientos nucleares (de frecuencia mucho menor).

El reemplazo de los materiales inorgánicos tradicionales por polímeros y sistemas orgánicos, presenta características atractivas adicionales en la construcción de dispositivos electro-ópticos: a) por una parte los mismos ocupan menos espacio porque los tamaños de moléculas orgánicas son de dos a tres órdenes de magnitud menores que las inorgánicas, y b) es posible diseñarlos de manera tal de optimizar propiedades como estabilidades mecánicas y térmicas, conservando las interacciones electrónicas responsables de los efectos ópticos no lineales (arquitectura de la electrónica molecular[153]).

Son ejemplos de aplicación de sistemas ópticos poliméricos y orgánicos no lineales: los medios holográficos, los fotoconductores, las fibras ópticas, los multiplicadores de frecuencias láser, los procesadores de señales, los discos compactos re-grabables,etc.

En cristales moleculares, que se forman como consecuencia de interacciones débiles entre moléculas, los procesos no lineales son básicamente de naturaleza intramolecular. Entonces para diseñar

materiales con propiedades no lineales grandes, es necesario diseñar previamente la estructura de moléculas con alta no linealidad, y luego optimizar su disposición en la red cristalina.

El estado actual del conocimiento sobre el tema no es suficiente como para comprender la vinculación entre la estructura geométrica y la función óptica, especialmente ante la escasez de resultados experimentales. Es necesario, entonces, investigar teóricamente sistemas con diferentes grados de complejidad, incluyendo los efectos que tiene el dopaje y la sustitución con especies donoras y aceptoras sobre sus propiedades ópticas.

En este Capítulo estudiamos las hiperpolarizabilidades eléctricas[154] de macromoléculas y de distintos modelos poliméricos mediante el método del Campo Finito.

VIII.1- Métodos de cálculo e implementación del formalismo.

En la aproximación dipolar eléctrica[155] la energía de interacción W entre una distribución de densidad de carga y un campo eléctrico estático y homogéneo $\bar{\mathcal{E}}$, la expresamos como el producto escalar del campo externo por el momento dipolar $\bar{\mu}$ del sistema. Al hamiltoniano del sistema imperturbado $\mathcal{H}(o)$ le agregamos la perturbación $W(\bar{\mathcal{E}})$

$$\mathcal{H}(\bar{\mathcal{E}}) = \mathcal{H}(o) - \bar{\mu}.\bar{\mathcal{E}} \qquad \text{(VIII.1)}$$

Con este hamiltoniano en el marco de la metodología de Hartree-Fock, la energía del sistema $E(\bar{\mathcal{E}})$ resulta:

$$E(\bar{\mathcal{E}}) = E(o) - \langle\bar{\mu}\rangle.\bar{\mathcal{E}} \qquad \text{(VIII.2)}$$

Expandiendo la energía en serie de potencias del campo y usando el teorema de Hellman -Feynman[156,157], obtenemos la ex-

pansión [158] de las componentes cartesianas i (i = x,y,z) del momento dipolar como una función del campo externo.

$$\mu_i(\bar{\mathcal{E}}) = \mu_i(o) + \sum_j \alpha_{ij}\mathcal{E}_j + \frac{1}{2}\sum_j\sum_k \beta_{ijk}\mathcal{E}_j\mathcal{E}_k + \frac{1}{6}\sum_j\sum_k\sum_\ell \gamma_{ijk\ell}\mathcal{E}_j\mathcal{E}_k\mathcal{E}_\ell + \dots \qquad \text{(VIII.3)}$$

En esta ecuación, α_{ij} son las componentes del tensor de 2º rango de polarizabilidades, y β_{ijk} y $\gamma_{ijk\ell}$ son las correspondientes a los tensores de 3º y 4º rango de las 1º y 2º hiperpolarizabilidades. Estas cantidades se definen como:

$$\alpha_{ij} = \left.\frac{\partial\mu_i(\bar{\mathcal{E}})}{\partial\mathcal{E}_j}\right]_{\bar{\mathcal{E}}(o)}$$

$$\beta_{ijk} = \left.\frac{\partial^2\mu_i(\bar{\mathcal{E}})}{\partial\mathcal{E}_j\partial\mathcal{E}_k}\right]_{\bar{\mathcal{E}}(o)} \qquad \text{(VIII.4)}$$

$$\gamma_{ijk\ell} = \left.\frac{\partial^3\mu_i(\bar{\mathcal{E}})}{\partial\mathcal{E}_j\partial\mathcal{E}_k\partial\mathcal{E}_\ell}\right]_{\bar{\mathcal{E}}(o)}$$

La función de onda del sistema en presencia del campo la podemos obtener en los niveles ab-initio y semi-empírico. Para el cálculo de las hiperpolarizabilidades hay dos procedimientos: a) mediante la suma sobre estados (SOS)[159-161] que emplea expansiones perturbativas, y b) a través del Campo Finito [156,162] que minimiza variacionalmente la energía del sistema sometido a distintas magnitudes del campo externo.

Por nuestra parte optamos por implementar el método del Campo Finito en las aproximaciones MNDO y AM1 por dos razones:

1) los tratamientos semi-empíricos permiten estudiar sistemas más grandes que los ab-initio, 2) el método del Campo Finito necesita sólo del estado fundamental del sistema perturbado. La técnica SOS requiere además del conocimiento de los estados excitados.

Por la forma de la perturbación en la ecuación VIII.1, la implementación del Campo Finito implica modificar la parte mono-electrónica H^{core} (primer término de la ecuación II.28) y la energía de repulsión nuclear E^N (segundo sumando de la ecuación II.38).

En la base de funciones atómicas $\{\phi_\mu\}$ sus respectivos elementos de matrices en función del campo son:

$$H^{core}_{\mu\nu}(\bar{\mathcal{E}}) = H^{core}_{\mu\nu}(o) + \sum_i \mathcal{E}_i \langle \mu | i | \nu \rangle$$

$$E^N(\bar{\mathcal{E}}) = E^N(o) - \sum_A Z^*_A \left(\sum_i \mathcal{E}_i \, i_A\right) \qquad \text{(VIII.5)}$$

donde i = x,y,z indica componentes cartesianas, Z^*_A es la carga efectiva del core A, y las integrales mono-electrónicas $\langle \mu | i | \nu \rangle$ son las funciones paramétricas de acuerdo con las aproximaciones MNDO o AM1.

