

UCH-FC
MAG-Q
7398
C-A

**DESARROLLO DE UN MODELO MOLECULAR PARA
INTERPRETAR EL EFECTO DEL CONTRAION EN
trans-POLIACETILENO DOPADO**

Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Magister en Ciencias Químicas

Facultad de Ciencias

por

CAROLINA DEL PILAR ALIAGA VIDAL

Julio de 1996



**Director de tesis : Dr. Renato Contreras.
FACULTAD DE CIENCIAS**

UNIVERSIDAD DE CHILE

**INFORME DE APROBACION
TESIS DE MAGISTER**

Se informa a la Comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de
Magister Presentada por la candidata

CAROLINA DEL PILAR ALIAGA VIDAL

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito de tesis
para optar al grado de Magister en Ciencias Químicas, en el examen de Defensa de
Tesis rendido el día 9 de Julio de 1996.

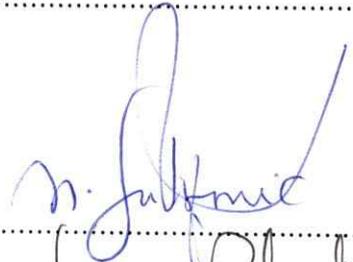
Director de Tesis :

Dr. Renato Contreras

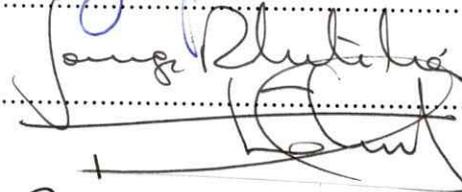


Comisión de Evaluación de la Tesis :

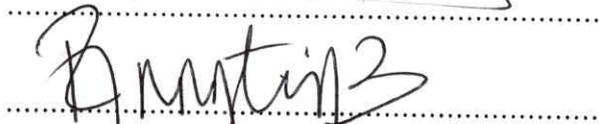
Dr. Nicolás Yutronic



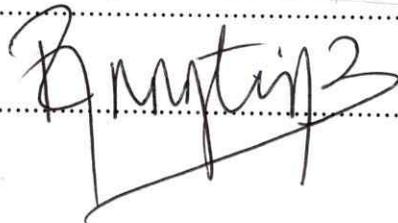
Dr. Ricardo Letelier



Dr. Francisco Martínez



Dr. Ramiro Arratia



*A mi familia,
especialmente a mis Padres
Eliana y Francisco*

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi agradecimiento al Dr. Renato Contreras, Director de esta Tesis, por invitarme a completar aspectos de mi formación en el grupo de Química Teórica.

A los Dres. Alejandro Toro y Patricio Fuentealba, quienes siempre me acogieron con amplia disposición para discutir y revisar acuciosamente el manuscrito final.

Mi particular agradecimiento al Dr. Fernando Mendizábal, por su generosa amistad con la que compartió su experiencia y conocimientos en el área de la Química Teórica, los que me fueron fundamentales para iniciar y desarrollar esta tesis.

A la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, por otorgarme las becas que financiaron los aranceles de mi programa de Magister, de la misma manera agradezco al Departamento de Postgrado y Post Título de la Universidad, por financiar parcialmente esta Tesis a través del Proyecto PG028.

A mis profesores y compañeros de estudio con quienes compartí gratas jornadas.

A mis amigos de siempre por permitirme compartir los momentos gratos e ingratos que siempre acompañan esta actividad, y sin los cuales no podría renovar mi energía y entusiasmo para continuar esta tarea.

INDICE DE MATERIAS

GLOSARIO DE ABREVIATURAS	viii
RESUMEN	ix
ABSTRACT	xi
INTRODUCCION	1
Referencias	22
CAPITULO I	
Modelo para la variación de la energía electrónica total por efecto del contraíón	25
Referencias del Capítulo	31
CAPITULO II	
Modelo Molecular	32
Metodología	33
Referencias del Capítulo	39
CAPITULO III	
Densidad de Estados (DOS) a partir de cálculos de valores propios	40
Referencias del Capítulo	66

CAPITULO IV

Modelo termodinámico	67
Referencias del Capítulo	89

CAPITULO V

Modelo pra la variación de la dureza por efecto del contraión	90
Modelo para $\Delta\eta$	95
Interpretación del término de segundo orden	97
Referencias del Capítulo	104

CONCLUSIONES	105
--------------------	-----

APENDICE 1

Algunos fundamentos de TFD	109
El potencial químico electrónico μ_{el}	110
La dureza absoluta η	113
Relación con la Teoría de Orbitales de Frontera TOM	117
Algunas ecuaciones fundamentales para los cambios de energía	120
Referencias	132

APENDICE 2

Teoría de Orbitales Moleculares en la aproximación de Campo Autoconsistente SCF	134
Método de Hartree-Fock	135
Referencias	146

INDICE DE TABLAS

TABLA 2.1	Variaciones de los parámetros electrónicos debido al dopamiento	38
TABLA 4.1A	Variación de la dureza del polímero dopado con alcalinos para el primer paso del ciclo	77
TABLA 4.1B	Variación de la dureza del polímero dopado con halógenos para el primer paso del ciclo	77
TABLA 4.2A	Cantidad de carga transferida para los sistemas dopados con alcalinos en el primer paso del ciclo	82
TABLA 4.2B	Cantidad de carga transferida para los sistemas dopados con halógenos en el primer paso del ciclo	82
TABLA 4.3A	Transferencia de carga neta desde el dopante al polímero	86
TABLA 4.3B	Transferencia de carga neta desde el polímero hacia el dopante	86
TABLA 4.4	Cantidad de carga redistribuida en el segundo paso del ciclo	88

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Estructura del trans-poliacetileno	2
Figura 1.2	Formación de Bandas a partir de la interacción entre unidades poliméricas	6
Figura 1.3	Energías involucradas en el proceso de ionización	7
Figura 1.4	Niveles de energía mono-electrónicos a) estado fundamental b) estado ionizado	8
Figura 1.5	Creación de estados electrónicos en el espacio interbandas	9
Figura 2.1	Variación del potencial químico electrónico en función de las unidades de $-(CH=CH)-$ agregadas	35
Figura 2.2A	Modelo para t-PA puro	36
Figura 2.2B	Modelo para t-PA dopado	36
Figura 3.1	DOS-global para el modelo de t-PA puro	44
Figura 3.2A	DOS-global para t-PA dopado con 2 átomos de Li	46
Figura 3.2B	DOS-global para t-PA dopado con 2 átomos de Na	47
Figura 3.2C	DOS-global para t-PA dopado con 2 átomos de K	48
Figura 3.3A	DOS-local del átomo dopante y DOS-global de t-PA doapdo con Li	49
Figura 3.3B	DOS-local del átomo dopante y DOS-global de t-PA doapdo con Na	50
Figura 3.3C	DOS-local del átomo dopante y DOS-global de t-PA doapdo con K	51
Figura 3.4A	DOS-global para t-PA dopado con 2 átomos de F	52

Figura 3.4B	DOS-global para t-PA dopado con 2 átomos de Cl	53
Figura 3.4C	DOS-global para t-PA dopado con 2 átomos de Br	54
Figura 3.4D	DOS-global para t-PA dopado con 2 átomos de I	55
Figura 3.5A	DOS-local del átomo dopante y DOS-global de t-PA doapdo con F	56
Figura 3.5B	DOS-local del átomo dopante y DOS-global de t-PA doapdo con Cl	57
Figura 3.5C	DOS-local del átomo dopante y DOS-global de t-PA doapdo con Br	58
Figura 3.5D	DOS-local del átomo dopante y DOS-global de t-PA doapdo con I	59
Figura 3.6A	Variación de η en función de la $E_{el.total}$ para t-PA dopado con la serie de alcalinos	63
Figura 3.6B	Variación de η en función de la $E_{el.total}$ para t-PA dopado con la serie de halógenos	64
Figura 4.1	Ciclo termodinámico para la evaluación de las contribuciones a la variación de la $E_{el.total}$	69
Figura 4.2A	Variación de la dureza del polímero por efecto de la transferencia de carga inducida por el dopamiento con 2 átomos de Li	70
Figura 4.2B	Variación de la dureza del polímero por efecto de la transferencia de carga inducida por el dopamiento con 2 átomos de Na	71
Figura 4.2C	Variación de la dureza del polímero por efecto de la transferencia de carga inducida por el dopamiento con 2 átomos de K	72
Figura 4.3A	Variación de la dureza del polímero por efecto de la transferencia de carga inducida por el dopamiento con 2 átomos de F	73
Figura 4.3B	Variación de la dureza del polímero por efecto de la transferencia de carga inducida por el dopamiento con 2 átomos de Cl	74

Figura 4.3C	Variación de la dureza del polímero por efecto de la transferencia de carga inducida por el dopamiento con 2 átomos de Br	75
Figura 4.3D	Variación de la dureza del polímero por efecto de la transferencia de carga inducida por el dopamiento con 2 átomos de I	76
Figura 4.4A	Correlación entre $\Delta\mu^{ct}$ y ΔN^* para el polímero dopado con metales alcalinos en el primer paso del ciclo	83
Figura 4.4B	Correlación entre $\Delta\mu^{ct}$ y ΔN^* para el polímero dopado con halógenos en el primer paso del ciclo	84

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

- BV** : Banda de Valencia
BC : Banda de Conducción
gap : Banda prohibida o banda de energía entre las BV y BC
 ϵ_f : Nivel de Fermi
 μ_{el} : Potencial Químico Electrónico
t-PA : trans-poliacetileno
X : Contraión o átomo dopante
TBR : Teoría de Banda Rígida
TC : Transferencia de Carga
E_g : Banda Prohibida
I : Potencial de Ionización
A : Electroafinidad
HOMO : Nivel de energía mas alto ocupado
LUMO : Nivel de energía mas bajo desocupado
 η : Dureza
TFD : Teoría de Funcionales de la Densidad
HF : Hartree-Fock
 E_{el} : Energía electrónica
TOM : Teoría de Orbitales Moleculares
DOS : Densidad de Estados
N : Número de electrones del sistema
 ΔN : Diferencia del número de electrones
 ρ : densidad electrónica

RESUMEN

El efecto electrostático y electrónico que el contraíón produce en el proceso de dopamiento del *trans*-poliacetileno (**t-PA**), puede ser analizado dentro de un esquema mixto que incorpora algunos conceptos de la teoría de funcionales de la densidad (TFD), y el modelo de Hartree-Fock. Descriptores electrónicos tales como el potencial químico electrónico y dureza química permiten definir adecuadamente el tamaño del modelo molecular mínimo representativo del sólido real; describen cualitativamente la magnitud y la dirección de la transferencia de carga asociada al dopamiento y permiten predecir las variaciones del **gap** de energía que separa las bandas de valencia y de conducción, que son asociadas con los cambios de los patrones de conductividad eléctrica en este sólido orgánico, cuando es dopado con agentes oxidantes / reductores de distinta naturaleza.

En esta tesis se estudió el efecto del dopamiento del **t-PA** con metales alcalinos y halógenos. Se derivó una expresión para la variación de la energía electrónica en términos de una componente electrostática, proporcional a la variación del potencial químico electrónico ($\Delta\mu$) y una variación de segundo orden proporcional al cambio de la dureza química global ($\Delta\eta$) inducida por el dopamiento. Los resultados obtenidos para los sistemas **t-PA**····**X**; donde **X** = Li, Na, K, F, Cl, Br, y I muestran que : a) independiente de la naturaleza del contraíón,

la variación del **gap** de energía está dada por $\Delta\eta < 0$, en acuerdo con los modelos de banda rígida y con los resultados experimentales de conductividad. b) La variación de la energía electrónica desde el t-PA puro al t-PA dopado muestra una dependencia lineal, con pendiente negativa, con la dureza del sistema; independiente de la naturaleza del contraión. c) La escasa contribución del cambio global del potencial químico electrónico a la variación de la energía electrónica se explica por la compensación de las contribuciones de transferencia de carga y la variación del potencial químico electrónico asociado a la realjación nuclear del t-PA, que conduce probablemente a la formación de solitones en t-PA \cdots X. La variación de la dureza, o **gap** de energía, aparece en este modelo, como naturalmente asociada a la fluctuación del potencial electrostático del sistema.

Una expresión general para la $\Delta\eta$ obtenida por Teoría de Perturbaciones y analizada en los límites de régimen de baja y alta transferencia de carga, permite concluir que $\Delta\eta$ es proporcional al potencial electrostático del sistema o proporcional a la fluctuación del potencial, respectivamente.

ABSTRACT

It is possible to analyze the electrostatic and electronic effects induced by the counterion X in the doping process of *trans*-polyacetylene (**t-PA**), from a mixed model that introduces electronic descriptors defined in the context of density functional theory (**DFT**) and Hartree-Fock like calculations.

The proposed model allows the definition of a suitable molecular model, representative of the actual solid. It also allows the correct description of the amount and direction of the charge transfer process associated with doping, and correctly predicts the variation of the energy gap, represented by the variation of the global hardness $\Delta\eta$. The variations of $\Delta\eta$ are in good agreement with previous band theory results, and also explains the change in the conductivity pattern experimentally observed in doped **t-PA**.

In this thesis, the effect of the counterions $X = \text{Li, Na, K, F, Cl, Br}$ and I upon doping in **t-PA** is analyzed. An approximate relationship between the change in the electronic energy (ΔE_{el}) and the variations of the electronic chemical potential, $\Delta\mu$, and the variation of global hardness, $\Delta\eta$, is derived. The first contribution represents the electrostatic part of ΔE_{el} , whereas the second order term describes the electronic polarization response of the doped system. The results

obtained for the series of alkaline and halogens doping agent shows that : a) Independently of the nature of the doping agents, a negative variation $\Delta\eta < 0$, is obtained. This result is in agreement with band theory calculations and also explains the change in the conductivity pattern experimentally observed. b) The variations of ΔE_{el} display a lineal response, with negative slope, with the global hardness variations and c) the low contributions of the electrostatic term to ΔE_{el} is explained in term of a compensating effect coming from the changes in the electronic chemical potential corresponding to the charge transfer and relaxation process.

The variations of the energy gap naturally appears associated to the fluctuation of the electrostatic potential induced by the charge transfer.

INTRODUCCION

Es ampliamente conocido que la incorporación de agentes dopantes mejora notablemente la conductividad de polímeros orgánicos [1-5]. Este cambio en las propiedades electrónicas se lleva a cabo a través de un proceso de transferencia de carga, llamada dopamiento, desde o hacia el polímero promovida por el agente dopante mediante un proceso redox.

A nivel de estructura electrónica, la propiedad que se modifica principalmente entre otras, es la separación de las bandas acupadas (banda de valencia, **BV**) y desocupadas (banda de conducción, **BC**) de energía, conocido como **gap** de energía o banda prohibida.

El **gap** de energía se modifica por desplazamiento de las bandas de valencia y de conducción sincrónicamente a energías mayores y menores, respectivamente, creando estados electrónicos en la banda prohibida, por efecto de una distorsión estructural, similar al efecto **Jahn-Teller** [6], inducida por el agente dopante. Estos *defectos* estructurales van acompañados de un cambio en el número de electrones (transferencia de carga), los cuales ocupan estos nuevos estados creados [7]. Dependiendo de la magnitud de la distorsión estructural, los estados prohibidos se ubican cada vez mas próximos al nivel de fermi (ϵ_f); el

cual en el límite de la temperatura absoluta ($T \rightarrow 0$) corresponde al potencial químico electrónico del sistema (μ_{el}).

El *trans*-poliacetileno (*t*-PA) en su estado fundamental, es un semiconductor con un **gap** de energía sobre los 1.4 eV, pero a través del mecanismo de dopamiento, puede llegar a ser tan buen conductor como el Cobre [8]. Hasta el momento son muchos los estudios que se han dedicado a explicar este interesante fenómeno electrónico, presentándose como un tema muy atractivo desde el punto de vista teórico en sus distintos niveles de aproximación [9-12]. Estos cálculos han sido hechos en oligómeros o dímeros del polímero (*t*-PA), escogidos arbitrariamente, para intentar explicar y justificar las propiedades en el estado conductor de este material. Son pocos los trabajos que se han dedicado a estudiar el efecto directo que causa el contraión, o átomo dopante, sobre las variaciones que experimenta el **gap** de energía, como propiedad que determina las características conductoras de un material.

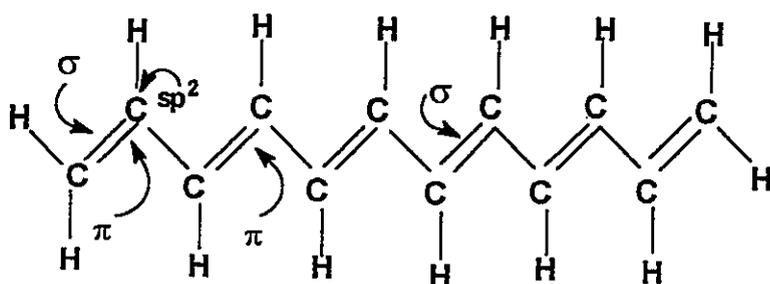


Figura 1. Estructura del *trans*-Poliacetileno.

El *t*-PA (figura 1) en su estado fundamental es, dentro de la gran variedad de polímeros, el que ha recibido la mayor atención por ser uno de los polímeros lineales conjugados mas simples, asociado a una estructura de cadena mono-dimensional. En ella, cada átomo de carbono está enlazado a través de un enlace σ a un átomo de hidrógeno y a dos átomos de carbono con hibridación sp^2 . Si se considera el plano de la molécula como el plano XY , habrá un electrón p_z (π) por átomo de carbono que no participa del esqueleto σ . Serán estos electrones π disponibles, (por ejemplo dentro de la teoría de Hückel [13]), los que darán origen a la formación de una banda semillena, como lo esquematiza la Teoría de Banda Rígida (**TBR**) [14]. En esta teoría, se supone que para el estado fundamental de un sistema neutro que contiene N electrones son ocupados los $N/2$ niveles mas bajos en energía , cada uno de los cuales contiene dos electrones con espines opuestos. El modelo de banda rígida supone que después del proceso de transferencia de carga (TC) asociado al dopamiento, un electrón o un múltiplo entero, es removido desde la **BV** o adicionado a la **BC**, sin que ocurra una modificación en la estructura electrónica del polímero. En otras palabras, se desprecia el efecto de polarización electrónica asociado a la TC. Esta limitación del modelo de **BR** no es sólo intuitiva, ya que la presencia del agente dopante implica automáticamente un cambio significativo en el potencial electrostático en las vecindades del contraión, y que compromete una región particularmente *localizada* del polímero (por ejemplo la aparición de defectos estructurales que se discutirán mas adelante). La variación del potencial debido a los núcleos implica necesariamente una redistribución electrónica, lo que es consistente con el teorema de Hohenberg y Kohn [15]. Uno de los objetivos centrales de esta tesis,

es ir mas allá del modelo de **BR**, para evaluar, en forma aproximada, el efecto de polarización electrónica inducida por el contraión.