Aplicando diferentes valores finitos de campos ($\sim 10^{-2}$ u.a.) en distintas direcciones, resolvemos el problema en forma autoconsistente con las correcciones a las expresiones mono-electrónicas y nucleares (VIII.5). Luego obtenemos las (hiper) polarizabilidades (VIII.4) resolviendo las derivadas de distintos órdenes por métodos numéricos precisos. Como la perturbación es estática, los tensores ópticos son completamente simétricos [163] y el número de componentes independientes para α, β y γ son respectivamente 6, 10 y 15.

El procedimiento completo implica los pasos siguientes:

1) Resolver el problema en ausencia de campo, calculando el momento dipolar del sistema,
2) Computar las componentes del momento dipolar eléctrico para valores del campo aplicado en distintas direcciones; cada cambio en la dirección de aplicación del campo implica un cálculo autoconsistente completo.
3) Repetir el paso anterior tantas veces como lo requiera el orden de la propiedad no lineal deseada,
4) Calcular las derivadas del momento dipolar (VIII.4) con las fórmulas del método numérico de diferencias finitas [156,157].

Esta implementación computacional permite estudiar las propiedades ópticas no lineales de macromoléculas y de modelos poliméricos.

También extendimos el método del Campo Finito en el marco de la Teoría Cuántica de Orbitales Cristalinos (TCOC), a las condiciones periódicas de polímeros y cristales infinitos. Pero para tales sistemas no es posible computar las componentes de las hiperpolarizabilidades, cuyo cálculo implique la aplicación del campo en la dirección de la simetría traslacional. No obstante las componentes de los tensores ópticos fuera del eje de periodicidad sí son calculables con la TCOC. La gran utilidad de esta posibilidad quedará de manifiesto en seguida, como consecuencia de su aplicación a un ejemplo concreto.

VIII.2- Aplicaciones del método del Campo Finito.

Como las hiperpolarizabilidades son muy dependientes de las geometrías[164], optimizamos las estructuras de todos los sistemas estudiados. Sólo presentamos aquí[154] los resultados MNDO,

porque alguno de los sistemas tratados contienen átomos de azufre, para el que no hay por el momento parámetros AM1.

Los sistemas que investigamos como ensayos de prueba incluyen anillos bencénicos con sustituyentes aceptores electrónicos (CN y NO_2), y donores electrónicos (F, OH y NH_2). Las polarizabilidades α y las 2º hiperpolarizabilidades γ más grandes corresponden a los grupos aceptores que muestran, a su vez, los momentos dipolares más altos. Las 1º hiperpolarizabilidades β resultan positivas para los sustituyentes aceptores, y negativas para los donores. La disustitución con grupos donor-aceptor (Nitroanilina) permite verificar el efecto cooperativo experimental[165,166] que inhibe el uso de modelos aditivos simples para β.

Los estudios de cadenas de tamaños crecientes(de C_4H_6 a $C_{10}H_{16}$) indican un fuerte crecimiento de γ con la longitud de la conjugación. El error medio resultante de la 2º hiperpolarizabilidad es menor al 6% con respecto a los valores experimentales. Esto resulta llamativo porque las mediciones son hechas en soluciones; mientras que en los cálculos teóricos consideramos al sistema aislado.

También investigamos varios modelos relacionados con el Poli-p-fenileno-bencenobiestiazol, para las estructuras planas optimizadas de los tres grupos bencénicos y de los dos anillos de tiazol. Luego repetimos los cálculos para las geometrías no planas. En este último caso las hiperpolarizabilidades γ son de dos a cinco veces más chicas, como consecuencia de que la no planaridad interrumpe la conjugación de las uniones. El efecto de varios sustituyentes X sobre uno de los anillos bencénicos muestra resultados interesantes. El valor más bajo de γ (218×10^{-36}esu) corresponde a X=H, y el más alto a X=NH_2(438×10^{-36}esu) es decir el doble. Pero

además observamos un crecimiento de γ con la fuerza donora o aceptora del sustituyente. Este hecho inesperado indica que ambas clases de perturbaciones de la nube π delocalizada, provocan el mismo efecto sobre γ, independientemente del carácter donor o aceptor.

Por otra parte los Politiofenos son buenos ejemplos para desarrollar cálculos teóricos, porque hay recientes mediciones de las polarizabilidades y 2º hiperpolarizabilidades de sus seis primeros oligómeros. En la Tabla 9 mostramos los valores medios isotrópicos de los tensores α y γ. La discrepancia entre los resultados MNDO y los experimentales[167] es acentuada con el crecimiento del número de unidades de repetición (N) en los oligómeros. Posiblemente esto indique la necesidad de emplear una base más grande que la mínima para átomos pesados como el azufre; porque observamos indicios de una reproducción pobre de la conjugación. Los grados de ligadura de las uniones que conectan los anillos tiofeno, resultan menores a 1.05 e^- y no muestran carácter de doble unión. Para investigar el efecto de adicionar alguna densidad de carga a la nube π delocalizada, estudiamos el dopaje del dímero y del tetrámero con átomos de Li. Estos son dispuestos por encima y por debajo de los planos de los anillos internos y externos (últimas cuatro columnas de la Tabla 9). Los resultados indican un gran crecimiento de $\langle\alpha\rangle$ (del 86-112%), debido esencialmente a un aumento de la componente α_{xx} (para la dirección x sobre el eje de la cadena). Nuestros resultados confirman la evidencia experimental[168] de que el incremento de $\langle\gamma\rangle$ es más moderado, que el que se podría esperar escalando el crecimiento de $\langle\alpha\rangle$. Al mismo tiempo observamos también para este ejemplo, que al mecanismo que origina el crecimiento de γ contribuye no sólo la carga total de la nube π, porque los átomos de Li forman

Tabla 9: Polarizabilidades[a)] y 2das. hiperpolarizabilidades[b)] medias de varios oligómeros (N) del politiofeno plano.

N	experimental		MNDO					
					c)		d)	
	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\gamma\rangle$	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\gamma\rangle$	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\gamma\rangle$	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\gamma\rangle$
1	9.8	4.1	6.2	0.96	--	--	--	--
2	25	22	14	22	26	26.7	--	--
3	45	160	24	103	--	--	--	--
4	100	800	34	284	62	448	72	552
5	190	2600	45	544	--	--	--	--
6	450	10000	57	931	--	--	--	--

a) $\langle\alpha\rangle = (\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz})/3$, en $[\text{Å}^3]$.

b) $\langle\gamma\rangle = [\gamma_{xxxx}+\gamma_{yyyy}+\gamma_{zzzz}+2(\gamma_{xxyy}+\gamma_{xxzz}+\gamma_{yyzz})]/5$, en $[10^{36}\text{esu}]$

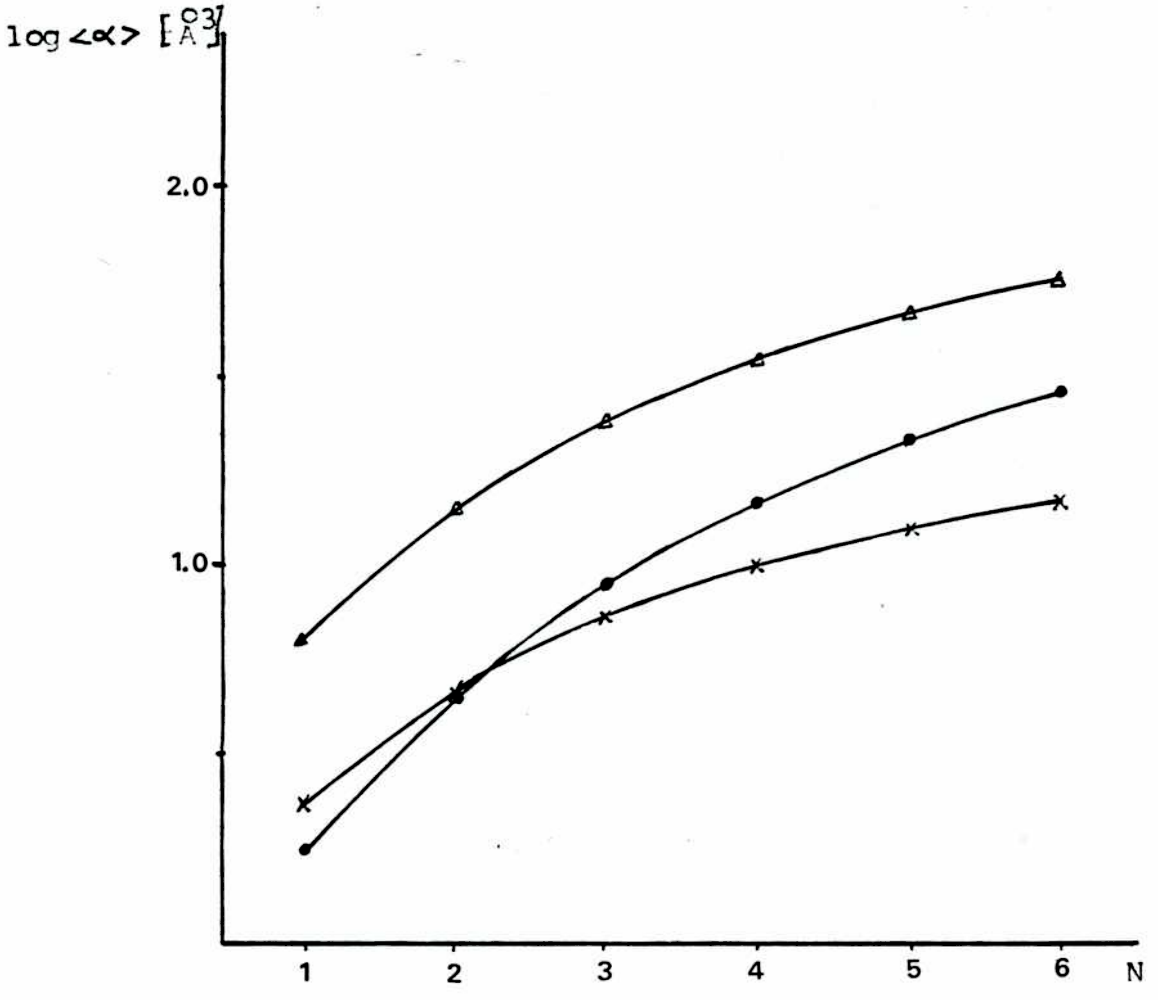
c) Dopaje con Li sobre anillos interiores.

d) Dopaje con Li sobre anillos exteriores.

uniones covalentes con los de azufre y carbono con grados de ligadura de $\sim 0.20\ e^-$.

Además de oligómeros del tiofeno, calculamos el tensor de polarizabilidades de algunos otros oligómeros. En la Figura 40 podemos observar la forma en que $\langle\alpha\rangle$ crece con el número de unidades N en el Politiofeno, Poliformamida y Poliino. En todos los casos hay una estabilización de las componentes de α por unidad de repetición a medida que N crece. Para el Poliino calculamos hasta su noveno oligómero. Además, si x es la dirección de periodicidad, las componentes α_{yy} y α_{zz} del polímero infinito son calculables con la TCOC + Campo Finito: los resultados alertan sobre el error de suponer que podemos tomar los valores para algún oligómero chico como los del polímero real. Esto es así porque las energías y las componentes α_{yy} y α_{zz} de los distintos oligómeros del Poliino, recién coinciden con los valores correspondientes al polímero infinito, cuando el número de unidades de repetición es cercano a veinte.

La TCOC no permite el cálculo del tensor α completo: por lo que la dificultad del problema en sistemas estrictamente periódicos es enorme comparado con el de moléculas. Aplicando el operador de evolución temporal a los orbitales cristalinos, podemos verificar que, para una perturbación como la de la ecuación (VIII.1), los electrones del cristal siguen siendo descriptos por funciones del tipo de Bloch, pero ahora con una dependencia del vector de onda $\vec{k}$ que varía temporalmente. Entonces para resolver el problema podríamos aplicar la teoría de Hartree-Fock dependiente del tiempo y adaptarla a las condiciones periódicas de los cristales y polímeros cuyas propiedades no lineales deseamos calcular.



N = número de unidades del oligómero.

Δ = Politiofeno.

x = Poliformamida.

● = Poliino.

Fig.40: Polarizabilidades medias <α> MNDO de oligómeros.