Este sistema π del polímero, localiza en el esqueleto carbonado, enlaces alternados dobles y simples. En general los polímeros orgánicos al igual que los polímeros organometálicos e inorgánicos que cristalizan en una cadena extendida, son ideales tanto para un análisis desde el punto de vista experimental como teórico, si las interacciones intercadenas son débiles [16]. Tal es el caso del *t*-PA, el que permite una buena aproximación al considerar solo una cadena aislada como determinante de la estructura electrónica del material [17].

Para el *t*-PA dopado, son variados los modelos que se proponen para describir este estado [18-21], siendo los mas aceptados aquellos que postulan la formación de defectos a lo largo de la cadena polimérica, denominados solitones o bipolarones. El desarrollo de uno u otro dependerá de los niveles de dopamiento a que es sometido el polímero.

El proceso de dopamiento debe ser visto, esencialmente, como una reacción de óxido-reducción en la fase orgánica [22]. A través de este proceso, el polímero es convertido en un complejo iónico constituido por el catión polimérico (o anión) y un contraión, el cual es la forma reducida (u oxidada) del agente oxidante (o agente reductor). En la terminología de la física del estado sólido, el uso de un oxidante, corresponde a un dopamiento tipo *-p* y el uso de un agente reductor, corresponde a un dopamiento tipo *-n*. Así los electrones de carácter π pueden ser removidos o adicionados para formar un ion polimérico sin perturbación de los enlaces σ , responsables de mantener el esqueleto polimérico. Llevar a cabo este proceso es relativamente fácil, puesto que el *t*-PA se

caracteriza por poseer un potencial de ionización (I) pequeño y una gran electroafinidad (A). Este proceso de oxidación y reducción induce la aparición de cargas en el polímero.

En un polímero, al igual que en los cristales, la interacción entre las unidades poliméricas (o celdas en el caso de sólidos), lleva a la formación de bandas electrónicas. Los niveles electrónicos más altos ocupados, constituyen la **BV** y los niveles más bajos desocupados dan origen a la **BC**. El ancho que separa ambas bandas, conocida como banda prohibida (E_g) o **gap** de energía (figura 2), es la que determinará las propiedades eléctricas intrínsecas del material en el estado puro. En general para todos los polímeros orgánicos conjugados, el ancho de esta banda es mayor que 1.5 eV.

En un principio el aumento que se observó en la conductividad de los polímeros orgánicos, sometidos a dopamiento, se explicó como lo predice la **TBR**, a través de estados electrónicos vacíos que se formaban durante este proceso, debido a la remoción de electrones desde los estados más altos de la **BV** en el caso de un dopamiento tipo $-p$ (oxidación) o adición de ellos a los estados más bajos de la **BC**, dopamiento tipo $-n$. Sin embargo, esta suposición fue cuestionada cuando se descubrió que polímeros como el *t*-PA o el polipirrol, al mejorar su conductividad, no mostraban estar asociados a la formación de radicales, pero sí a portadores de carga sin espín [23].

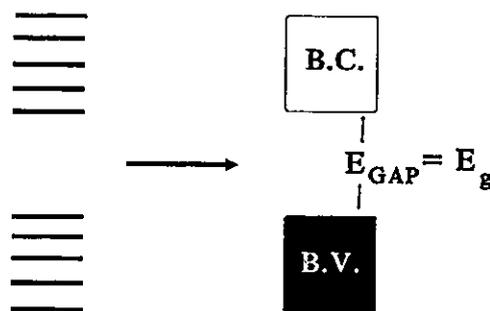


Figura 2. Formación de Bandas a partir de la interacción entre unidades poliméricas.

En moléculas orgánicas, la geometría de equilibrio del estado ionizado es distinta a la del estado fundamental. Por ejemplo, los polímeros con carácter aromático en su estado fundamental, muestran ser de tipo quinoidal en el estado ionizado. Las energías involucradas para alcanzar el estado ionizado se muestra esquemáticamente en la figura 3. En ella se observa que el proceso de ionización puede ser visto como una transición vertical tipo **Frank-Condon**, asociada a una energía E_{IP-V} , luego en el estado excitado, tiene lugar una distorsión geométrica, la cual le significa al sistema una ganancia de energía asociada a la relajación del sistema (E_{rel}).

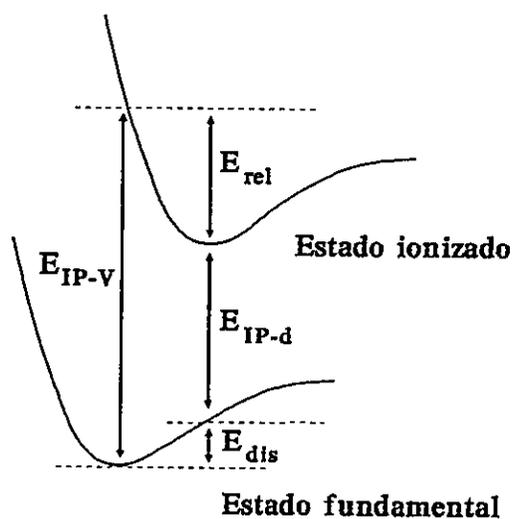


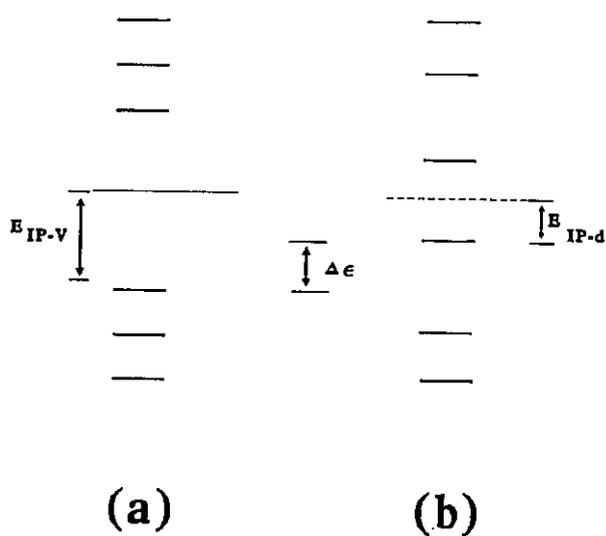
Figura 3. Energías involucradas en un proceso de ionización.

Esta situación también puede ser interpretada en el orden inverso, primero como si la molécula en su estado fundamental fuera distorsionada a la geometría de equilibrio del estado ionizado, lo que compromete al sistema con una energía de distorsión (E_{dist}). A nivel de energías mono electrónicas de la molécula, esta distorsión se manifiesta en el corrimiento hacia energías más positivas del nivel más alto ocupado (HOMO) y un corrimiento hacia energías más negativas del nivel más bajo desocupado (LUMO) (ver figura 4). Así se procede a la ionización de la molécula una vez distorsionada, siendo su costo energético E_{IP-d} .

A partir de la figura 3, se observa claramente que es mas favorable, desde el punto de vista energético, lograr la relajación de la geometría del estado ionizado cuando la cantidad $E_{IP-V} - E_{IP-d}$ correspondiente a $\Delta\epsilon$ de la figura 4, es mas grande que E_{dist} .

Figura 4. Niveles de energía mono-electrónicos.

- a) estado fundamental
- b) estado ionizado



Esta interpretación a nivel conceptual, es la que permite explicar el mecanismo que sufren los polímeros orgánicos durante el proceso de dopamiento, ya que en estas cadenas poliméricas, pareciera ser energéticamente mas favorable localizar la carga que aparece en la cadena, y luego en torno a ella, producir una distorsión local (relajación). Este proceso provoca la aparición de estados electrónicos localizados en el **gap de energía**, debido al corrimiento de los niveles **HOMO** y **LUMO**, como se explicó anteriormente (figura 5), dejando así nuevamente en el estado ionizado a la **BV** completamente llena y a la **BC** completamente vacía.

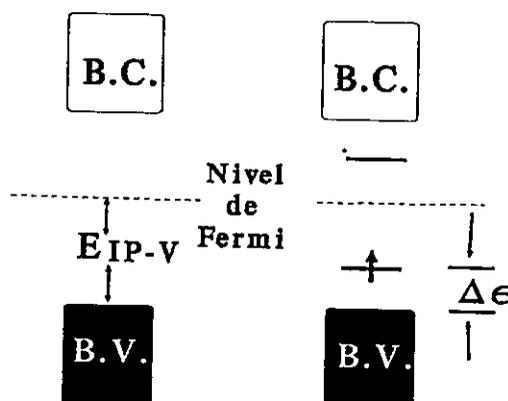


Figura 5. Creación de estados electrónicos en el espacio interbandas.

Si se considera el caso de la oxidación, es decir la remoción de un electrón desde la cadena, lo que se hace es bajar la energía de ionización en una cantidad $\Delta\varepsilon$. Si este $\Delta\varepsilon$ es mas grande que la energía requerida para distorsionar la red localmente en torno a la carga (E_{dis}), este proceso de localización de la carga se hace favorable. Este proceso entonces implica la formación de lo que en física de sólidos se denomina polarón. En términos químicos, el polarón corresponde a un ion radical (spin=1/2) asociado a una distorsión local de la red y la presencia de estados electrónicos localizados en el **gap** de energía que se denominan estados polarón.

La cantidad $\Delta\varepsilon - E_{\text{dis}}$ ($= E_{\text{rel}}$), corresponde a la energía de unión del polarón. La formación de este tipo de defectos creados en polímeros orgánicos conjugados, ha demostrado ser energéticamente favorable, por ejemplo, la energía de unión del polarón, para *t*-PA es de aproximadamente 0.05 eV, para poli-p-fenileno es de 0.03 eV y 0.12 eV en polipirrol [24].

Cabe destacar que la creación de este tipo de defectos localizados en el espacio interbanda, no dan necesariamente un carácter metálico al material.

Ahora, si a partir de un estado polarón, se provoca una oxidación sobre el sistema, se da origen a la formación de un estado bipolarón, el que queda definido como un dicación (dos cargas), asociado a una distorsión local en la red mas fuerte que la provocada por el polarón [25]. La formación de un bipolarón implica que la energía ganada por la interacción con la red es mas grande que la repulsión coulombica entre las dos cargas del mismo signo, ambas en la misma ubicación, ya que la relajación en la red alrededor de dos cargas es mas notoria que en torno a una, es decir E_{dist} para el bipolarón será mas grande que para el polarón y los

estados electrónicos bipolarón que aparecen en el **gap** se encontrarán mas cerca de ϵ_f que el del estado polarón y simétrico respecto de él.

La disminución del Potencial de Ionización , es mas significativa en el caso del bipolarón ($2\Delta\epsilon^{bip}$) que para dos polarones ($2\Delta\epsilon^{pol}$). Esto explicaría porque un bipolarón es termodinámicamente mas estable que 2 polarones, a pesar de la repulsión coulombica entre dos cargas similares.

El *t-PA*, por razones puramente topológicas, debido a su particular alternancia de enlaces, presenta defectos estructurales fuertes que se traducen en una zona de ecualización entre los átomos de carbono, que involucra aproximadamente 20 átomos, que separa zonas de alternancia opuesta [26]. Este defecto se propaga libremente, como una onda solitaria que no dispersa energía y recibe, por lo tanto el nombre de *solitón*. El *solitón* es entonces un portador de carga, que dependiendo de su número de ocupación, puede ser cargado o neutro, y puede presentar o no espín.

Este defecto en el polímero tiene asociado un estado electrónico ligado el que aparece muy cercano al nivel de Fermi (o μ_{el}). Si este estado electrónico ligado contiene un electrón, se dice que el solitón es neutro con un espín 1/2 y su comportamiento es paramagnético. Si el estado ligado está vacío, entonces el solitón es cargado positivamente, con espín cero y es diamagnético. Análogamente su doble ocupación podría llevar a un espín cero y se dice que el solitón está cargado negativamente.

La teoría de solitones permite predecir ciertas propiedades físicas que se derivan de las cargas que se desarrollan en el sistema bajo dopamiento. La

longitud de los enlaces es alterada en torno a este defecto, lo que se evidencia a través de los modos vibracionales en el infrarrojo, para niveles bajos de dopamiento [27-28].

Una de las técnicas usadas para poner en evidencia la formación de solitones es la susceptibilidad magnética (χ). Los resultados obtenidos por Ikehata et al. [29], para medir la susceptibilidad de espín fueron obtenidas usando técnicas cuantitativas de resonancia de espín. Estos experimentos muestran como el número de espines desapareados disminuye en tanto aumentan los niveles de dopamiento. Estos estudios se muestran de acuerdo con los resultados obtenidos por Weinberger et al. [30] en el año 1979 y son consistentes con el mecanismo de conducción vía formación de solitones neutros para niveles leves de dopamiento y de solitones cargados a niveles altos. La contribución de la ley de Curie decrece al dopar el sistema, y la susceptibilidad de Pauli es pequeña muy cercana a cero, en el límite de la saturación del polímero por el dopante. Es decir, el mejoramiento de la conductividad eléctrica de estos polímeros va acompañada del incremento diamagnético de la muestra. Estos trabajos permiten concluir que estos portadores de carga no poseen espín.

Trabajos de absorción óptica realizados por Suzuki y Heeger [31], también demuestran la formación de estados electrónicos localizados próximamente al nivel de Fermi. Estos trabajos se realizaron en películas de *t*-PA puro y luego se obtuvieron sus espectros ópticos a distintos niveles de dopamiento. En ellos se observa una banda intensa de absorción a 1.95 eV. Esta banda principal ha sido atribuida a la transición interbandas, es decir, una transición desde la VB a la BC. Los cambios de aparición de los picos es de alrededor de 0.2 eV.

La generación de defectos en el polímero puede realizarse a través de dos métodos, uno de ellos es la fotogeneración de solitones, en cuyo caso no hay participación de contraiones, y la absorción característica aparece siempre a energías mas bajas, aproximadamente 0.5 eV comparadas con la energía del nivel de Fermi. El segundo método, el de interés en este trabajo, es la creación de solitones por medio de dopamiento químico. Estos solitones son portadores de carga positiva o negativa y no poseen espín.

Los estados electrónicos por lo general son referidos como estados solitón localizados en el medio de la banda **gap** (nivel de Fermi), a pesar de que cuantitativamente no sea correcto, ya que en el *t*-PA, la energía de absorción involucrada para crear el estado solitón es de aproximadamente de 0.7 eV, siendo el ancho de la banda prohibida de aproximadamente 1.8 eV. Esta diferencia en los valores del nivel de Fermi o potencial electroquímico, se deben principalmente a efectos de correlación y al potencial de ionización de los iones dopantes.

Hasta el momento, todos los estudios realizados en conductividad de polímeros orgánicos conjugados han estado orientados a describir la variación de las propiedades ópticas, espectroscópicas y físicas que sufre el polímero en este proceso de dopamiento o de fotoinducción [33-34]. Desde el punto de vista teórico, los estudios han estado orientados a la descripción de las propiedades topológicas que sufre el polímero (ubicación de contraiones en la red, defectos que se desarrollan, alternancia de enlaces), pero el estudio del efecto del contraión en la cadena, como la descripción del tipo de interacciones que se desarrolla entre el polímero y el contraión ha sido escasamente estudiado y se define como uno de los objetivos centrales de esta Tesis.

El estudio teórico de los sistemas dopados generalmente se ha efectuado a partir de la Teoría de Bandas, dejando con esto fuera toda posibilidad de conocer las interacciones de tipo local que se establecen entre el contraión y la cadena polimérica.

Una de las interacciones mas importantes que se desarrolla con el contraión es el efecto electrostático, que generalmente se desprecia y que fue incorporado por Stafstöm [35], en un modelo general que introduce en el Hamiltoniano del sistema, el efecto proveniente de otras cadenas situadas en el entorno, como un efecto tipo *solvente global*. Pero este modelo no separa en forma explícita el efecto electrostático debido al contraión y al entorno sobre las propiedades electrónicas del material.

Hasta el momento los estudios experimentales han estado basados en la variación de las propiedades ópticas y magnéticas del polímero en función de la concentración de dopante. Estos estudios han indicado que defectos como los solitones serían los defectos mas estables conocidos a bajos niveles de dopamiento antes de alcanzar niveles críticos en la concentración de dopante. Esta información está de acuerdo con la estructura de bandas de solitones en polímeros dopados [36]. Una alta concentración de solitones en la red, genera una banda mas ancha en torno al nivel de Fermi [37].

Sin embargo, en todos estos cálculos tampoco se ha tomando en cuenta el efecto de polarización electrónica generado por el contraión. Como una primera aproximación para investigar si la naturaleza de las impurezas dopantes son responsables de la disminución energética del ancho de la banda prohibida, el estudio realizado por Stafstöm incluyó tanto el potencial electrostático de la

impureza, como también las interacciones intercadenas incluidas en el hamiltoniano que describe al sistema. Este efecto fue incluido como un número que representa globalmente al potencial expresado como $V(\bar{r})$. Es necesario señalar sin embargo en este punto, que el potencial que ejerce cualquier especie cationica o aniónica, se define como :

$$\begin{aligned}
 V(\bar{r}) &= -\frac{Z}{r_A} + \int d\bar{r}' \frac{\rho(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \\
 (1) \qquad &= v(\bar{r}) + \Phi_{\text{hartree}} \\
 &= \Phi_{\text{nuclear}} + \Phi_{\text{electrónico}}
 \end{aligned}$$

y depende por lo tanto del número atómico Z , del radio atómico \bar{r}_A , lo que define a $v(\bar{r})$ y de la densidad electrónica $\rho(\bar{r})$, que construye al potencial que generan los electrones, lo que se conoce como potencial de hartree (Φ_{hartree}). Así, esta expresión contiene al potencial electrostático particionado en una contribución coulombica (Φ_{nuclear}), debido a la carga formal del contraión en su estado oxidado o reducido, separado del efecto proveniente de su estructura electrónica ($\Phi_{\text{electrónico}}$).