CAPITULO IX

CONCLUSIONES

Las conclusiones generales que surgen de este trabajo las podemos dividir en dos grupos: en primer lugar las de carácter teórico-computacional referidas a las nuevas herramientas de cálculo desarrolladas, y en segundo lugar las provenientes de las aplicaciones a los casos concretos estudiados. Para las del primer grupo consideramos algunos aspectos sobre:

- El método AM1.

La extensión de dicho método para estudiar sistemas periódicos 1, 2 y 3-D, la realizamos en forma directa mediante la introducción de las condiciones de contorno periódicas y las operaciones de simetría traslacional, sin ninguna aproximación adicional, y sin necesidad de modificar los parámetros atómicos empleados para el tratamiento de moléculas. De esta manera los cálculos periódicos conservan la misma cantidad de energía de correlación que los moleculares y la inclusión de nuevos parámetros para elementos más pesados la podemos realizar en forma sencilla y automática.

El AM1 junto con su pariente más cercano, el MNDO, conforman el grupo de métodos semi-empíricos más sofisticados y precisos, porque de todos ellos son los que menos aproximaciones le efectúan al tratamiento ab-initio. Desde el punto de vista computacional los requerimientos de tiempo y memoria de los cálculos AM1 son similares a los del MNDO; por lo que permite estudiar sistemas grandes y complicados sin un costo excesivo.

- El análisis GSPA.

El formalismo GSPA que hemos derivado, es importante porque conduce a nociones clásicas bien establecidas, pero ahora definidas rigurosamente sobre una base cuántica. Esto es muy útil

cuando desarrollamos un cuadro del sistema en términos de unidades constitutivas tales como átomos y uniones. Este análisis poblacional contribuye a lograr un mejor conocimiento de la naturaleza de la unión química en sistemas periódicos, y permite interpretarla cuánticamente como un caso particular de la distribución electrónica.

Una característica importante es que desarrollamos este formalismo como una extensión directa del dado para moléculas. Esto significa que ahora hay un tratamiento unificado de la valencia y la unión química, que sólo necesita como fuente el operador densidad, y admite una partición de la densidad de carga con sentido físico. Al mismo tiempo logramos derivar de esta partición otras magnitudes mono-atómicas que dan una descripción cuali-cuantitativa de cómo se distribuye la carga en el cristal.

El GSPA es un análisis no lineal de 1º orden, que es aplicable a funciones de onda moleculares y periódicas, semiempíricas o ab-initio, y es susceptible de ser extendido sistemáticamente a órdenes superiores en la reducción del operador densidad.

- Las mejoras incorporadas al programa MOSCL.

Además del modelo AM1 extendido y el análisis GSPA, implementamos en el MOSCL nuevas posibilidades y utilidades que ofrecen una descripción más completa del sistema tratado. Algunas de esas mejoras (integración por Gauss-Legendre, diagonalización con rutinas IMSL, optimización de geometría BFGS) incrementan la velocidad y precisión de ejecución, y otras (elección de la muestra, graficación de la estructura de bandas, densidad de estados y de las densidades electrónicas y orbitales cristalinos) amplían en forma general la capacidad originaria del programa.

- El método del Campo Finito (CF).

El tratamiento de las propiedades ópticas no lineales lo hemos basado en la adaptación e implementación del CF en el cálculo de las funciones de onda MNDO y AM1. La modificación de ambos hamiltonianos ante la presencia del campo eléctrico perturbador, redunda en un importante incremento del costo computacional respecto del requerido por el mismo sistema libre de interacciones con fuentes externas (lo que inhibe el uso de métodos ab-initio). No obstante, la técnica variacional acoplada MNDO/AM1+CF tiene ventajas teóricas y prácticas sobre métodos perturbativos, que hacen razonable el costo del tratamiento de sistemas relativamente grandes.

Por otra parte la técnica aquí elegida permite calcular todas las componentes de los tensores α, β y γ, mientras que las mediciones experimentales tienen acceso sólo a ciertas combinaciones simétricas de esos elementos.

Una consecuencia importante de la implementación del cálculo de las hiperpolarizabilidades eléctricas, es que la perturbación introducida en el hamiltoniano permite, en conjunción con el GSPA, estudiar la polarización de las cargas atómicas y de los grados de licadura de los sistemas sujetos a interacciones con la radiación externa.

Para las conclusiones del segundo grupo, es decir, con respecto a las obtenidas de la aplicación de las herramientas de cálculo desarrolladas, recordemos que mediante funciones de onda semi-empíricas hemos estudiado:

- sistemas aislados y
- sistemas interactuantes con:

otros sistemas (como en el fenómeno de la adsorción), y fuentes de radiación (como campos eléctricos externos).

En general corresponde decir que la investigación comprendió el estudio: a) conformacional y energético mediante las estructuras de bandas MNDO y AM1; b) de las poblaciones electrónicas con el análisis GSPA, y c) de las hiperpolarizabilidades eléctricas a través del campo finito. En algunos casos hemos complementado los cálculos con tratamientos de clusters en los mismos niveles de aproximaciones MNDO y AM1. De esta manera investigamos sistemas periódicos 1, 2 y 3-D, que abarcan una amplia variedad de situaciones estructurales y electrónicas (polímeros saturados y conjugados, unidos por puentes de hidrógeno, mallas 2-D y cristales 3-D covalentes y parcialmente iónicos, súper-sistemas adsorbato-adsorbente).

Por su parte para cada clase de estudio en particular:

a) Estructura de bandas.

Los resultados obtenidos de las estructuras de bandas, muchas veces coincidentes con los experimentales disponibles, son en general de calidad igual o superior a los ab-initio y mucho menos costosos. Además conservan suficiente energía de correlación para corregir los sobreestimados gaps y las subestimadas energías de cohesión ab-initio.

La comparación que hemos hecho en distintos sistemas entre los métodos MNDO y AM1 manifiesta que las mejoras cualicuantitativas conseguidas por el AM1 sobre el MNDO no se dan sólo en los casos esperables a priori, (como en la descripción de los sistemas con puentes de hidrógeno). No obstante ser, en términos generales, satisfactorios los resultados MNDO; la calidad superior

de los AM1 queda reflejada en una mejor generación de las hipersuperficies de potencial.

La extensión del método AM1 a las condiciones periódicas cristalinas queda ampliamente justificada. Sus resultados guardan el mismo grado de confiabilidad que en el caso molecular, conservando las virtudes del método MNDO y corrigiéndole defectos.

b) Distribución de cargas.

Del análisis GSPA podemos concluir que la unión química en los cristales tiene las mismas características, y puede ser tratada de manera similar que en moléculas chicas. El análisis poblacional da una forma de estimar la influencia de las celdas vecinas sobre la densidad de carga de la central, y provee en los grados de ligadura, un recurso óptimo para asegurar una aproximación nMn adecuada para no despreciar interacciones de largo alcance.

Ciertos efectos sobre la distribución de carga en el pasaje de una estructura cristalina anisótropa a otra más isótropa (por ejemplo de 2-D a 3-D), se manifiestan como cualitativamente semejantes para distintos sistemas, y reflejan el comportamiento de una misma unidad constitutiva cristalina pero en diferentes conformaciones.

El GSPA no sólo favorece una mejor interpretación de las propiedades de los cristales, sino también del detalle electrónico del fenómeno de la quimisorción . En la adsorción atómica observamos efectos interesantes que sólo son detectables con esta clase de análisis, y que son producto de las uniones entre el adsorbato y el adsorbente. Este tipo de interacción,junto a la producida entre adsorbatos sobre distintos sitios activos de la superficie, dan una medida cuantitativa del carácter local de la quimisorción.

Las descripciones dadas por: la estructura de bandas (en el espacio de las energías) y el análisis poblacional (en el espacio de los átomos y de las uniones), son complementarias y necesarias para describir el comportamiento electrónico en sistemas aislados e interactuantes.

También podemos hacer una comparación entre el tratamiento de clusters y el tratamiento periódico. En efecto, los estudios comparativos para algunos sistemas, entre los cálculos periódicos con orbitales cristalinos y los de clusters con orbitales moleculares, nos permiten arribar a algunas conclusiones comunes para ambos métodos MNDO y AM1.

La simulación con clusters de polímeros, mallas o superficies aislados, es un tratamiento alternativo que sólo se justifica cuando no se cuenta con la posibilidad de hacer los cálculos periódicos. De todas formas no brindan una información tan completa como la obtenida de los orbitales cristalinos, a menos que el tamaño del cluster sea muy grande (en cuyo caso puede resultar antieconómico). No obstante, la aproximación de clusters es válida siempre que se tome la precaución de hacer un análisis detallado de la convergencia de la propiedad particular que se desea reproducir, a medida que crece el tamaño del cluster.

Por otra parte la convergencia de una propiedad dada, no asegura el mismo comportamiento para otras propiedades del mismo sistema. Esto está relacionado con el mayor o menor grado de la naturaleza local de la propiedad en cuestión, por lo que los efectos de borde pueden adquirir una importancia determinante según cada

caso particular.

Una situación completamente diferente corresponde al caso de sistemas interactuantes, como en el fenómeno de adsorción en superficies. En ellos además de los efectos de borde se dan circunstancias físicas distintas: la adsorción de fases aisladas que debe ser tratada con clusters, y la adsorción de fases regulares que necesita de la descripción periódica. Entonces para un estudio completo de la adsorción los dos tratamientos resultan complementarios. En ambos casos, el complicado mecanismo de la adsorción de distintas especies sobre un sustrato puede ser descripto en forma confiable con la función de onda AM1.

c) Propiedades ópticas no lineales.

Los cálculos que hemos hecho de los tensores de hiperpolarizabilidades eléctricas para moléculas y oligómeros, cubren la escasez de resultados experimentales y proveen las primeras predicciones teóricas de esas magnitudes para sistemas considerablemente grandes. Los resultados obtenidos de los cálculos acoplados MNDO/AM1 +CF parecen ser, en general, suficientemente confiables como para predecir tendencias generales y los efectos de distintas perturbaciones sobre las densidades electrónicas. Sobre este punto podemos concluir que el mecanismo microscópico que da origen a γ , no depende exclusivamente de la longitud de la conjugación de las uniones o de la carga de la nube π. Hemos detectado que dopantes que forman uniones covalentes, y sustituyentes con un carácter donor o aceptor marcado, que cambian poco la longitud efectiva de conjugación,hacen crecer las no linealidades ópticas.

El método CF aplicado al cálculo de los orbitales cristalinos, resulta de suma utilidad para determinar los valores correctos a los que deben converger ciertas componentes de los tensores ópticos. De esta manera es posible hallar el tamaño mínimo del oligómero, a partir del cual se lo puede considerar como una simulación adecuada del sistema periódico real que se desea reproducir.

CAPITULO X

POSIBLES LINEAS DE EXTENSION DEL TRABAJO

El trabajo realizado puede ser extendido en dos aspectos: el de las aplicaciones a otros casos concretos, el de nuevas implementaciones computacionales.

Las herramientas de cálculo desarrolladas pueden aplicarse en forma directa al estudio de sistemas periódicos de interés:

1) eléctrico (complejos transferencia de carga TTF-TCNQ (tetratiofulvaleno-tetra-ciano-p-quinodimetano), súper-conductores como el Poli(SN), etc.).
2) biológico (interacciones entre bases nucleótidas del ADN y cadenas proteínicas).
3) químico (formación de complejos y migración de especies en presencia de sustratos catalíticos).
4) óptico (sistemas altamente no lineales como los derivados del PBI (Poli-bencenoimidazol) y de los Polidiacetilenos).

Además es posible estudiar vacancias, imperfecciones de la red y dopajes de concentración variable, generando superceldas unidad suficientemente grandes como para introducir el grado de aperiodicidad deseado.

Por otra parte, las extensiones de las herramientas de cálculo, pueden incluir las implementaciones de:

1) funciones de onda periódicas del tipo UHF (Unrestricted Hartree-Fock), para estudiar sistemas con electrones desapareados. Esta extensión junto con la del análisis GSPA para capa abierta, permite investigar la distribución de espines de la que dependen las propiedades magnéticas de la materia condensada.

2) cálculos cristalinos con simetría hélica, mediante los operadores roto-traslacionales de los orbitales atómicos. Con esto achicamos el tamaño de la celda unidad para sistemas con este tipo de simetría (por ejemplo, las hélices del ADN), agilizando los cálculos computacionales.

3) el análisis GSPA de 2º orden (o Teoría de la Valencia Generalizada), que permite estudiar la distribución de parones a través del encadenamiento de las densidades electrónicas.