Por lo tanto, este trabajo intenta considerar al potencial que ejerce el contraión en forma explícita. De esta manera $V(\bar{r})$ permitirá separar los efectos electrostáticos de aquellos denominados orbitales o también de polarización electrónica.

Se espera entonces, que los efectos electrostático y electrónico, varíen sensiblemente a través de una serie de contraiones cargados negativamente ó positivamente, así como a través de un grupo específico del sistema periódico.

También en esta tesis se pretende contribuir a la comprensión física, a nivel microscópico, de los factores que modifican la estructura electrónica del *t*-PA por dopamiento con agentes oxidantes y reductores, y que provocan a nivel macroscópico un incremento en las propiedades conductoras, observadas en este sistema. La hipótesis de trabajo establece que los métodos de la química cuántica proveen los conceptos y la metodología adecuada de cálculo que permiten describir con cierto detalle, más allá del modelo clásico de BR, los cambios estructurales y electrónicos inducidos por la presencia de los agentes dopantes; dado que como se mencionó anteriormente, el dopamiento del *t*-PA procede a través de un proceso redox. Se pueden distinguir dos factores principales que gobiernan el cambio de la estructura electrónica del material : en primer lugar el proceso de transferencia de carga desde o hacia el material, proceso que en el modelo de BR supone la transferencia de uno, o un múltiplo entero de electrones, pero que en el contexto del modelo químico que se propone, puede ser un número fraccionario de electrones. En segundo lugar, y como consecuencia de la transferencia de carga, ambos subsistemas, el material oxidado o reducido y el contraión (X), quedan cargados y por consiguiente, dentro de un régimen de

interacción electrostática. La magnitud del efecto electrostático, depende naturalmente de la magnitud de la transferencia de carga y del potencial electrostático del contraión.

Para describir la transferencia de carga en términos cuantitativos, es necesario definir un índice que de cuenta de la magnitud y dirección de la transferencia. Este índice ha sido definido como el potencial químico electrónico. μ_{el} [38] :

$$(2) \quad \mu_{el} = \left[\frac{\partial E}{\partial N} \right]_v \cong - \left(\frac{I + A}{2} \right)$$

Esta definición se deriva por *analogía* con la definición de la termodinámica, en el sentido que describe la variación de la E_{el} del sistema, frente a la variación del número de partículas N , manteniendo el resto de los grados de libertad del sistema fijos. La expresión (2) es útil, ya que además provee una fórmula operacional sencilla, que introduce el Potencial de Ionización I , y la Electroafinidad A , ambas cantidades accesibles a partir de los datos experimentales o aproximadas teóricamente dentro de la teoría de Orbitales Moleculares.

Existen diferentes niveles de aproximaciones para μ_{el} a través de la ecuación 2. El mas obvio es introducir valores experimentales de I y A . Sin embargo, cuando se trabaja con modelos moleculares y no con moléculas reales, es necesario aproximarlos.

Una vez definido el modelo molecular, es interesante analizar la variación del **gap** que separa las **BV** y la **BC**, que como se vio anteriormente es el rasgo determinante de la conductividad en estos sistemas. Este **gap** también admite una definición cuantitativa en TFD [39] :

$$(3) \quad \eta = \left[\frac{\partial \mu}{\partial N} \right]_v \cong I - A$$

El objetivo central de esta tesis, es entonces analizar los factores electrostáticos y no-electrostáticos inducidos por el contraión, que provocan las variaciones observadas en $\Delta\eta$.

En el Capítulo I, se desarrolla un modelo basado en los descriptores de la estructura electrónica definidos en el contexto de la Teoría de Funcionales de la Densidad, tales como el potencial químico electrónico (μ_{el}) y la dureza global (η). En el marco de esta teoría, se ha buscado una expresión que permita describir

los cambios en la energía electrónica total (E_{el}), asociado con la transición desde un estado fundamental a otro, en términos del conjunto de variables $\{ \Delta\mu, \delta v(\bar{r}) \}$ [40], donde el potencial químico y el potencial externo efectivo ($v(\bar{r})$), debido al campo creado por los núcleos, varían por influencia del contraión que se utiliza como dopante. Esta teoría es útil principalmente porque las fórmulas operacionales que se obtienen, permiten cuantificar los parámetros electrónicos asociados, como los mencionados. La TFD puede ser usada en combinación con la Teoría de Orbitales Moleculares [41], la que proporciona índices electrónicos que permiten evaluar μ y η . En esta formulación desarrollada por TFD, se distinguen dos términos: uno de primer orden descrito por la variación del potencial químico electrónico y otro de segundo orden que muestra la variación de la dureza del sistema. Es así que es altamente interesante analizar este segundo término de la ecuación obtenida para la variación de la energía electrónica del sistema, dado que es la propiedad de interés en este trabajo.

En el Capítulo II se muestra el modelo molecular propuesto para el estudio del efecto del contraión en la estructura electrónica de un material. Se ha obtenido un modelo molecular de este sólido que retiene las características de la estructura electrónica del material real, utilizando el μ_{el} como criterio físico para simular el nivel de Fermi, lo que permite definir el tamaño de la estructura de trabajo. Este criterio está basado en la invarianza del potencial químico electrónico, con respecto a la adición de unidades poliméricas [42]. Como contraiones se emplearon los metales alcalinos y la serie de Halógenos. La metodología empleada en los cálculos es a nivel semiempírica, para la cuantificación de los índices electrónicos.

En el Capítulo III se muestran y discuten los resultados obtenidos en una primera aproximación, para visualizar los cambios que sufre la estructura electrónica del material cuando es sometido a reacción de dopamiento. El estudio se hace a través del análisis de la distribución de Densidades de Estado (DOS) a partir de cálculos de valores propios. Inspirados en la inspección de las DOS, se ha propuesto el diseño de un CicloTermodinámico que se muestra en el Capítulo IV. Este ciclo postula la participación de un complejo de Transferencia de Carga que permite evaluar la cantidad de carga transferida a lo largo del proceso redox y su distribución entre los reactantes y posteriormente entre el complejo postulado y el sistema correspondiente al material dopado. Se cree que la participación de un complejo de esta naturaleza podría mostrar que el efecto en la variación de μ_{el} , es dependiente de la especie dopante, la que se muestra como poco contribuyente al observar los estados iniciales y finales.

Las propiedades electrónicas de las estructuras involucradas en el ciclo termodinámico antes señalado, fueron obtenidas a partir de cálculos INDO/S [44] utilizando las coordenadas cartesianas obtenidas de las optimizaciones hechas a través de la metodología AM1 del paquete MOPAC 6.0 [45]. Lo primero que se realizó fue la optimización completa del modelo molecular propuesto para representar al polímero, luego se optimizó la distancia de interacción de los átomos dopantes sin incluir la relajación del polímero (proceso que involucra sólo la transferencia de carga). El tercer y último paso consistió en optimizar la geometría del polímero que contenía al defecto en interacción con los átomos dopantes.

Los resultados obtenidos en los capítulos precedentes pueden ser racionalizados mediante un modelo teórico simple, presentado en el Capítulo V. En este modelo se expresa la variación de la dureza $\Delta\eta$ en función de un término electrostático, escrito como una corrección de primer orden en Teoría de Perturbaciones [43] ; y un término de segundo orden que se escribe en términos de la fluctuación del potencial electrostático del sistema, el que queda expresado naturalmente en este modelo, como una contribución asociada a la polarización electrónica del sistema inducida por la transferencia de carga. La expresión general analizada en los límites de régimen de alta y baja transferencia de carga, provee una herramienta de análisis simple, y que predice que dentro de un régimen de baja transferencia de carga, $\Delta\eta$ es proporcional al potencial electrostático. Por otro lado, dentro de un régimen de alta transferencia de carga, $\Delta\eta$ es proporcional a la fluctuación del potencial electrostático, lo que se ha denominado contribución de polarización orbital. Es sensiblemente este aspecto de la teoría el que induce a la interpretación mas allá de la **TBR** y pretende ser una de las contribuciones centrales de esta tesis.

Finalmente, el Capítulo VI contiene las conclusiones finales de esta tesis.-

REFERENCIAS

- 1.- C.K. Chiang and H. Shirakawa, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- 2.- A. Ali Bernamara, M. Galtier and A. Montaner, *Synth. Met.* **41-43**, 45 (1991).
- 3.- P. Plaggio, C. Bottero, A. Sommazzi, C. Cuniberti and G. Dellepiane, *Synth. Met.* **28**, D53 (1989).
- 4.- R.H. Baughman, J.L. Brédas, R.R. Chance, R.L. Elsenbaumer and L.W. Shacklette, *Chem. Rev.* **82**, 209 (1982).
- 5.- Y.W. Park, C.O. Yoon and B.C. Na, *Synth. Met.* **41-43**, 27 (1991).
- 6.- R. Hoffmann, "Solid and Surfaces : A Chemist's view of Bonding in Extended Structures", VCH Publishers, Inc. New York, Pag. 92 (1988).
- 7.- L.M. Tolbert and J.A. Schomaker, *Synth. Met.* **41-43**, 169 (1991).
- 8.- A.O. Patil, A.J. Heeger and F. Wudl, *Chem. Rev.* **88**, 183 (1988).
- 9.- G. Hennico, J. Delhalle, J.M. André, J.M. Toussaint and J.L. Brédas, *Synth. Met.* **28**, D259 (1989).
- 10.- L.A. Burke, K.K. Jespersen, *Synth. Met.* **22**, 51 (1988).
- 11.- O. Rubner, W. Förner and J. Ladik, *Synth. Met.* **61**, 279 (1993).
- 12.- W. Rong-Shun and M. Ling-peng, *Synth. Met.* **28**, D483 (1989).
- 13.- R. Hoffman, *Chem. Phys.* **39**, 1397 (1967).
- 14.- M. Springborg, H. Kiess, P. Hedegard, *Synth. Met.* **31**, 281 (1989).
- 15.- P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- 16.- R. Hoffmann, C. Janiak and C. Killmar, *Macromolecules* **24**, 3725 (1991).

- 17.- A. Karpfen, *J. Chem. Phys.* **75**, 238 (1981).
- 18.- D.S. Wallace, A.M. Stoneham, W. Hayer, A.J. Fisher and A. Testa, *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 3905 (1991).
- 19.- C. Tanaka and J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66**, 357 (1993).
- 20.- J.L. Brédas, R.R. Chance and R. Silvey, *Phys. Rev. B* **26**, 5843 (1982).
- 21.- S. Kivelson and A.J. Heeger, *Synth. Met.* **17**, 183 (1987).
- 22.- J.L. Brédas and G.B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309 (1985).
- 23.- Philip Phillips and Luis Cruz, *Synth. Met.* **65**, 225 (1994).
- 24.- J.L. Brédas, J.C. Scott, K. Yakushi and G.B. Street, *Phys. Rev. B : Condens. Matter* **30**, 1023 (1984).
- 25.- C. Tanaka and J. Tanaka, *Synth. Met.* **43**, 4377 (1993).
- 26.- C. Tanaka and J. Tanaka, *Synth. Met.* **41-43**, 3709 (1991).
- 27.- E. Mulazzi and Ripamonti and S. Lefrant, *Synth. Met.* **41-43**, 1337 (1991).
- 28.- E. Mulazzi and S. Lefrant, *Synth. Met.* **28**, D323 (1989).
- 29.- S. Ikehata, J. Kaufer, A. Pron, T. Woerner and A.J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1123 (1980).
- 30.- B.R. Weinberger, J. Kaufer, A. Pron, A.J. Heeger and A.G. Mac Diarmid, *Phys. Rev. B* **20**, 223 (1979).
- 31.- N. Suzuki, M. Ozaki, S. Etermad, A.J. Heeger and A.G. Mac Diarmid, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1209 (Errata 1463) (1980).
- 32.- X.Q. Yang, D.B. Tanner, M.J. Rice, H.W. Gibson, A. Feldblum and A.J. Epstein, *Solid. State Commun.* **61**, 335 (1987).
- 33.- D.B. Tanner, G.L. Doll, A.M. Rao, P.C. Eklund, G.A. Arbuckle and A.G. Mac Diarmid, *Synth. Met.* **28**, D141 (1989).
- 34.- A. Georgia, A. Arbuckle, N.M. Buecheler, C. Clark and A. Wille, *Synth. Met.* **63**, 35 (1994).

- 35.- S. Stafström, *Phys. Rev. B* **43**, 9158 (1991).
- 36.- E.M. Conwell and H.A. Mizes, *Synth. Met.* **62**, 197 (1994).
- 37.- S. Stafström, *Synth. Met.* **41-43**, 3657 (1991).
- 38.- R.G. Pearson, *J. Chem. Ed.* **64**, 561 (1987).
- 39.- R.G. Parr and R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7512 (1983).
- 40.- J.L. Gázquez in "Structure and Bonding", Ed. Springer-Verlag, V80, pag. 30 (1993).
- 41.- A. Szabo and N.S. Ostlund in "Modern Quantum Chemistry", Ed. J. Wiley (1988).
- 42.- F. Mendizábal and R. Contreras, *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 819 (1995).
- 43.- I.N. Levine, "Quantum Chemistry", Eds. John Wiley & Son, 4th Edition (1992).
- 44.- M.C. Zerner and J.E. Ridley, *Theoret. Chim. Acta* a) **32**, 111 (1973), b) **42**, 223 (1976).
- 45.- M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy and J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).

CAPITULO I

MODELO PARA LA VARIACION DE ENERGIA ELECTRONICA TOTAL POR EFECTO DEL CONTRAION

El formalismo de la TFD permite evaluar el efecto que provoca un agente perturbativo sobre la estructura electrónica de un sistema [1,2]. Este efecto puede ser evaluado a nivel de la variación en la energía electrónica asociada con la transición desde un estado fundamental a otro (Apéndice 1). Tal es el caso de la perturbación a la que se somete un sistema polimérico semiconductor al ser expuesto a un agente dopante para mejorar su conductividad. Para ello, se considera a cada sistema por separado, tanto el polímero *puro* como el polímero dopado, en sus estados fundamentales respectivos.

La diferencia de energía entre los dos estados fundamentales considerados, se puede escribir :

$$(1) \quad \Delta E = E[\rho] - E^o[\rho^o]$$

donde $E[\rho]$ y $E^0[\rho^0]$ corresponden a las energías electrónicas de los sistemas evaluados con las densidades electrónicas del polímero dopado y polímero puro, respectivamente.

Si la energía electrónica del estado fundamental del t-PA aislado es $E^0[\rho^0]$, entonces cuando t-PA se encuentra bajo la influencia del potencial externo $\delta v_{ext}(\vec{r})$, producido por la presencia del contraión, la energía electrónica será ahora una funcional de $\rho(\vec{r})$ y se escribe [3] :

$$(2) \quad E[\rho] = E^0[\rho] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \delta v(\vec{r})$$

El segundo término de la ecuación 2 se reconoce como una energía de interacción electrostática y comprende a un término de primer orden. Para aclarar la naturaleza física del primer término de la ecuación 2, se procede a sustraer de ambos miembros la cantidad $E^0[\rho^0]$, lo cual combinado con la ecuación 1 produce:

$$(3) \quad \Delta E = (E^0[\rho] - E^0[\rho^0]) + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \delta v_{ext}(\vec{r})$$

Ahora, se puede ver de la ecuación 3, que la diferencia $E^q[\rho] - E^q[\rho^o]$, depende de $\delta\rho(\vec{r})$, y que por lo tanto será llamada contribución de polarización electrónica a ΔE . Además ha sido demostrado que [3] :

$$(4) \quad \Delta E_{el}^{pol}[\delta\rho] \cong E^o[\rho] - E^o[\rho^o] = \int d\vec{r} \delta\rho(\vec{r}) \delta v(\vec{r})$$

Una representación alternativa para el cambio de energía desde un estado fundamental a otro, en el conjunto de variables $\{\Delta\mu, \delta v(\vec{r})\}$, propuesto por Gázquez *et al.* [4] deja a ΔE expresado en términos de la variación de las cantidades globales $\Delta\mu$ y $\Delta\eta$ ya definidas :

$$(5) \quad \Delta E = N\Delta\mu - \frac{1}{2}N^2\Delta\eta$$

La expresión 5 obtenida para la variación de energía desde un estado fundamental a otro, es muy simple y adecuada para evaluar el efecto del contraión en la variación de la energía electrónica que sufre el sistema, permitiendo además el análisis de las diferentes contribuciones. Sin embargo, los coeficientes N y $1/2 N^2$ de la ecuación 5 requieren de un cálculo exacto de $\Delta\mu$ y $\Delta\eta$. En otras palabras, la ecuación 5 está compuesta de dos términos que corresponden al producto de un número muy grande (N y N^2), y otro pequeño ($\Delta\mu$ y $\Delta\eta$), de modo de obtener un valor de ΔE dentro de límites razonables. Este aspecto ha sido reconocido en la literatura [4], y se han postulado diferentes interpretaciones para N y N^2 , como por ejemplo el número de electrones de valencia [6] o la cantidad de carga transferida [7]. Para evitar introducir arbitrariedades en la definición 6, se ha preferido escribir esta ecuación como :

$$(6) \quad \Delta E = \alpha \Delta\mu + \beta \Delta\eta$$

donde α y β representan parámetros ajustables, que pueden estar relacionados con el número de electrones transferidos en el proceso de dopamiento. Esto hace que sea dependiente de una dada familia de dopantes. La expresión 6 relaciona el cambio de la energía electrónica desde el estado no dopado al estado dopado con un índice electrónico de primer orden ($\Delta\mu$) que contiene la información sobre las

interacciones electrostáticas polímero-dopante; mientras que el término de segundo orden se escribe directamente en función de la variación del **gap** ($\Delta\eta$). Por otra parte, la ecuación 6 es una expresión aproximada que contiene dos parámetros α y β ; los cuáles aparecen relacionados con un número efectivo de electrones, y por lo tanto, su aplicación tendrá solo un valor cualitativo en esta tesis.

Puesto que ΔE debe ser invariante en cualquier representación, las expresiones 3 y 5 deben ser equivalentes. De hecho ha sido demostrado que [5] :

$$(7) \quad \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \delta v_{ext} = N\Delta\mu$$

representa la contribución electrostática efectiva polímero-dopante, y

$$(8) \quad \int d\vec{r} \delta\rho(\vec{r}) \delta v(\vec{r}) = -\frac{1}{2}N^2\Delta\eta$$

permite la identificación del término de polarización electrónica inducida por el campo que ejerce el dopante. De este modo la ecuación 6 se presenta como el modelo matemático adecuado para analizar las contribuciones electrostáticas y de polarización que intervienen en el proceso de dopamiento, y quedan ahora descritas por las ecuaciones 7 y 8.

REFERENCIAS

- 1.- P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B64 (1964).
- 2.- R.O. Jones and O. Gunnarsson, Reviews of Modern Physics **61**, 689 (1989).
- 3.- R. Contreras, P. Pérez and A. Aizman, Int. J. Quantum Chem. **56**, 433 (1995).
- 4.- J.L. Gázquez and A. Martínez and F. Méndez, J. Phys. Chem. **97**, 4059 (1993).
- 5.- P. Pérez and R. Contreras, J. Mol. Struc. en prensa (1996).
- 6.- R.G. Parr and W. Yang, J. Am. Chem. Soc. **106**, 4049 (1984).
- 7.- R.G. Parr and P.K. Chattaraj, J. Am. Chem. Soc. **113**, 1854 (1991).
- 8.- F. Mendizábal, R. Contreras and A. Aizman, J. Phys. Condens. Matter, sometido, (1996).

CAPITULO II

MODELO MOLECULAR

Desde el punto de vista microscópico, se hace necesario postular un modelo molecular que sea capaz de reproducir las características electrónicas del material, a la vez que de cuenta de las interacciones locales que se desarrollan entre el dopante y el polímero. Así, un modelo molecular de tamaño adecuado, permitirá describir las variaciones que experimenta el material, a nivel de sus propiedades electrónicas, por efecto de contraiones de distinta naturaleza.

Con este objetivo, se ha escogido un criterio físico que permite definir el tamaño del modelo que represente a la cadena de **t-PA**, de manera de describir posteriormente las interacciones locales con el dopante correctamente, a la vez que retenga las características de la estructura electrónica del sólido real, determinados por sus propiedades periódicas.

En este capítulo se presentan los modelos moleculares y los criterios en que se basa la construcción de las estructuras postuladas, que representan al material aislado y el polímero en interacción con los átomos dopantes.

METODOLOGIA

En una representación microscópica del sistema, como ya se mencionó en la Introducción, el nivel de Fermi (ϵ_f) puede ser aproximado como el potencial químico electrónico μ_{el} [1]. Esta cantidad básica es definida en el contexto de la TFD por la ecuación 1 y su expresión aproximada por Teoría de Orbitales Moleculares (TOM) corresponde a la ecuación 8, ambas derivadas en detalle en el Apéndice 1.

Puesto que el mecanismo de dopamiento involucra una reacción de transferencia electrónica, una propiedad que surge naturalmente para describir este proceso es el potencial químico electrónico [2]. De esta manera, se ha escogido como criterio para fijar el tamaño mínimo del modelo molecular que representa a la cadena de t-PA, la estructura mínima para la cual μ_{el} permanece aproximadamente invariante frente a la adición de nuevas unidades acetilénicas [3-4]. De esta manera el valor del μ_{el} asociado con la estructura mínima permitirá describir razonablemente el potencial químico electrónico del material real.

Análogamente, para representar la estructura de t-(PA) dopado, el modelo estructural ha sido optimizado en interacción con distintas especies dopantes. Para este efecto se han considerado especies alcalinas y halógenas, dada la propiedad dual que presenta el t-(PA) de ser un material que modifica su conductividad, al ser sometido tanto a agentes reductores como oxidantes [5].

La transición de fase desde material aislante a material conductor se explica por la formación de solitones cargados en la red, como se mencionó en la Introducción. El modelo que se postula como estructura conductora, contiene un doble solitón cargado, formado por introducción de 2 átomos dopantes en interacción directa con el polímero. Puesto que en estudios de susceptibilidad magnética [6], no se han observado especies con espín, a éste tipo de estructuras se le denomina **bipolarón**. A pesar que Brédas [7] no utiliza ésta terminología a causa de la degeneración que presenta el estado fundamental para el sistema no-dopado. En el modelo propuesto por Tanaka y Tanaka [8], el dopante es fuertemente coordinado al polímero con la consecuente pérdida de la degeneración. En base al modelo presentado por estos autores, se ha construido la estructura que representa el sistema dopado, dadas las evidencias experimentales y teóricas que lo sustentan [9-12].

La figura 2.1 muestra los resultados, obtenidos a partir de cálculos semiempíricos, para la variación del potencial químico electrónico con respecto a la adición de unidades acetilénicas $-(\text{CH}=\text{CH})-$. Se observa que, para la estructura compuesta por 13 unidades el μ_{el} alcanza un valor crítico que queda aproximadamente constante frente a la adición de nuevas unidades acetilénicas.

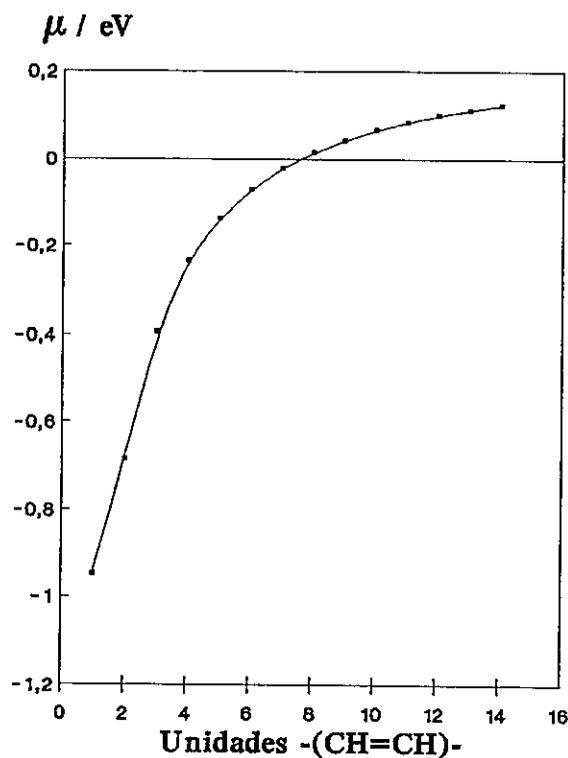


Figura 2.1. Variación del Potencial químico electrónico en función de las unidades de $-(CH=CH)-$ agregadas.

Entonces, el modelo molecular representativo del material real y por lo tanto el modelo estructural que se utilizará para el estudio de las variaciones de la estructura electrónica por efecto del dopamiento, corresponde a una cadena conformada por 13 unidades acetilénicas ($t-(PA)_{13}$ o $t-(C_{26}H_{54})$), como lo muestra la figura 2.2A.

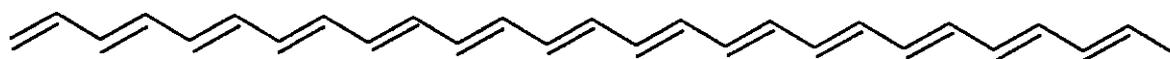


Figura 2.2A. Modelo para t-PA puro.

El modelo propuesto para el estado conductor se muestra en la figura 2.2B, correspondiendo a un modelo que obedece a las primeras etapas de dopamiento ($y=0.06$, siendo y una medida del nivel de dopamiento que puede llegar hasta 1). A este nivel se forma el par conocido como solitón-antisolitón [10]. Entonces, el estado singlete se obtiene al poner dos solitones cargados en posiciones distintas en la cadena conjugada.

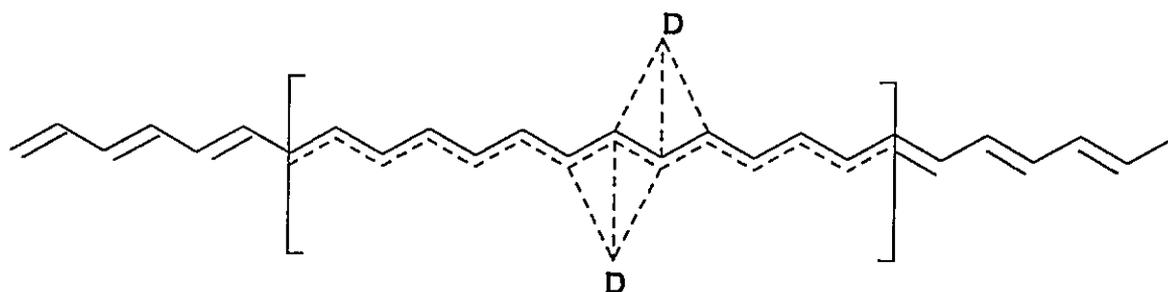


Figura 2.2B. Modelo para t-PA dopado.

Estudios electroquímicos y químicos [6,13] postulan que serían tres las etapas comprometidas en el proceso de dopamiento. Si la concentración de dopante es diluída ($y < 0.06$), la cadena de **t-PA** dopada tiene una estructura de solitón cargado, en la cual un bipolarón con alrededor de 20 átomos de carbono entre átomos dopantes, es lo primero que se forma.

En el modelo utilizado en esta tesis (Figura 2.2B), se ha relajado la geometría, entre los 20 átomos de carbonos comprometidos con el ancho del bipolarón. Los átomos dopantes se han ubicado libremente en este defecto, y sus posiciones dentro de él dependen de la naturaleza de los átomos dopantes.

La respuesta del modelo molecular propuesto se ha obtenido evaluando las diferencias de energía electrónica entre la cadena acetilénica sin dopar y el polímero en interacción directa con el contraión correspondiente a diferentes metales alcalinos y halógenos. El valor del **gap** de energía, entre los estados ocupados y desocupados del sistema, y su correspondiente valor de la dureza se obtuvo a partir de la ecuación 9 del Apéndice 1 y su variación $\Delta\eta = \eta - \eta^0$, en presencia y en ausencia del agente dopante.

En la tabla 2.1 se muestran las variaciones de dichos índices electrónicos y su correspondiente variación en la energía electrónica total (E_{el}) del sistema.

Sistema	$\Delta E_{el} / eV$	$\Delta E_{gan} / eV$	$\Delta \eta / eV$
t-(PA) ₁₃ Li ₂	-35,78	-1,5761	-0,7881
t-(PA) ₁₃ Na ₂	-34,04	-2,0171	-1,0086
t-(PA) ₁₃ K ₂	-21,59	-3,9823	-1,9912
t-(PA) ₁₃ F ₂	-920,51	-2,5619	-1,2810
t-(PA) ₁₃ Cl ₂	-693,90	-1,8161	-0,9081
t-(PA) ₁₃ Br ₂	-588,05	-2,1778	-1,0889
t-(PA) ₁₃ I ₂	-531,17	-2,4271	-1,2136

TABLA 2.1. Variaciones de los parámetros electrónicos debido al dopamiento.

En esta tabla se observa que las variaciones energéticas que experimenta el **gap** de energía o dureza del polímero dan el resultado esperado (variaciones negativas), por lo tanto el modelo estructural muestra un buen comportamiento frente a los resultados experimentales que indican un mejoramiento de la conductividad eléctrica por efecto del dopamiento. Este resultado básico es una prueba preliminar para poder realizar posteriormente un análisis detallado acerca de los factores electrostáticos y electrónicos responsables de las variaciones del **gap** de energía contenidos en la Tabla 2.1.

REFERENCIAS

- 1.- R.G. Parr and W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", Ed. Oxford University Press, 1989.
- 2.- R.G. Pearson, *J. Chem Ed.* **64**, 561 (1987).
- 3.- F. Mendizábal, R. Contreras and A. Aizman, *Phys. Rev. A* **49**, 3439 (1994).
- 4.- F. Mendizábal and R. Contreras, *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 819 (1995).
- 5.- D. Begin, F. Saldi, M. Lelaurain and D. Billaud, *Synth. Met.* 41-43, **53** (1991).
- 6.- S. Ikehata, J. Kaufer, A. Pron, T. Woerner, M.A. Druy, A. Sivak, A.J. Heeger and A.G. Mac Diarmid, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1123 (1980).
- 7.- J.L. Brédas and G.B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309 (1985).
- 8.- J. Tanaka, Y. Saito and C. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 1595 (1987).
- 9.- C.R. Fincher, M. Ozaki, A.J. Heeger and A.G. Mac Diarmid, *Phys. Rev. B* **19**, 4140 (1979).
- 10.- S. Xie and L. Mei, *Phys. Rev. B* **47**, 14905 (1993).
- 11.- Y. Mori, *Synth. Met.* **28**, D381 (1989).
- 12.- J.W. Hall and G.A. Arbuckle, *Macromolecules*, **29**, 546 (1996).
- 13.- A.J. Heeger, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1651 (1981).

CAPITULO III

DENSIDAD DE ESTADOS (DOS) A PARTIR DE CALCULOS DE VALORES PROPIOS

La Densidad de Estados (**DOS**), es una herramienta muy útil que permite evaluar cualitativamente la composición de la estructura electrónica de un material e interpretar las variaciones que experimenta debido a una reacción química. Este concepto ha sido implementado en este estudio como una manera de visualizar el comportamiento del nivel de fermi (ϵ_f) por efecto del contraión.

La teoría del Estado Sólido considera un sistema con N electrones, para obtener N niveles de energía donde cada uno podría, eventualmente, ser ocupado con dos electrones con espines opuestos. Así para un sistema neutro, los $N/2$ niveles mas bajos en energía son ocupados para el estado fundamental. En Teoría de Estructura de Bandas, se dice que esta banda está semi-llena. En general, la ocupación de la banda dependerá del número de electrones presentes en el sistema. Si se considera un determinado número de estados en un intervalo infinitesimal dE , entre E y $E+dE$ en una escala de energía, esto determinará una distribución de estados que constituirá la **DOS** con energías cuasidegeneradas,

existiendo la posibilidad que muchos estados queden solapados y/o entremezclados con otros.

La **DOS** permite ubicar inmediatamente un grupo de niveles en una escala de energía. La contribución mas importante de una **DOS** está en que ésta puede ser particionada en sus contribuciones provenientes de los orbitales atómicos individuales o fragmentos de orbitales moleculares llamados **DOS-locales**. Esto permite ver como esos niveles cambian la composición de la estructura y son constituyentes del **DOS-global** del sistema.

En resumen, la **DOS** para un sólido molecular o extendido, corresponde a la manera con que un conjunto de energías orbitales son ordenadas y su probabilidad de manifestarse con respecto a una coordenada de energía.

Es debido a la complejidad del análisis de los enlaces y orbitales presentes en el modelo molecular, que es pertinente usar la aproximación de la **DOS** [1] para visualizar la perturbación a los niveles de energía del polímero, inducidos por el dopante, cuya descripción de los enlaces es similar a la que se realiza en el enfoque de la física del estado sólido [2].

Para ello el modelo molecular derivado en el Capítulo II, debe describir adecuadamente los niveles de energía provenientes del polímero y de sus niveles en interacción con el átomo dopante. La forma de calcular la **DOS** para el modelo molecular es reemplazar cada nivel propio discreto por una función gaussiana. Es decir, para el nivel mono-electrónico ε_i , con probabilidad p_i de ocurrencia, se reemplaza por una función gaussiana $g_i(\varepsilon)$ centrada en ε_i . La función gaussiana $g_i(\varepsilon)$ tiene la siguiente forma analítica,

$$(1) \quad g_i(\varepsilon) = \frac{1}{\pi^{1/2} \delta} p_i e^{-\left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_i}{\delta}\right]^2}$$

donde δ es el ancho de la banda, asignado como una constante que oscila entre 0.3 y 1 eV. El valor de ε debe ser barrido en el espectro de energía elegido.

La **DOS** entonces se expresa como una sumatoria de todas las funciones gaussianas de cada nivel de energía discreto en el sistema y se expresa como :

$$(2) \quad DOS(\varepsilon) = \sum_i g_i(\varepsilon) = \frac{1}{\pi^{1/2} \delta} \sum_i p_i e^{-\left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_i}{\delta}\right]^2}$$

A partir de la función $DOS(\varepsilon)$, se puede obtener la densidad de estados local sobre un átomo y la densidad orbital, mediante la partición del $DOS(\varepsilon)$, la cual es denominada **DOS-local** sobre una población orbital gruesa de Mülliken (P_{ij}). Es decir :

$$(3) \quad DOS_{LOCAL}(\epsilon_j) = \sum_i P_{ij} DOS(\epsilon)$$

Se obtuvieron las **DOS-globales** para los sistemas puros (**t-(PA)₁₃**) y dopados (**t-(PA)₁₃X₂**, donde **X= Li, Na, K, F, Cl, Br o I**) y las **DOS-locales** de cada átomo dopante para su contribución orbital en el polímero.

El perfil obtenido para el modelo de **t-(PA)₁₃** puro (figura 3.1), muestra una **DOS** constituida por una banda de estados ocupados, descritos separadamente de los estados que describen a la banda de conducción, el ancho de la banda que separa a las bandas de conducción y de valencia es de 5,47 eV y queda bien descrita por este método.

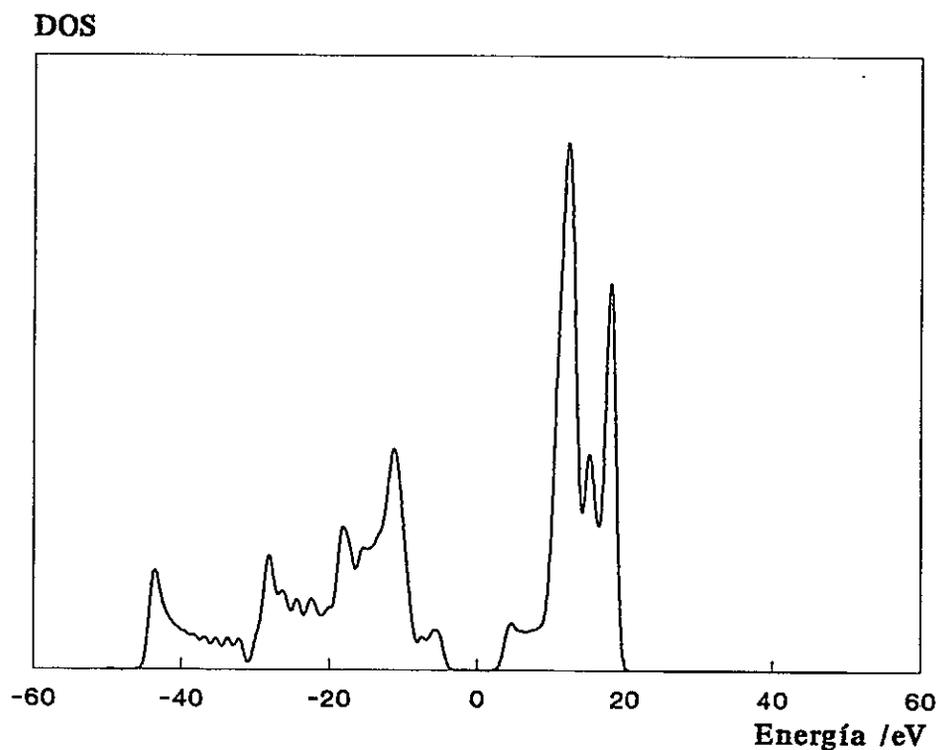


Figura 3.1. **DOS-global** para el modelo de t-PA puro.