REFERENCIAS

1) P.A. Cox, "The Electronic Structure and Chemistry of Solids", Oxford University, Oxford, 1987.

2) Ver N.H. March, en Ref. (63).

3) L.C. Slater en "Advances in Quantum Chemistry", Vol.6, Ed. P.O. Löwdin, Academic,New York, 1973.

4) P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. B, 136 (1964) 864.
W. Kohn y L.J. Sham, Phys. Rev. A, 140 (1965) 1133
Phys.Rev. B, 145 (1966) 561.

5) E. Hückel, Z. Physik, 76 (1932) 628.

6) F. Bloch, Z. Physik, 52 (1928) 555.

7) R.H. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39 (1963) 1397.

8) G. Berthier, H. Lemaire, A. Rassat y A. Veillard. Theor. Chim. Acta, 3(1965) 213.
L.C. Cusachs y J.W. Reynolds, J. Chem. Phys. 43 (1965)S160.
R. Rein, A. Fukuda, H. Win, G.A. Clarke y F.E. Harris, J. Chem. Phys. 45 (1966) 4743.

9) V. Fock, Z. Physik, 61 (1930) 1261.

10) A. Szabó y N. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry", MacMillan, New York, 1982.

11) C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 3ra. edición, Wiley, New York,1966.
F.Brown, "The Physics of Solids", W.A. Benjamin, 1967.

12) J.L. Calais,"Band Theory". Quantum Chemistry Group, Uppsala University, Suecia, 1987.

13) M. Born y T.von Karman, Z. Physik, 13 (1912) 297.
J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", McGraw-Hill, New York, 1965.
M. Tinkham,"Group Theory and Quantum Mechanics", McGraw-Hill, New York, 1964.

14) P.O. Löwdin, J. Chem. Phys., 18 (1950) 365.

15) A.S. Davidov, "Teoría del Sólido", Ed. Mir, Moscú, 1981.

16) P.O. Löwdin, Advances in Physics, 5 (1956) 40,56.

17) Ver J.M. André en Ref. (62).

18) Ver J.M. André, en Ref. (63).

19) C.C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23 (1951) 69.

20) J.M. André, L. Gouverneur y G. Lerov, Int. J. Quant. Chem.,1 (1967) 451.

G. del Ré, J. Ladik y G. Biczó, Phys. Rev. 155 (1967) 997.

21) Ver J. Ladik en Ref. (62).

22) P.O. Löwdin, J. Appl. Phys. S33 (1962) 251.

23) Ver F. Harris en Ref. (63).

24) H.J. Monkhorst y J. Oddershede, Phys. Rev. Lett, 30, (1973) 793.

25) A. Karpfen, Theor.Chim.Acta, 50(1978) 49.

26) P.O. Löwdin, Advances in Physics, 5 (1956) 1.

Ver M. Kertesz, J. Koller y A. Azmanen Ref. (64).

27) L. Piela y J. Delhalle, Int. J. Quant. Chem., 13 (1978) 605.

Ver J.L. Bredas en Ref.(64).

28) J.A. Pople y D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory" McGraw Hill, New York, 1970.

29) J.A. Pople, D.L. Beveridge y P.A.Dobosh, J. Chem. Phys. 47 (1967) 2026.

30) J.A.Pople, D.P. Santry y G. Segal, J. Chem. Phys. 43 (1965) S129.

31) M.J.S. Dewar, Y. Yamaguchi y S. Suck, Chem. Phys. Lett 50 (1977) 259.

32) M.J.S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry" McGraw-Hill, New York, 1969.

33) M.J.S. Dewar y W. Thiel, J.Am. Chem. Soc. 99(1977)4899 y 4907.

34) M.J.S. Dewar y W. Thiel, Theor. Chim.Acta 46 (1977) 89.

35) D.R. Armstrong, P.G. Perkins y J.J.Stewart, J. Chem.Soc. Dalton Trans, 838 (1973).

36) H.F. Reale, Tesis de Licenciatura en Cs. Físicas, F.C.E. y N. (UBA) , Bs.As. 1983.

J.A. Medrano y H.F. Reale, J. Mol. Struct (Theochem) 121 (1985) 259.

37) M.A. Natiello, H.F. Reale y J.A. Medrano, J. Comp. Chem., 6(1985)108.

J.A. Medrano, H.F. Reale y R.C. Bochicchio, J. Mol. Struct. (Theochem) 135 (1986) 117.

M.A. Natiello y J.A. Medrano, Chem. Phys. Lett, 105 (1984) 180.

38) A.B. Pierini, H.F. Reale y J.A. Medrano, J. Mol. Struct. (Theochem) 148 (1986) 109.

39) R.C. Bochicchio, H.F. Reale y J.A. Medrano, Phys.Rev.B. En prensa.

40) L.A. Santaló, "Vectores y Tensores", EUDEBA, Bs.As. 1976.

41) J. von Neumann, "Mathematical Foundations of Quantum Mechanics", Ed. Springer, Berlin, 1955.

42) E.R. Davidson, "Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry", Academic Press, New York, 1976.

43) A.J. Coleman, Rev. Mod. Phys, 35 (1963) 668.

R. Erdahl, Int. J. Quant. Chem., 13(1978) 697.

44) P.O. Löwdin, Phys. Rev. 97 (1955) 1474.

45) A.J. Coleman, Int. J. Quant. Chem. 13 (1978) 67.

46) P.O. Löwdin, Int. J. Quant. Chem. 21(1982) 275.

47) R.C. Bochicchio, Tesis de Doctorado en Cs. Físicas, F.C.E.N. (UBA) Bs.As. 1988.

48) R.J. Mulliken, J. Chem. Phys. 23(1955) 1833, 1841.

49) R.C. Bingham, M.J.S. Dewar y D.H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 97(1975) 1285.

50) M.J.S. Dewar y D.M. Storch, J.Am. Chem. Soc. 107 (1985) 3898.

51) M.J.S. Dewar, E. Zoebisch, E. Healy y J. Stewart, J.Am.Chem. Soc. 107 (1985) 3902.

52) R. Fletcher y M.J. Powell, Comput. J. 6(1963) 163.
R. Fletcher, Comput. J, 8 (1965) 33.
W.C. Davidon, Comput. J. 10 (1968) 406.