En las figuras 3.2A, 3. 2B Y 3.2C (alcalinos), se encuentran superpuestas a las **DOS** para el sistema aislado, las **DOS-globales** para los sistemas dopados con Li, Na y K. En ellos se observa en la zona de la banda prohibida, un recubrimiento respecto del **DOS** para el sistema puro. Se observa que los patrones para los sistemas dopados con Li y Na son similares al del sistema aislado, no así el perfil del **DOS-global** para el sistema dopado con K, en cuyo caso se distingue

una fuerte distorsión del perfil comparado con el de $t\text{-(PA)}_{13}$ no dopado. Esta distorsión es asociada a una fuerte polarización orbital, inducida por el dopante en el resto del polímero, no involucrando explícitamente la participación de los estados del dopante como constituyentes a la formación de estados en la banda de valencia. Esta distorsión es asociada con una redistribución de cargas que experimenta el polímero, por influencia del átomo dopante. La contribución directa del átomo dopante queda descartada por inspección del **DOS-local** para K, figura 3.3C, quién sólo presenta su contribución a los estados desocupados constituyentes de la banda de conducción, siendo éste el sistema que presenta mayor solapamiento entre los estados ocupados y desocupados. Para Li y Na (figuras 3.3A y 3.3B) sus **DOS-locales** muestran presencia en la banda de conducción, lo que es característico de los procesos de reducción, (ocupación de los estados desocupados del sistema), creando así nuevos estados en la interbanda, lo que implica una disminución del **gap** de energía entre los estados ocupados y desocupados.

DOS

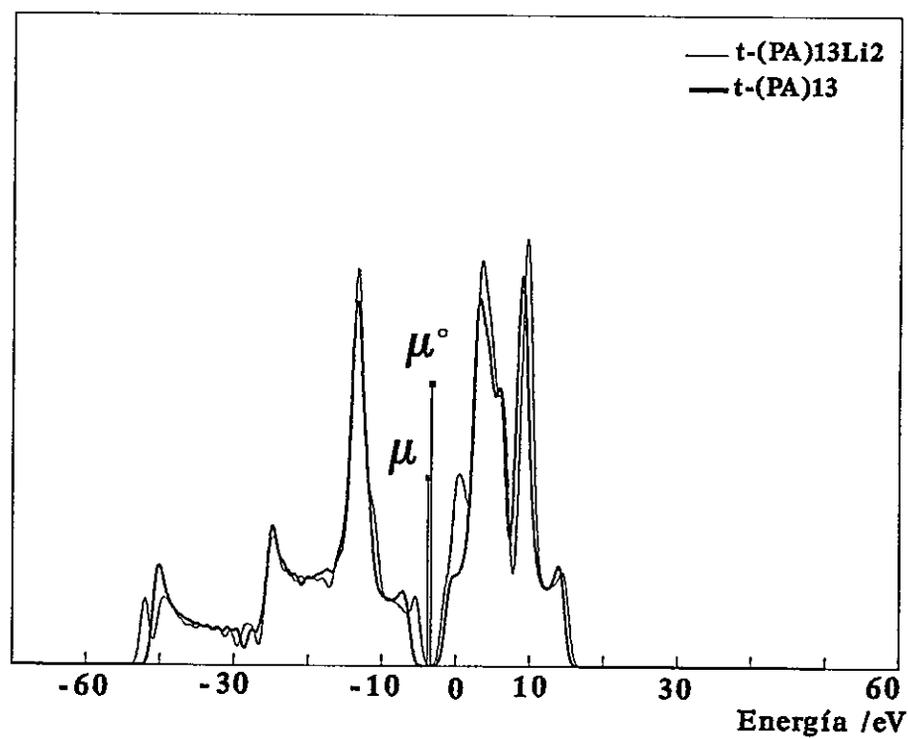


Figura 3.2A. DOS-global para t-PA dopado con 2 átomos de Li.

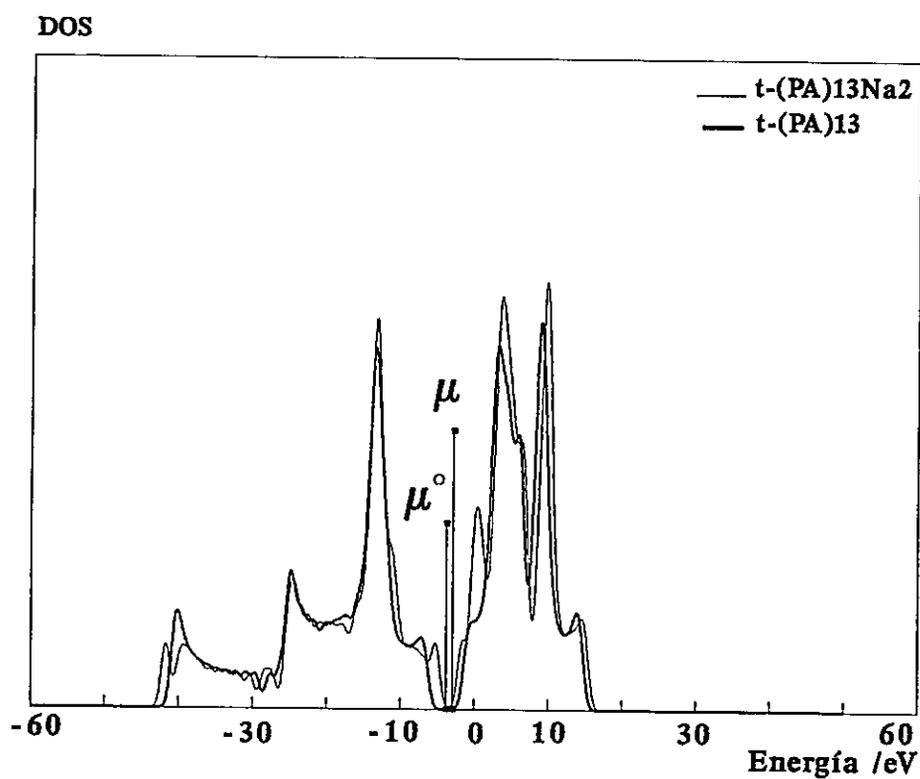


Figura 3.2B. DOS-global para t-PA dopado con 2 átomos de Na.

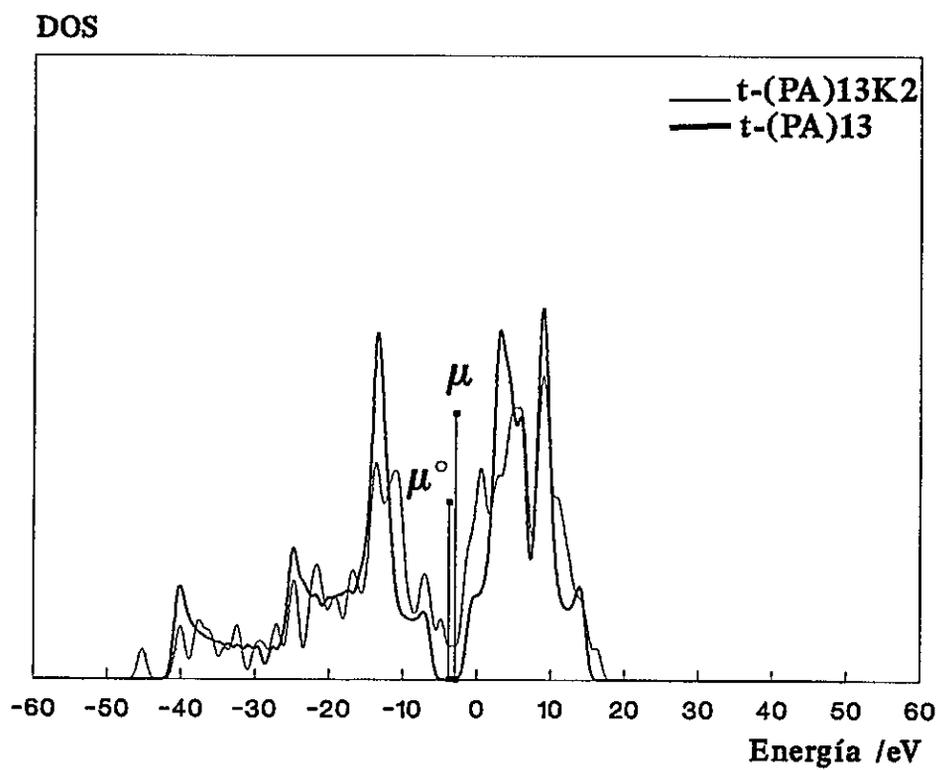


Figura 3.2C. DOS-global para t-PA dopado con 2 átomos de K.

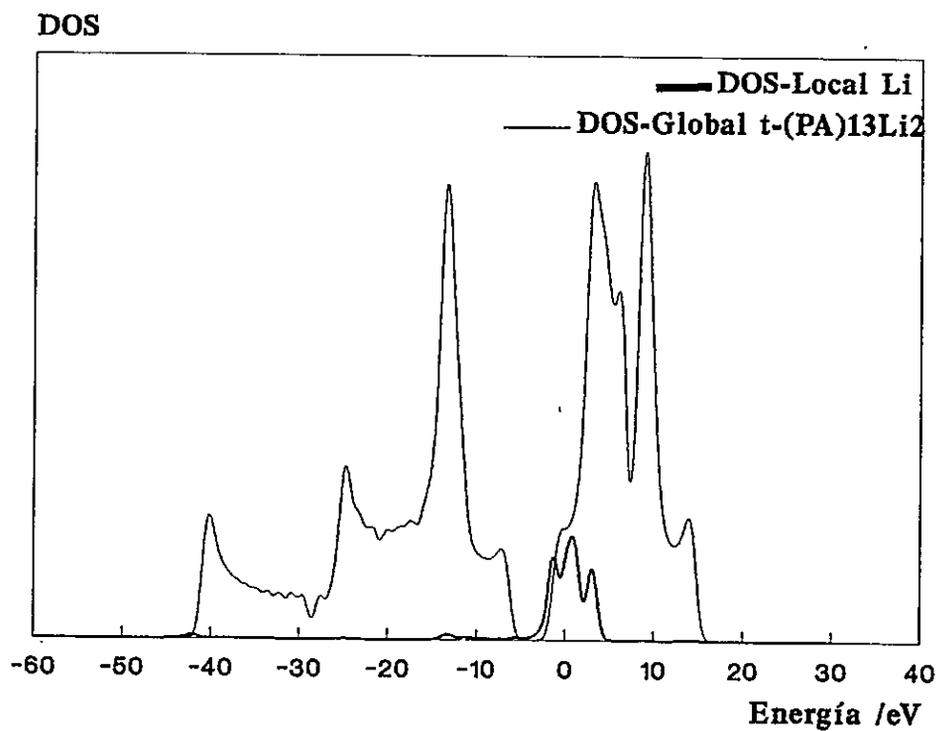


Figura 3.3A. **DOS-local** del átomo dopante y **DOS-global** de t-PA dopado con Li.

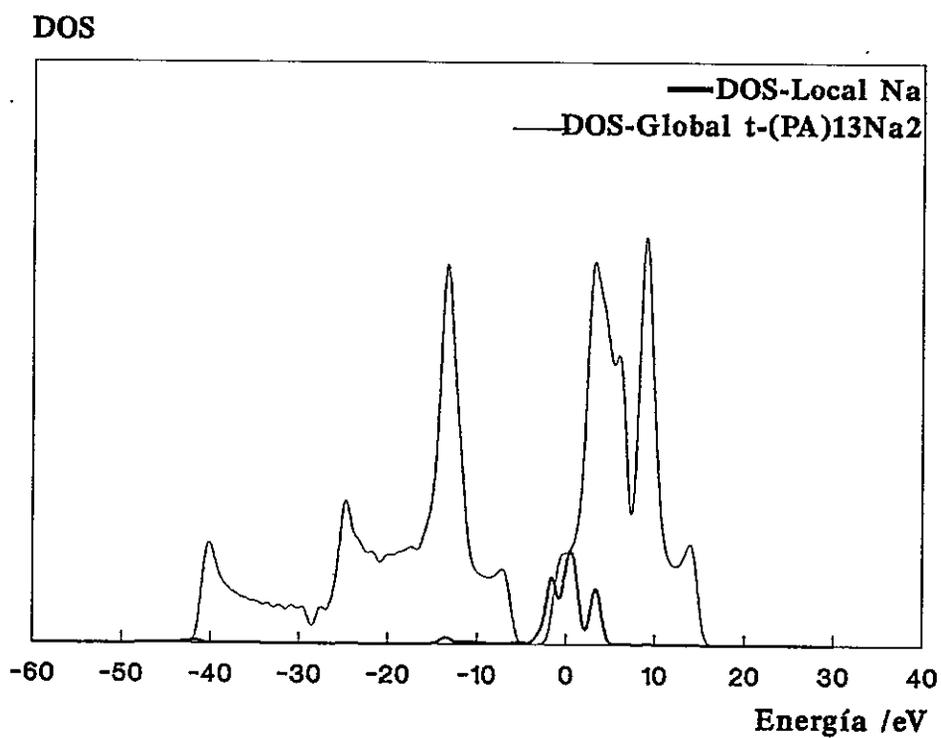


Figura 3.3B. DOS-local del átomo dopante y DOS-global de t-PA dopado con Na.

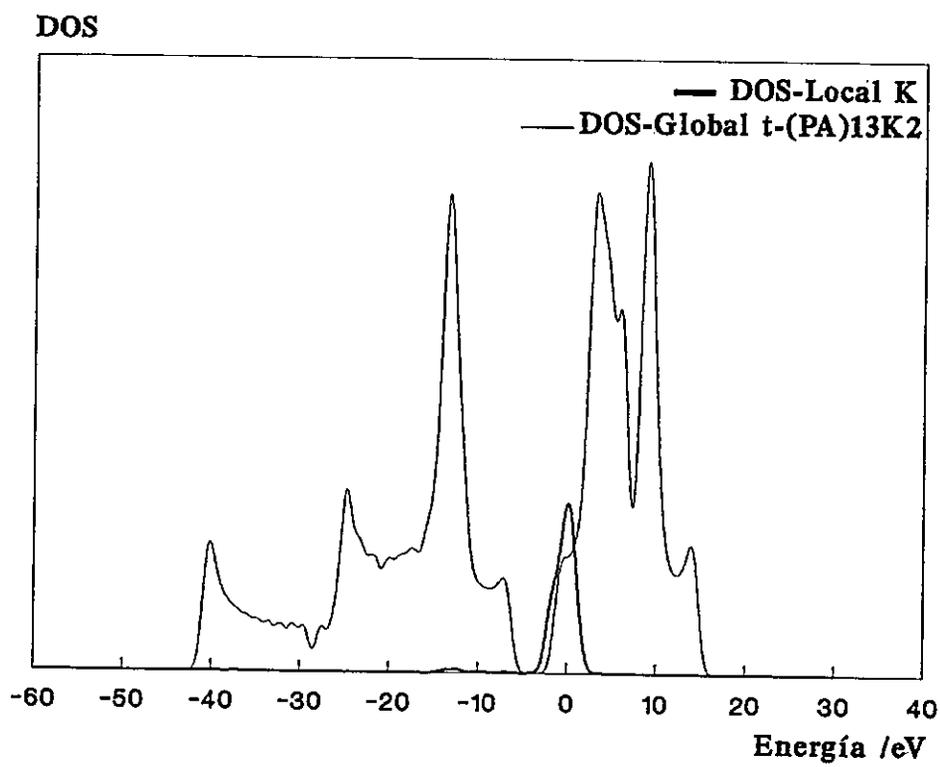


Figura 3.3C. **DOS-local** del átomo dopante y **DOS-global** de t-PA dopado con K.

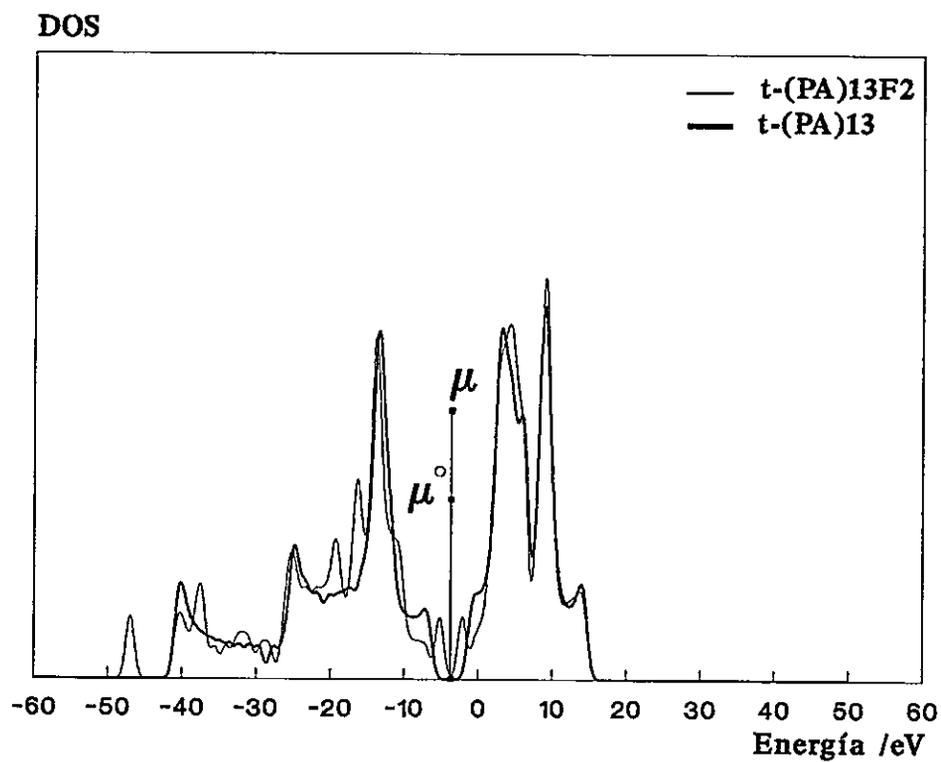


Figura 3.4A. DOS-global de t-PA puro y dopado con 2 átomos de F.

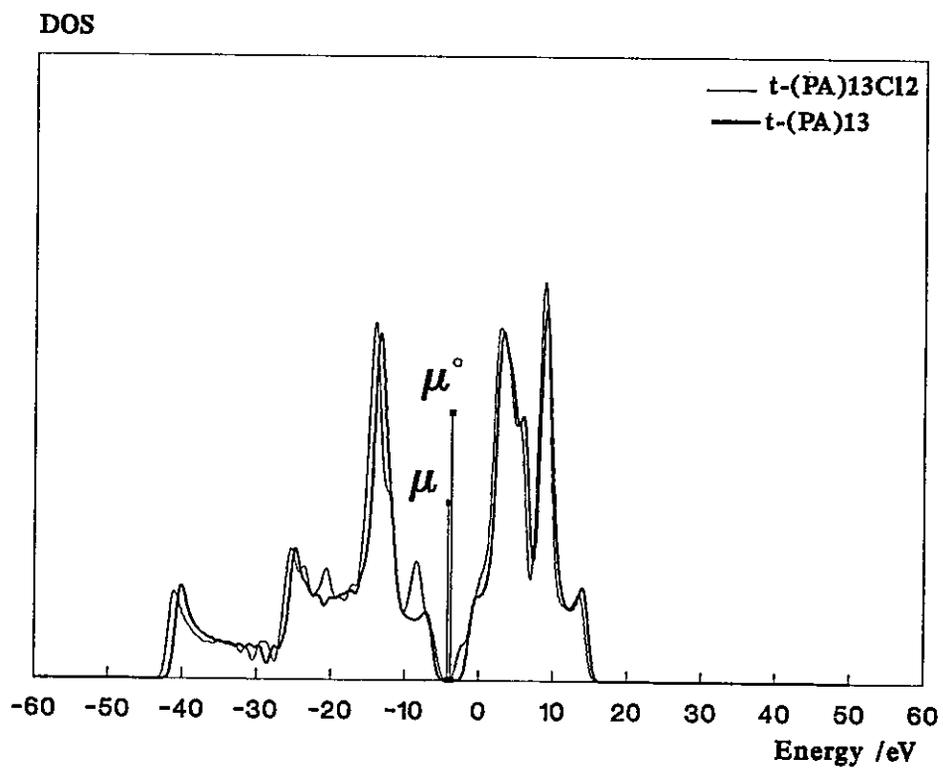


Figura 3.4B. DOS-global de t-PA puro y dopado con 2 átomos de Cl.

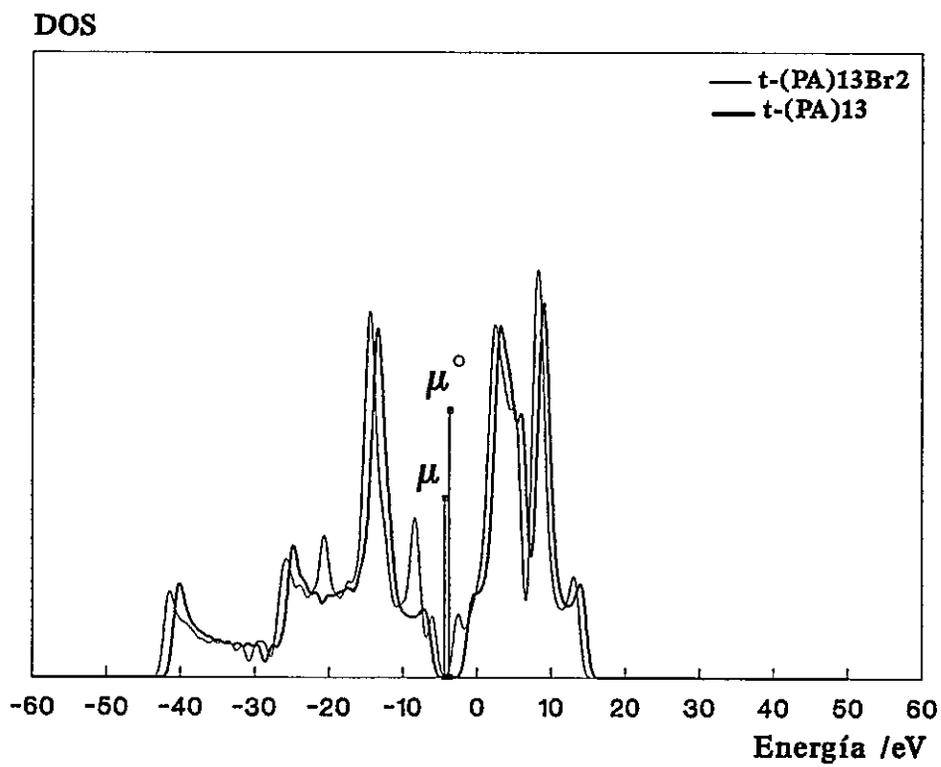


Figura 3.4C. DOS-global de t-PA puro y dopado con 2 átomos de Br.

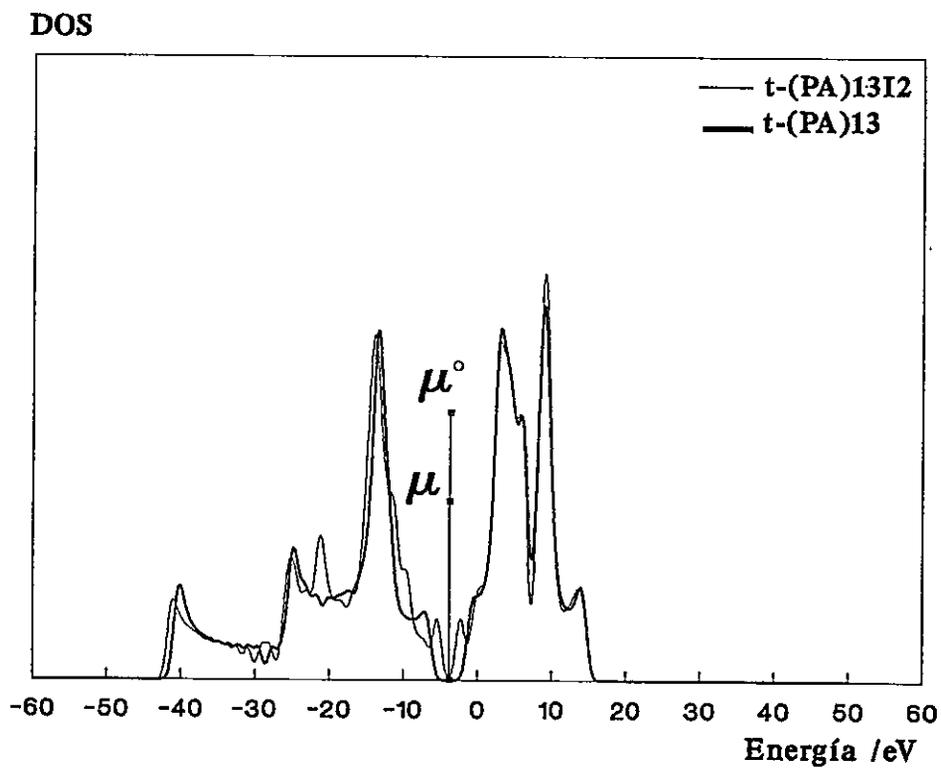


Figura 3.4D. DOS-global de t-PA puro y dopado con 2 átomos de I.

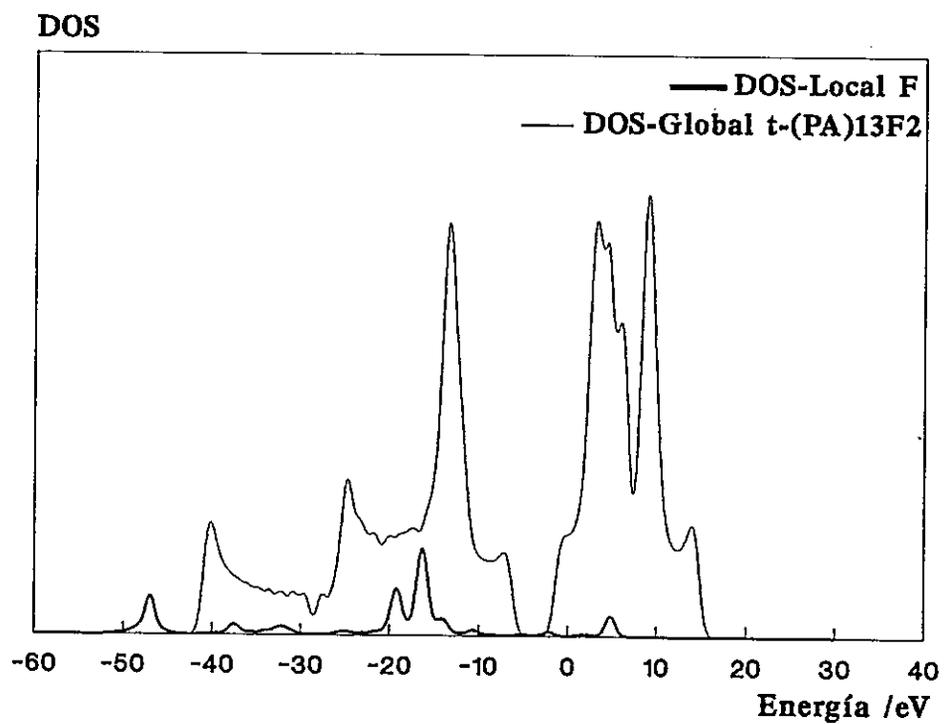


Figura 3.5A. **DOS-local** del átomo dopante y **DOS-global** de t-PA dopado con F.

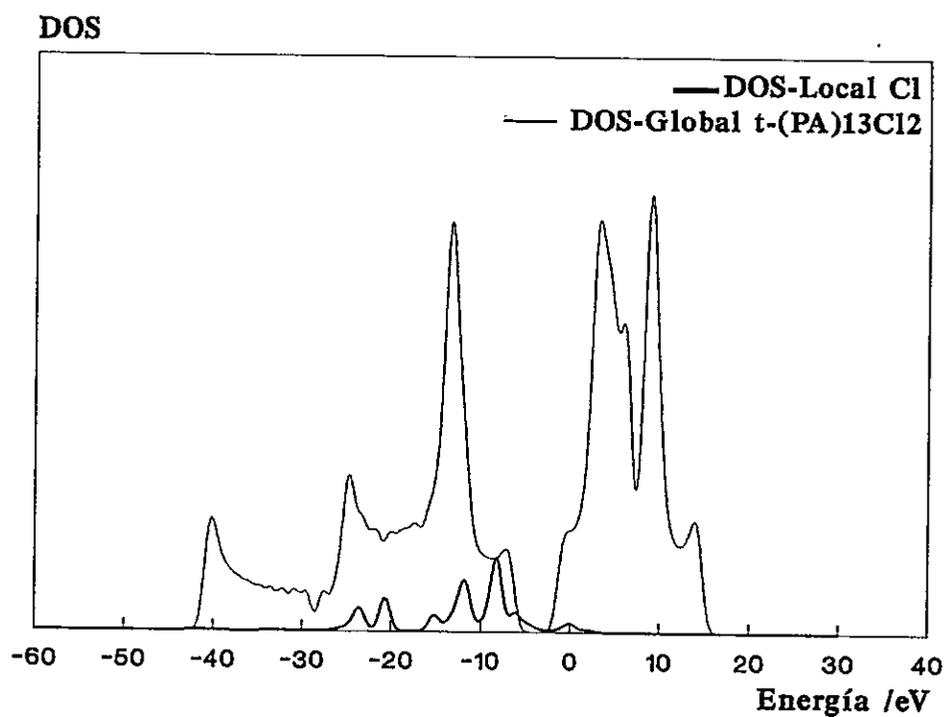


Figura 3.5B. **DOS-local** del átomo dopante y **DOS-global** de t-PA dopado con Cl.

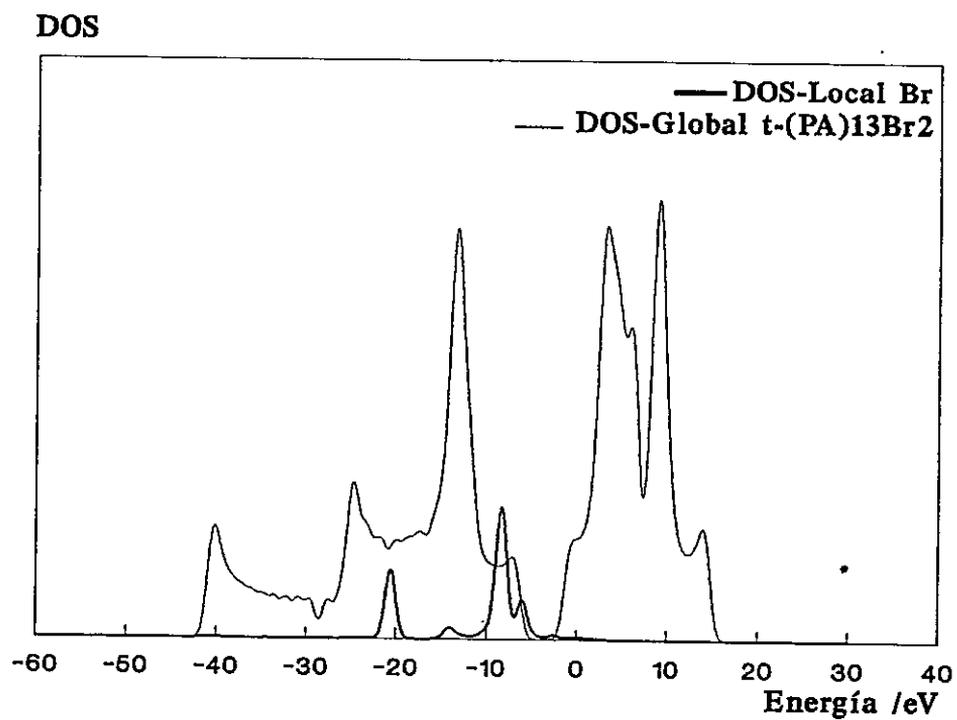


Figura 3.5C. **DOS-local** del átomo dopante y **DOS-global** de t-PA dopado con Br.

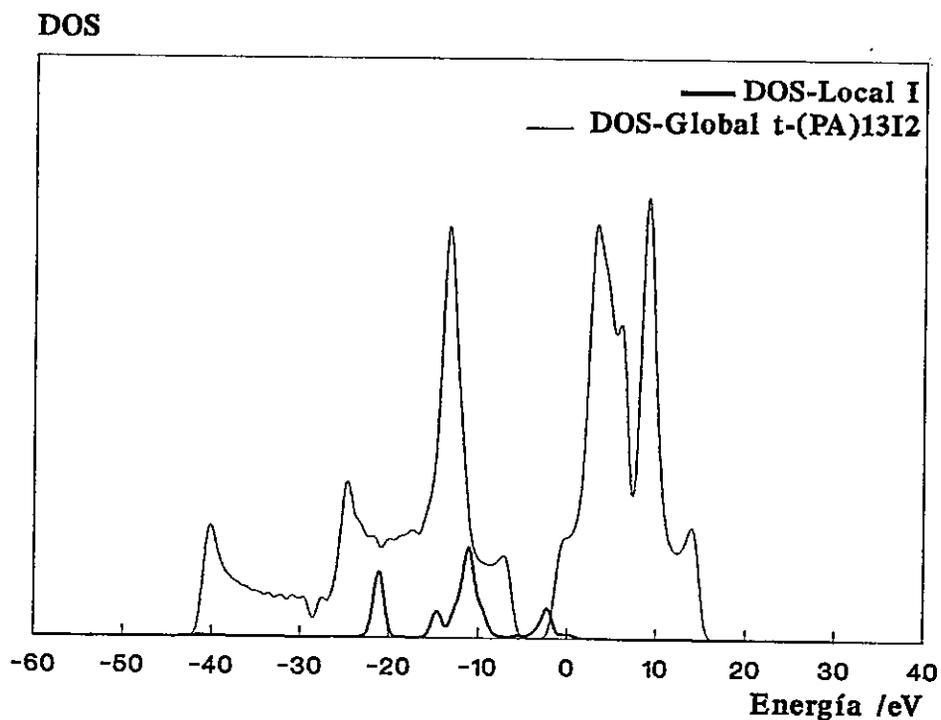


Figura 3.5D. **DOS-local** del átomo dopante y **DOS-global** de t-PA dopado con I.

Las **DOS-globales** para el polímero dopado con halógenos (figuras 3.4A-3.4D) también muestran, en todos los casos, un recubrimiento de estados en la zona de la interbanda. Este solapamiento se explica por la introducción de orbitales atómicos del dopante en la banda de valencia del polímero como se observa en los **DOS-locales** obtenidos para cada contraión (figuras 3.5A - 3.5D). Estos estados **2p**, **3p**, **4p** y **5p** para F, Cl, Br y I, respectivamente son los

responsables de la creación de huecos que se comportan como transportadores de carga en el material. Es pertinente destacar que en el caso del dopamiento con halógenos, la banda de conducción aparece sin mayores distorsiones, respecto del polímero puro, excepto en la zona de la interbanda, la cual responde simétricamente respecto de los últimos niveles que conforman a los estados ocupados.

Los resultados obtenidos a partir de las **DOS-globales** pueden ser analizados en términos de la ecuación (16) del Capítulo I de la siguiente manera. Si se define la variación del potencial químico electrónico como $\Delta\mu = \mu - \mu^o$; en que μ y μ^o representan el potencial químico del sistema en presencia y en ausencia del dopante, respectivamente, se puede predecir, en base al signo de $\Delta\mu$, la dirección de la transferencia de carga : $\Delta\mu > 0 \Rightarrow \mu > \mu^o$. Aplicando el principio de ecualización de electronegatividades ($\mu = -\chi$)[4] se puede predecir que $\Delta\mu > 0$ implica que la transferencia de carga tiene lugar desde el contraión al polímero aislado. En términos electroquímicos $\Delta\mu > 0$ indica que el t-PA es reducido por el agente dopante (dopamiento tipo $-n$). Del mismo modo $\Delta\mu < 0 \Rightarrow \mu < \mu^o$, lo que indica que la densidad electrónica fluye desde el material al dopante y por lo tanto se está en presencia de una oxidación del t-PA por el dopante (dopamiento tipo $-p$).