53) J. Hildebrand, "Introduction to Numerical Analysis" McGraw-Hill New York, 1974.

54) P. Davis y P. Rabinowitz, J.Research NBS 56 (1956) 35.

55) J.H. Wilkinson, "The algebraic Eigenvalue Problem", Oxford University, London, 1965.

56) H. Bowdler, R.S. Marbin, C. Reinsch y J.H. Wilkinson, Numerische Mathematik 11 (1968) 293.

57) W. Thiel, J. Mol. Struct. (Theochem) 163 (1988) 415.

58) C.G. Broyden, J. Inst. Math. Appl. 6 (1970) 76.
R. Fletcher, Comput. J., 13(1970) 317.
D. Goldfarb, Math. Comp. 24 (1970) 23.
D.F.Shanno, Math. Comp. 24 (1970) 647.

59) J. Delhalle, J.M.André, S.Delhalle, J. Pireaux, R. Caudano y J. Verbist, J.Chem. Phys, 60 (1974) 595.

60) J.M. André, Adv. Quant. Chem, 12 (1980) 65.

61) J.Wagener, "Fortran 77 Principles of Programm" John Wiley and Sons, New York, 1980.

62) "Electronic Structure of Polymers and Molecular Crystals",Ed.J.M. André y J. Ladik, B9, NATO ASi, Plenum, New York, 1975.

63) "Quantum Theory of Polymers", Ed. J.M.André, J. Delhalle y J. Ladik, C39, NATO ASi, Reidel, Dordrecht (Holanda) 1978.

64) "Recent Advances in the Quantum Theory of Polymers". Lectures Notes in Physics, Vol.113, Springer, Berlín 1980.

65) P.R. Swan, J. Polymer Sci., 56(1962) 409.

66) C.W. Bunn,Trans. Faraday Soc., 35(1939) 482.

67) A. Karpfen, Phys. Scripta, 1 (1982) 79.

68) D. Bloor, Chem. Phys. Lett., 40(1976) 323.

69) J. Delhalle, J.M. André, S. Delhalle, J. Pireaux, R. Caudano y J. Verbist, J. Chem. Phys. 60(1974) 595.

70) K. Morokuma, Chem. Phys. Lett., 6(1970)186.

71) J.M. André, J. Delhalle, S. Delhalle, R. Caudano, J. Pireaux y J. Verbist, Chem. Phys. Lett., 23(1973) 206.

72) M. Fujihira y H. Inokuchi, Chem. Phys. Lett, 17(1972)554.

73) F. Gutmann y L. Lyons, "Organic Semiconductors", Wiley, New York, 1967.

74) H. Shirakawa y S. Ikeda, Polymer J., 2(1971) 231.
T. Ito, H. Shirakaways, Ikeda, J. Polymer Sci. 12(1974)11; 13(1975)1943.

75) T. Clarke, R. Geiss, J. Kwak y G. Street, Chem. Commun,489(1978).

76) A. Ovchinnikov, I. Ukrainsky y G. Kventsel, Soviet Phys. Uspekhi, 15(1973)575.

77) B. Rao, J. Darsey y N. Kestner, J. Chem. Phys, 79(1983)1377.

78) R. Peierls, "Quantum Theory of Solids", Oxford Univer. Oxford, 1955.

79) A. Whittaker, Science 200 (1978) 869.

80) B. Good, P. Taylor y A. Hopfinger, J. Appl. Phys. 52(1981)6008.

81) J. André, y G. Leroy, Int. J. Quant.Chem.5(1971)557.

82) C. Brundle, Synth. Metals, 1(1979/80) 210.

83) W. Dulmage y W. Lipscomb, Acta Cryst, 4(1951)330.

84) P. Kollman en "Modern theoretical chemistry", Vol.4, Ed. H. Schaefer III, Plenum, New York, 1977.

85) S. Hameroff, "Ultimate Computing", Elsevier Science, Amsterdam, 1987.

86) I. Suzuki, M. Pariseau y J. Overend, J. Chem. Phys. 44(1966)3561.

87) P.N. Ghosh, J. Mol. Struct 26(1975)343.

88) W. Giaque, R. Ruehrwein, J. Am. Chem. Soc., 61(1939)2626.

89) A. Johansson, P. Kollman y S. Rothenberg, Theor. Chim. Acta 26, (1972) 97.

90) J. Hoyland y L. Kier, Theor. Chim. Acta, 15(1969)1.

91) A. Szent-Györgyi, Nature, 148(1941)157.

92) A. Pullman en "Modern Quantum Chemistry", ed. O. Sinanoglu, Academic Press ,New York, 1965.

93) M. Cardew y D. Eley, Discuss. Faraday Soc., 27(1959)115. D.Eley y D. Spivey, Trans. Faraday Soc., 56(1960) 1432.

94) W. Gordy e I. Miyagawa, Radiat, Res. 12(1960) 211

95) F. Patten y W. Gordy, Proc.Nat. Acad. Sci. USA, 46(1961)1137.

96) T. Henriksen, T. Senner y A. Pihl, Radiat. Res., 18(1963)163.

97) L. Augenstein, Adv. Radiat, Biol., 1(1964)227.

98) L. Brillouin en "Horizons in Biochemistry", ed. M. Kasha y B. Pullman, Academic, New York, 1962.

99) J. Ham y J. Platt, J. Chem. Phys., 20(1952)335.

100) K. Imahori y J. Tanaka, J. Mol. Biol. 1(1959)359.

101) Y. Miyoshi y N. Saito, J. Phys. Soc. Japan, 24 (1968)1007.

102) H. Fujita e I. Inamura, J. Chem. Phys. 53(1970)4555.

103) K. Morokuma, Chem. Phys. Lett., 9(1971)129.

104) D. Beveridge, I. Jano y J. Ladik, J. Chem. Phys.56(1972)4744.

105) S. Suhai, Theor, Chim. Acta, 34(1974) 157.

106) S. Suhai, Biopolymers, 13(1974)1731.

107) B. Pullman, Int. J. Quant. Chem., 4(1971) 319.

108) J. Yan, G. Vander Kooi y H. Scheraga, J.Chem. Phys. 49(1968)2713.

109) S. Suhai, J. Kaspar y J. Ladik, Int. J. Quant. Chem.17(1980)995.

110) Ver J. Ladik en Ref. 63.