El análisis de $\Delta\mu$ en la serie de agentes dopantes incluidos en este estudio indica que los átomos alcalinos despliegan un dopamiento tipo $-n$ y los halógenos un dopamiento tipo $-p$. Este resultado es concordante con el carácter ácido-base de Lewis de los alcalinos y halógenos, respectivamente.

La magnitud de la carga transferida ΔN es también función de $\Delta\mu$ como se verá en detalle en el Capítulo IV.

A partir del análisis de las **DOS-globales**, se observa que para todos los casos estudiados $\Delta\mu \approx 0$. Se puede concluir que el comportamiento de la variación de la energía electrónica ΔE_{el} queda aproximadamente descrita por la ecuación :

$$(4) \quad \Delta E_{el} \cong \beta \Delta\eta$$

A partir de la expresión 15 del Capítulo I, $\beta > 0$. Por otro lado, $\Delta\eta < 0$ como se observa en la Tabla 1 del Capítulo II. Por lo tanto, la ecuación 4 predice un comportamiento lineal, con pendiente negativa, de la variación de energía electrónica con la variación del **gap** de energía, por efecto del dopamiento, independiente del carácter ácido-base de Lewis del agente dopante.

El resultado global obtenido al analizar las variaciones de la E_{el} con respecto a la transferencia de carga puede ser interpretado físicamente del modo siguiente : Si se supone que la interacción polímero-dopante se lleva a cabo mediante un proceso que involucra en una primera etapa la transferencia de carga, manteniendo el potencial externo fijo, para después alcanzar el estado

fundamental del polímero dopado mediante una relajación nuclear, entonces se tendrá un primer estado que deja parcialmente ionizado a los subsistemas en interacción. Este "estado de transición" corresponde al del polímero en su geometría original, en un campo electrostático externo, producido por el contraíón en su estado ionizado. La corrección de primer orden en Teoría de Perturbaciones, que corresponde a la interacción del polímero con su campo estático externo producido por el contraíón parcialmente ionizado es nula [5] y corresponde en este caso al término $\alpha\Delta\mu$ de la ecuación 16 del Capítulo I [6]. Esta interpretación es completamente consistente con los resultados de las DOS-globales que conducen a la ecuación 4 y que producen las respuestas resumidas en las figuras 3.6A y 3.6B.

En los gráficos 3.6A y 3.6B se puede observar la variación de la dureza en función de la variación de la energía electrónica total de cada sistema. Estos muestran la dependencia lineal entre ambos parámetros conforme aumenta el número atómico para la serie de alcalinos y de halógenos, mostrando pendientes negativas para los dos tipos de dopamientos. Por lo tanto, la tendencia es a aumentar la variación de E_{el} conforme disminuye la dureza del sistema.

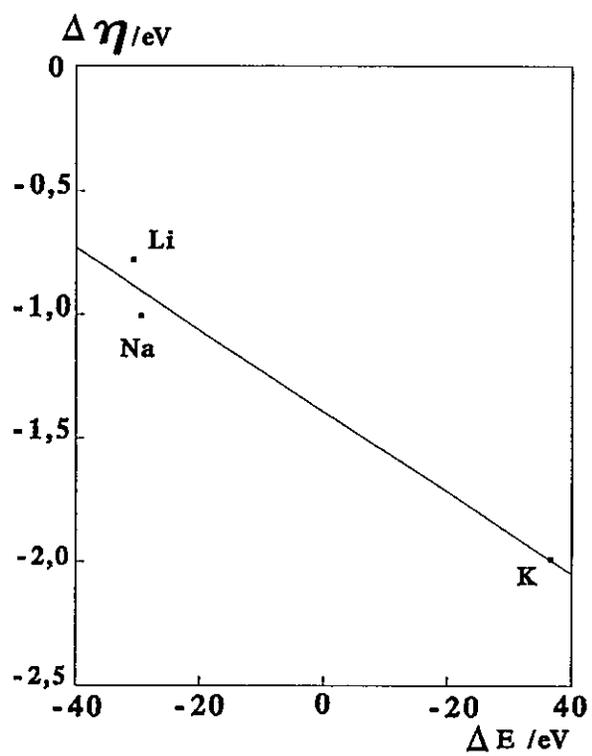


Figura 3.6A. Variación de E_{el} en función de η para t-PA dopado con a la serie de alcalinos.

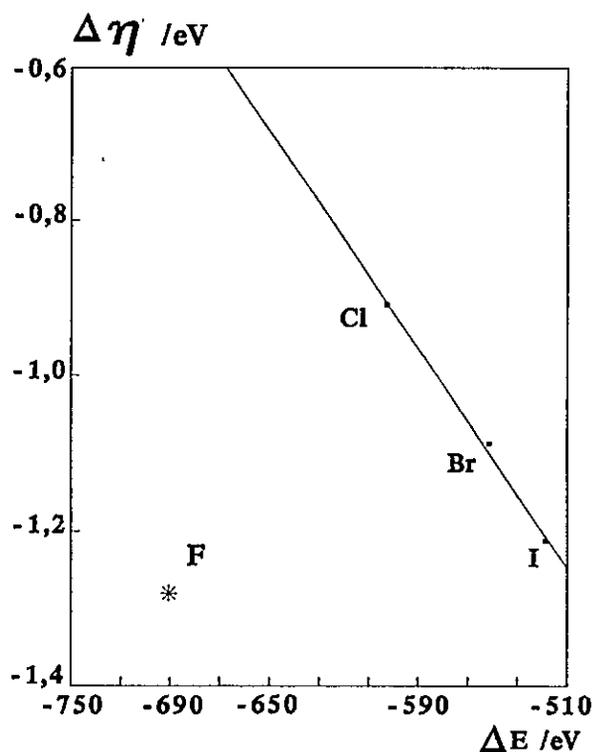


Figura 3.6B. Variación de E_{el} en función de η para t-PA dopado con a la serie de halógenos.

Este primer resultado indica como la variación de la dureza contribuye o determina la variación de la energía electrónica total de polímero por efecto del dopamiento como lo predice la ecuación 16 del Capítulo I. El alejamiento de este patrón por parte del Flúor, se puede atribuir principalmente a que las características de la interacción entre los átomos de F y el polímero obedecen a la formación de un enlace formal (distancia de interacción con el polímero 1.9 \AA). Dado que este átomo es el de menor tamaño comparado con el resto de los

halógenos permite una mejor penetración en la nube π , es así que se aleja del comportamiento esperado con el modelo molecular postulado, el que ha sido construido esencialmente para interacciones de tipo electrostáticas con el polímero. Cabe señalar, sin embargo que dentro de éste modelo, el Flúor se presenta como el dopante que induce la mayor variación en el **gap** de energía vía reacción de sustitución.

Finalmente, queda aun pendiente analizar la escasa contribución del factor electrostático a la variación de la energía electrónica inducida por el dopamiento. Este aspecto básico del problema se discutirá en detalle en el Capítulo IV de esta tesis.

REFERENCIAS

- 1.- H.L. Yu, Phys. Rev. B **15**, 3609 (1977).
- 2.- R. Hoffman in "Solid and Surfaces, A Chemist's View of Bonding in Extended Structures", VCH Publishers Inc. (1988).
- 3.- R.T. Sanderson, Science, **114**, 670 (1951).
- 4.- F. Mendizábal, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, U. de Chile, Capítulo 2 (1996).
- 5.- P. Fuentealba, J. Chem. Phys. **103**, 6571 (1995).
- 6.- P. Pérez and R. Contreras, J. Mol. Structure, sometido (1996).
- 7.- C. Aliaga and R. Contreras, J. Mol. Structure, sometido (1996).

CAPITULO IV

MODELO TERMODINAMICO

Como se mencionó en el Capítulo I, el proceso básico que caracteriza la reacción de dopamiento es la transferencia de carga desde el contraión hacia la banda de conducción del **t-PA**, o desde la banda de valencia del **t-PA** hacia los orbitales atómicos de valencia del átomo dopante. De acuerdo a los modelos básicos de la conductividad eléctrica, en un material dopado, la magnitud de esta transferencia de carga debe ser proporcional al número efectivo de portadores (huecos o electrones) que transportan la corriente. Por esta razón es útil tener una estimación de la magnitud de la transferencia de carga en función de la naturaleza del agente dopante.

Se debe recordar que en el modelo presentado en esta tesis, se supone que la reacción de dopamiento procede a través de dos pasos hipotéticos.

La primera etapa sólo permite la transferencia electrónica entre la especie dopante y el polímero, manteniendo rígida la geometría del sistema. Esta etapa está asociada a un cambio de energía ΔE_{TC} , y es equivalente al término de primer orden de la ecuación 16 del Capítulo I. Este proceso ocurre a potencial externo

constante. En la segunda etapa del ciclo, se considera la relajación del sistema asociada a la reacción de transferencia de carga. Esta última etapa, está asociada con una energía de distorsión ΔE_{dist} y obedece a una redistribución de las cargas en el polímero y sobre el dopante dando origen a la supermolécula que se ha denominado polímero dopado. Esta relajación nuclear podría también asociarse con el trabajo necesario para formar el defecto estructural característico de los materiales dopados [1]. De esta manera el proceso global se expresa en términos de dos contribuciones al cambio en la energía electrónica total del sistema. Por lo tanto la ecuación 16 del Capítulo I es equivalente a [2] :

$$(1) \quad \Delta E_{total} = \Delta E_{\nu} + \Delta E_{\mu}$$

El ciclo que describe las etapas anteriormente mencionadas es el siguiente :

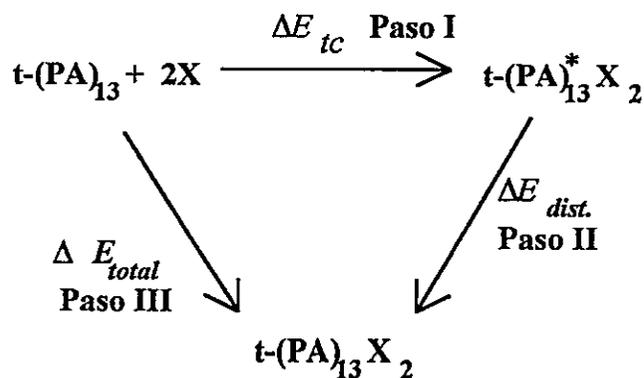


Figura 4.1. Ciclo termodinámico para la evaluación de las contribuciones a la ΔE_{total} .

Para el primer paso que contempla la transferencia electrónica con contraiones de distinta naturaleza, se observa una disminución notable de la dureza del polímero, como se puede observar en las figuras 4.2A-4.2C que muestra el comportamiento con átomos alcalinos y en la figura 4.3A-4.3D para la reacción con halógenos. Los valores de las durezas para este estado se han denominado η^* y se muestran en las tablas 4.1A y 4.1B.

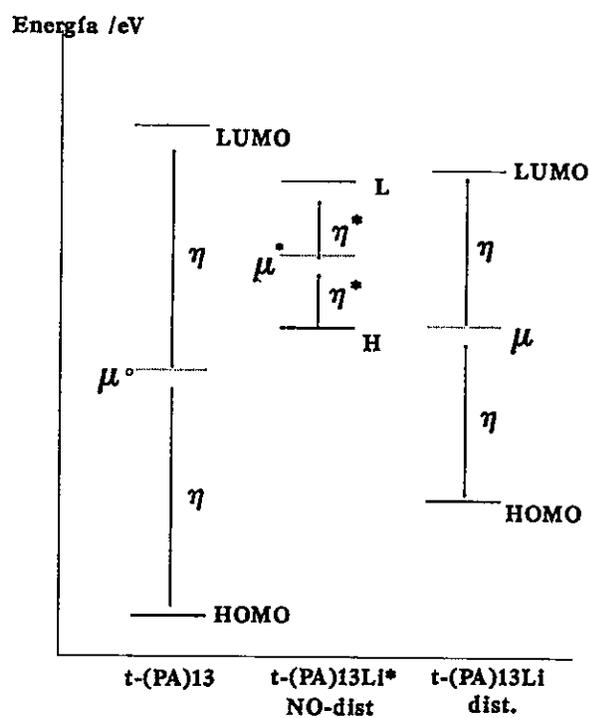


Figura 4.2A. Variación de la dureza del polímero por efecto de la transferencia de carga inducida por el dopamiento con 2 átomos de Li.

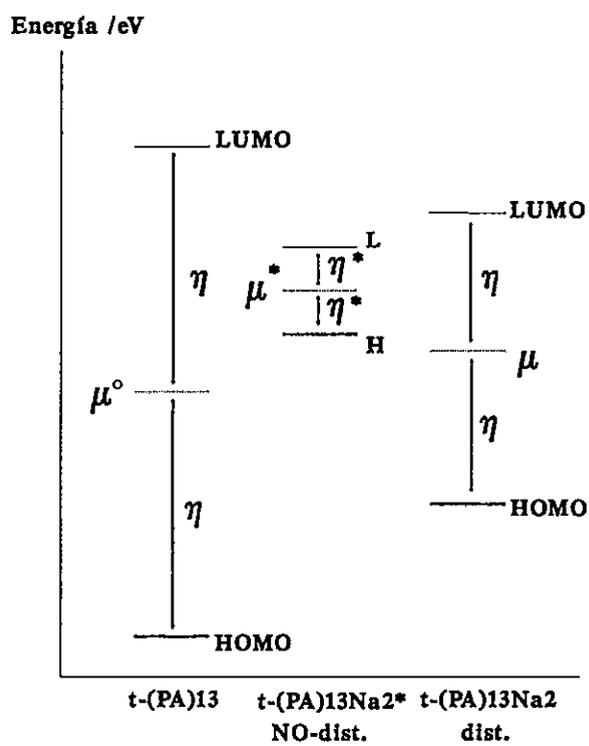


Figura 4.2B. Variación de la dureza del polímero por efecto de la transferencia de carga inducida por el dopamiento con 2 átomos de Na.

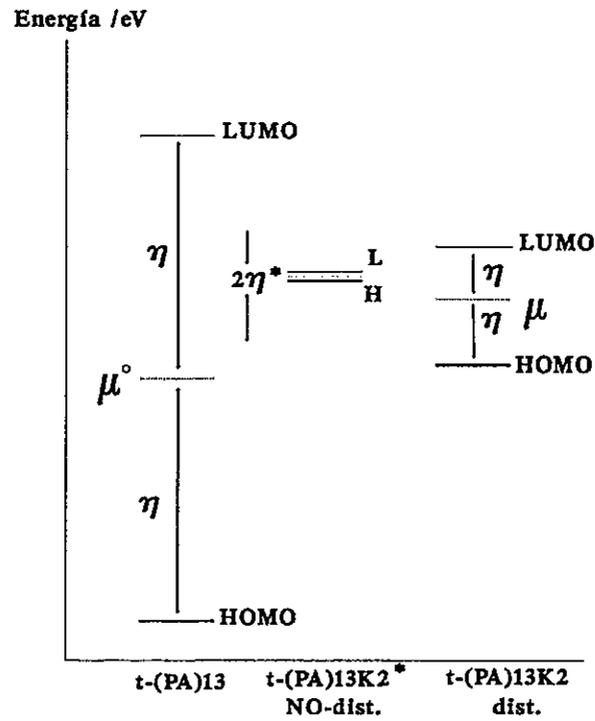


Figura 4.2C. Variación de la dureza del polímero por efecto de la transferencia de carga inducida por el dopamiento con 2 átomos de K.

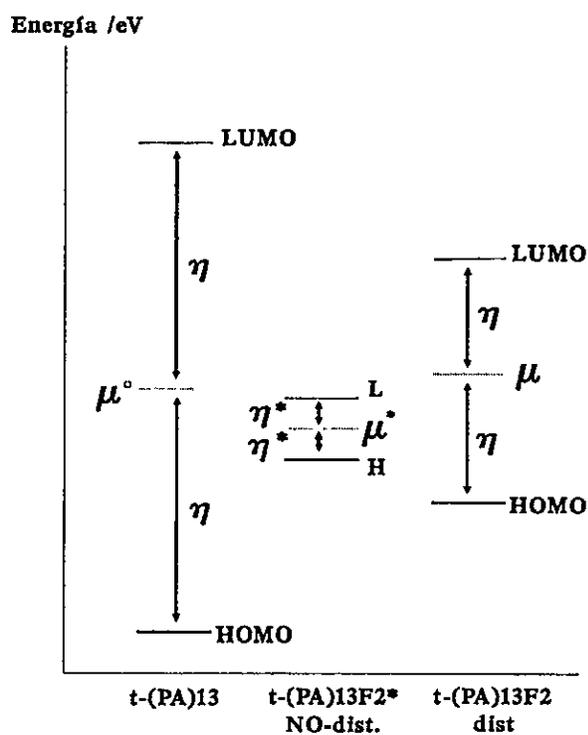


Figura 4.3A. Variación de la dureza del polímero por efecto de la transferencia de carga inducida por el dopamiento con 2 átomos de F.

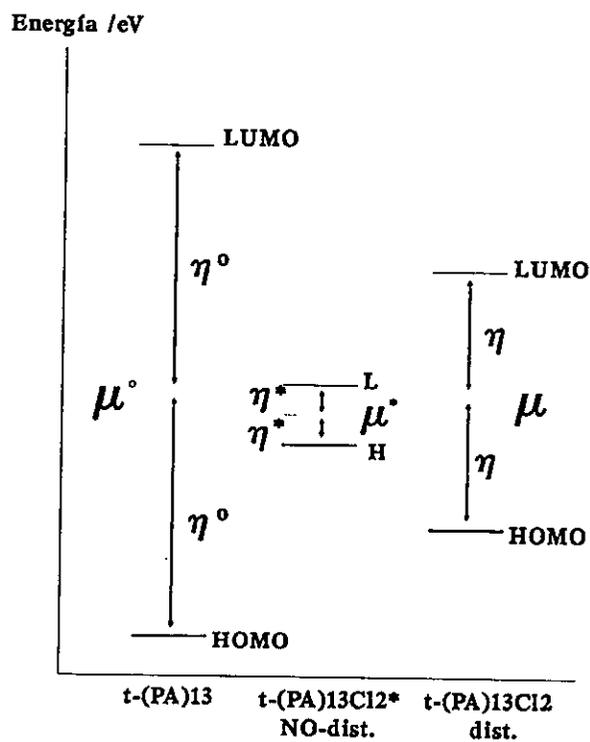


Figura 4.3B. Variación de la dureza del polímero por efecto de la transferencia de carga inducida por el dopamiento con 2 átomos de Cl.