111) M. Kertész, J. Koller y A. Azmann, Phys. Rev. B,18(1978)5649.

112) T. Collins y A. Kunz, Int. J. Quant. Chem., S8(1974)437.
T. Collins, A. Kunz y P. Deutsch, Phys. Rev. A,10(1974)1034.

113) A. Kunz, Phys. Rev. B,6(1972) 606.
ver T. Collins en Ref. 63.

114) M. Kertész, J. Koller y A. Azmann , Nature 266(1977) 278.

115) J. Ladik, Otto A. Bakhshi y M. Seel, Int. J. Quant. Chem, 29(1986)597.

116) C. Moeller y M. Plesset, Phys. Rev. 46(1934)3015.

117) L. Pauling y R. Corey, Proc. Nat. Acad.Sci. USA,39(1953)253.

118) A. Szent-Györgyi, Int. J. Quant. Chem. QBS 3 (1976)45

119) P. Otto, S. Suhai y J. Ladik, Int. J. Quant. Chem. QBS4 (1977) 451.

120) W. Lomer, Proc. Roy. Soc., A. 227 (1950) 330.
C. Coulson y R. Taylor, Proc. Phys. Soc., A65 (1952) 815.

121) R. Pease, Acta Cryst. 5 (1952) 356.

122) R. Dovesi, C. Pisani y C. Roetti, Int.J. Quant. Chem. 17(1980) 517.

123) R. Dovesi, C. Pisani, F. Ricca y C. Roetti, Chem. Phys.Lett. 39(1976) 103.

124) F. Wolski, O. Zharikov, A. Palnichenko, V. Audeev, V. Mordkovich y K. Semenenko, Sol. St. Commun. 57(1986) 421.

125) F. Chalkin, Proc. Roy.Soc., A 194 (1948) 42.

126) E.Doni y G.Parravicini, Nuovo Cimento, B64 (1969) 117.

127) A. Zunger, A. Katzir y A. Halperin, Phys. Rev. B,13 (1976)5560.

128) R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti y P. Dellarole, Phys. Rev.B, 24(1981)4170.

129) B. Mc Carroll y B. Messmer, Surf. Sci. 27(1971)451.

130) R. Wentrof, J. Chem.Phys. 26(1957)956.

131) R. Euwema, G. Surratt, D. Wilhite y G. Wepfer, Philos.Mag. 29(1974) 1033.

132) A.Zunger y J. Freeman, Phys.Rev. B.17 (1978) 2030.

133) Handbook of Chemistry and Physics, Ed. R. Weast, Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland, Ohio, USA, 56th. Ed.1976.

134) C. Clark, P. Dean y P. Harris, Proc.Roy.Soc. A227 312(1964).

135) D. Pugh, Mol.Phys. 20(1971) 835.

J. Leite, B. Bennett y F. Herman, Phys. Rev. B,12(1975)1466.

136) R. Euwema, D. Wilhite y G. Surratt, Phys. Rev. B,7(1973)818.

137) H. Philipp y E. Toft, Phys. Rev. 136 (1964) A 1445.

W. Walker y J. Osantowski, Phys. Rev. 134 (1964) A153.

138) G. Painter, D. Ellis y A. Lubinskey, Phys. Rev. B,4(1971) 3610

139) B. Kiel, G. Stollhoff, C. Weigel, P. Fulde y H. Stoll, Z. Physik, B 46 (1982) 1.

140) T. Belchar y G.Ehrlich, J. Chem. Phys. 42(1965) 2686.

141) V. Barone, F. Lelj, E. Iaconis, F. Illas, N. Russo y A. Jounou, J. Mol. Struct (Theochem) 136(1986)313.

142) J. Masip, J. Rubio y F. Illas, Chem. Phys. Lett., 6(1985)513.

143) A. Bennett, B. McCarroll y R. Messmer, Phys. Rev. B,3(1971)1397.

144) M. Hayns, Theor. Chim.Acta, 39(1975) 61.

145) R. Caballol,J. Igual, J. Rubio y F. Illas, J. Mol. Struct. (Theochem) 136(1986) 303.

146) P. Bagus, H.Schaeffer III y C. Bauschlicher, J. Chem. Phys. 78(1983) 1390.

147) A. Zunger, Phys. Rev. B,17 (1978) 626.

148) R. Caballol, J. Igual, F. Illas y J. Rubio, Surf, Sci. 149(1985)621.

149) R. Messmer y A. Bennett, Phys. Rev. B,6 (1972) 633.

150) J. Ricart y J. Virgili, Surf.Sci. 147(1984) 413.

151) A. Ward y E. Rideal, J. Chem. Soc. 3 (1927) 117.

152) "Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials" ed. D. Williams, ACS Symposium Series 233. American Chemical Society, Washington 1983.

153) R. Potembero, R. Hoffman y T. Poehler, Johns Hopkins APL. Tech. Dig. 7(1986) 129.

154) Ver I. Goldfarb, H.Reale y J. Medrano en "The Materials Science and Engineering or Rigid-rod Polymers", Mat. Res.Soc. Proc. 134(1988).

155) J. Jackson, "Electrodinámica Clásica", Alhambra, Madrid, 1966.

156) J. Pople, J. McIver y N. Ostlund, J. Chem. Phys. 49(1968)2960.

157) R. Bartlett y G. Purvis III, Phys. Rev. A, 20(1979) 1313.

158) A. Buckingham y J. Pople, Proc. Phys. Soc. A68 (1955)905.

159) P. Franken y J. Ward, Rev. Mod. Phys. 36 (1963) 23.

160) J. Ward, Rev. Mod. Phys. 37 (1965) 1.

161) S. Lalama y A. Garito, Phys. Rev. A,20(1979) 1179.

162) A.Schweig, Chem. Phys. Lett, 1 (1967) 163, 195.

163) A. Buckingham y B. Orr, Quart. Rev. (1967) 195.

164) H. Sekino y R. Bartlett, J. Chem. Phys. 84 (1986) 2726.

165) B. Levine,Chem. Phys. Lett, 37 (1976) 516.

166) J.Zyss, J. Chem. Phys. 70 (1979) 3333.

167) M.Zhao, B. Singh y P. Prasad , J. Chem. Phys, en prensa.

168) Ver P. Prasad en "Proceedings of the Symposium on Electro-responsive Polymers" (Brookhaven, 1987).