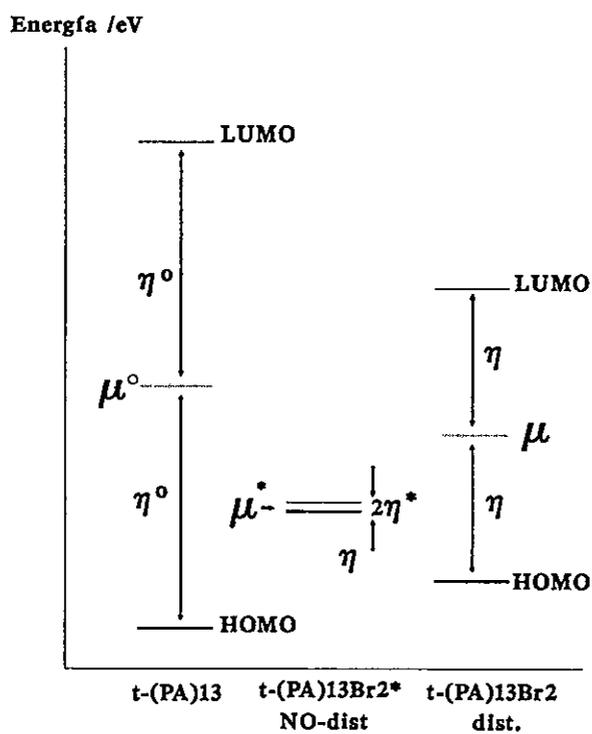


Figura 4.3C. Variación de la dureza del polímero por efecto de la transferencia de carga inducida por el dopamiento con 2 átomos de Br.

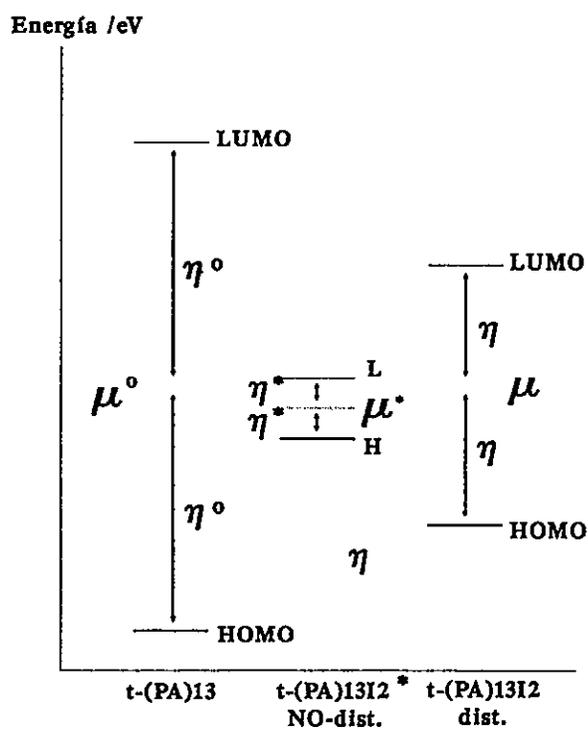


Figura 4.3D. Variación de la dureza del polímero por efecto de la transferencia de carga inducida por el dopamiento con 2 átomos de I.

Sistema	η° /eV	η^* /eV	$\Delta\eta^*_{ct}$ /eV
t-(PA) ₁₃	2,7364	-	-
t-(PA) ₁₃ Li ₂	2,7364	0,8314	-1,9050
t-(PA) ₁₃ Na ₂	2,7364	0,4867	-2,2497
t-(PA) ₁₃ K ₂	2,7364	0,0532	-2,6832

TABLA 4.1A. Variación de la dureza del polímero dopado con alcalinos para el primer paso del ciclo.

Sistema	η° /eV	η^* /eV	$\Delta\eta^*_{ct}$ /eV
t-(PA) ₁₃	2,7364	-	-
t-(PA) ₁₃ F ₂	2,7364	0,3511	-2,3853
t-(PA) ₁₃ Cl ₂	2,7364	0,5476	-2,1888
t-(PA) ₁₃ Br ₂	2,7364	0,0501	-2,6863
t-(PA) ₁₃ I ₂	2,7364	1,3038	-1,4326

TABLA 4.1B. Variación de la dureza del polímero dopado con halógenos para el primer paso del ciclo.

La cantidad de carga transferida en este primer paso, se ha obtenido por aplicación del principio de igualación de electronegatividades [2,3] :

$$(2) \quad \mu_{polímero} = \mu_{dopante}$$

donde μ_i ($i = \text{polímero, dopante}$) es el potencial químico electrónico de los reactantes en el complejo. Para ello primero se ha considerado la definición de dureza química indicada en la ecuación 9 del Apéndice 1 :

$$(3) \quad \eta \cong \frac{\Delta\mu}{\Delta N}$$

donde ΔN es el número, siempre fraccionario, de electrones transferidos en la reacción. El μ_{el} de cada reactante en el complejo, considerados separadamente, será :

$$(4a) \quad \mu_{polimero} = \mu^{\circ}_{polimero} + \eta^{\circ}_{polimero} \Delta N$$

$$(4b) \quad \mu_{dopante} = \mu^{\circ}_{dopante} - \eta^{\circ}_{dopante} \Delta N$$

donde los índices señalados con superíndices cero, indican el estado antes de la reacción. Aplicando la ecuación 1, se obtiene :

$$(5) \quad \Delta N = \frac{\mu^{\circ}_{dopante} - \mu^{\circ}_{polimero}}{\eta^{\circ}_{dopante} + \eta^{\circ}_{polimero}}$$

Pero es necesario destacar que la cantidad de carga que se transfiere en este primer paso del ciclo determina la dureza que se ha denominado η^* , entonces es

pertinente buscar una expresión para la ecuación 4 en función de η^* , de modo de encontrar la cantidad de carga que se ha transferido hasta este paso, así :

$$(6) \quad \Delta\eta_{\text{paso I}}^{ct} = \eta^* - \left(\eta_{\text{polímero}}^o + \eta_{\text{dopante}}^o \right)$$

donde $\Delta\eta^{tc}$ es la variación de la dureza entre el complejo de transferencia de carga y las durezas de los reactantes. Ahora el denominador de la ecuación 4 se puede escribir :

$$(7) \quad \eta_{\text{polímero}}^o + \eta_{\text{dopante}}^o = \eta^* - \Delta\eta^{tc}$$

introduciendo la ecuación 7 en la 5, se obtiene el resultado deseado :

$$(8) \quad \Delta N_{tc}^* = \frac{\mu^{\circ}_{dopante} - \mu^{\circ}_{polimero}}{\eta^* - \Delta\eta_{tc}} ;$$

donde ΔN_{tc}^* es la cantidad de carga transferida asociada al primer paso del ciclo. Los valores de ΔN_{tc}^* obtenidos con la ecuación 8 son los que se muestran en la tabla 4.3A y 4.3B para dopamiento con alcalinos y halógenos, respectivamente.

La ecuación 8 tiene una forma similar a la Ley de Ohm, en el sentido que la cantidad ΔN es asociada directamente con la cantidad de portadores (es decir con la cantidad de corriente transportada) es favorecida por una gran diferencia de potencial, representada en este modelo microscópico por la variación del potencial químico electrónico, mientras que las durezas η^* , η y η° representan una resistencia al transporte de corriente [4].

Sistema	ΔN_{tc}^*
t-(PA) ₁₃ *Li ₂	0,2039
t-(PA) ₁₃ *Na ₂	0,8364
t-(PA) ₁₃ *K ₂	0,9365

TABLA 4.2A. Cantidad de carga transferida por cada sistema en el primer paso del ciclo.

Sistema	ΔN_{tc}^*
t-(PA) ₁₃ *F ₂	-1,5501
t-(PA) ₁₃ *Cl ₂	-1,3991
t-(PA) ₁₃ *Br ₂	-1,2399
t-(PA) ₁₃ *I ₂	-0,7854

TABLA 4.2B. Cantidad de carga transferida por cada sistema en el primer paso del ciclo.

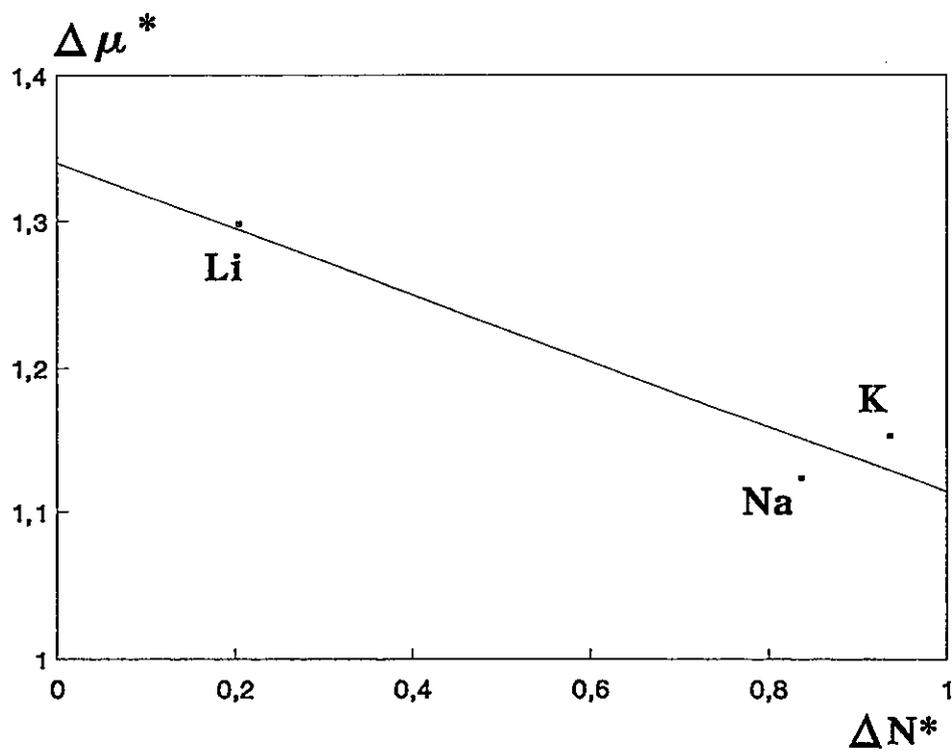


Figura 4.4A. Correlación entre $\Delta\mu^{ct}$ y ΔN_{tc}^* para el polímero dopado con metales alcalinos en el primer paso del ciclo.

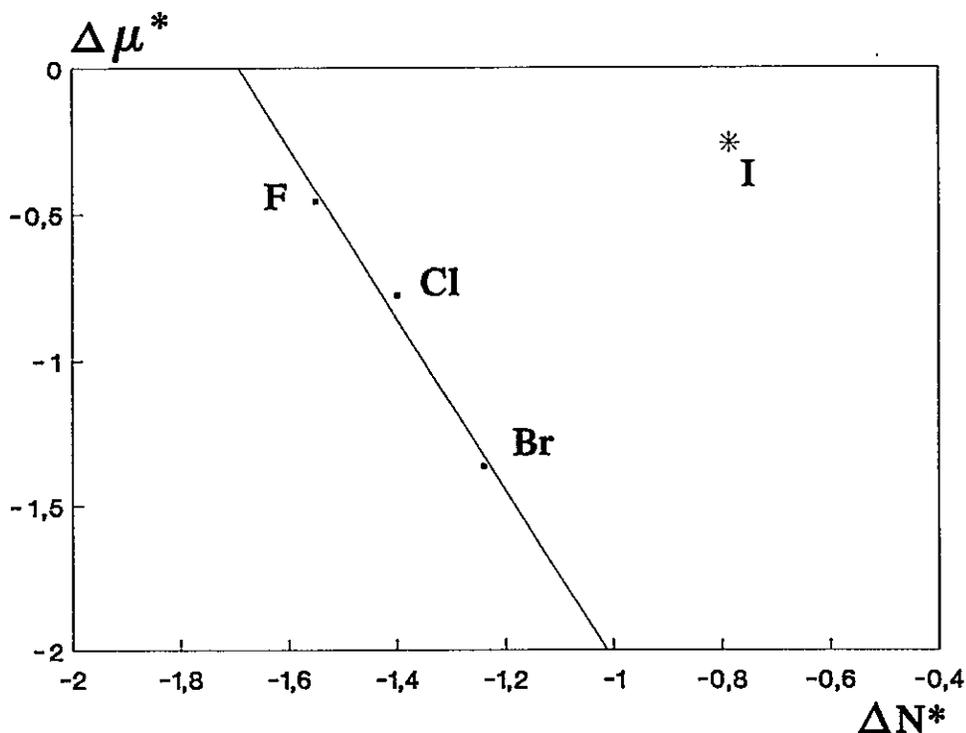


Figura 4.4B. Correlación entre $\Delta\mu^{ct}$ y ΔN_{tc}^* para el polímero dopado con halógenos en el primer paso del ciclo.

Las figuras 4.4A y 4.4B, muestran buena correlación entre $\Delta\mu^{ct}$ y ΔN_{tc}^* , para este primer paso del ciclo termodinámico, con excepción de Iodo. El alejamiento de I de la respuesta lineal puede explicarse por la representación de $\Delta\mu$ aproximado por el teorema de Koopman : los sistemas atómicos con un gran número de electrones tienden, a nivel de Hartree-Fock, a producir energías

negativas del orbital LUMO. Estos resultados se pueden corregir usando el modelo de estado de transición electrónico para representar las cantidades I y A .

La cantidad de la carga transferida evaluada con la ecuación 8, justifican los desplazamientos positivos del μ_{el} . Este corrimiento es de distinta magnitud y depende del átomo de halógeno que participa en la reacción.

Para el segundo paso de la reacción de dopamiento, etapa que compromete la relajación del sistema una vez que sufre el proceso de transferencia electrónica, se observa la estabilización del μ_{el} en una magnitud bastante similar para Li y Na, esto podría significar que el sistema devuelve parte de la carga transferida en el primer paso por una redistribución de la densidad de carga en el polímero. La devolución de carga es de menor magnitud para K, presentando así una variación neta del potencial químico mas favorable para K, comportándose finalmente como el sistema mas reducido. Esta hipótesis se intenta probar, evaluando la cantidad de carga transferida asociada al paso III, utilizando la ecuación 5. Los resultados se muestran en las tablas 4.4A, para el caso de dopamiento con metales alcalinos y en la tabla 4.4B los resultados con halógenos.

Sistema	ΔN_{total}	P.I. / KJ/mol	η /eV
t-(PA) ₁₃ Li ₂	0,1144	513,3	1,9483
t-(PA) ₁₃ Na ₂	0,5173	495,8	1,7278
t-(PA) ₁₃ K ₂	0,6039	418,8	0,7452

TABLA 4.3A. Transferencia de carga neta desde el dopante al polímero.

Sistema	ΔN_{total}	E.A. / KJ/mol	η /eV
t-(PA) ₁₃ F ₂	-0,3667	322,0	1,8283
t-(PA) ₁₃ Cl ₂	-0,4772	348,7	1,6475
t-(PA) ₁₃ Br ₂	-0,4732	324,5	1,5228
t-(PA) ₁₃ I ₂	-0,3034	295,3	2,7395

TABLA 4.3B. Transferencia de carga neta desde el polímero hacia el dopante.

A partir de estos resultados, se puede conocer la cantidad de carga que es redistribuida, como un efecto de retrodonación, de vuelta al dopante como es el caso de los metales, o devuelta al polímero, como es el caso de los halógenos. Esta cantidad ha sido conocida obteniendo la cantidad ΔN_{dist} de la ecuación 9.

$$(9) \quad \Delta N_{total} = \Delta N_{tc}^* + \Delta N_{dist}.$$

Los resultados para ΔN_{dist} para los halógenos disminuye a lo largo de la serie, indicando con esto la tendencia a retener la carga obtenida en el primer paso. Los resultados se muestran en la tabla 4.4.

También se observa que la máxima variación de ΔN_{total} o de μ_{el} en el sentido de las reducciones, implica a una máxima disminución de la dureza del sistema como esta señalado en la tabla 4.3A (disminución del **gap** de energía). Lo mismo se observa para las oxidaciones (tabla 4.3B) : aquellos sistemas que son mas oxidados, por lo tanto presentan una máxima variación del potencial químico, conducen a durezas mas pequeñas (sistemas mas conductores).

Sistema	ΔN_{dist}
t-(PA) ₁₃ Li ₂	-0,0895
t-(PA) ₁₃ Na ₂	-0,3191
t-(PA) ₁₃ K ₂	-0,3326
t-(PA) ₁₃ F ₂	1,1834
t-(PA) ₁₃ Cl ₂	0,9219
t-(PA) ₁₃ Br ₂	0,7667
t-(PA) ₁₃ I ₂	0,4831

TABLA 4.4. Cantidad de carga redistribuida en el segundo paso del ciclo. El signo indica el sentido de la dirección de la carga : signo negativo indica devuelta al dopante (alcalinos) , signo positivo de vuelta al polímero (halógenos).

REFERENCIAS

- 1.- P. Phillips and Luis Cruz, *Synth. Met.* **65**, 225 (1994).
- 2.- R.G. Parr and P.K. Chattaraj, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1854 (1991).
- 3.- R.T. Sanderson, *J. Chem. Educ.* **29**, 339 (1952)
- 4.- R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **64**, 561 (1987).

CAPITULO V

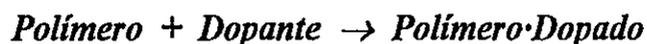
MODELO PARA LA VARIACION DE LA DUREZA POR EFECTO DEL CONTRAION

En los capítulos precedentes se ha analizado el proceso de dopamiento del **t-PA**, mediante un modelo que considera el cambio de energía electrónica desde un estado fundamental, que representa al polímero y su contraión separados, a otro estado fundamental que representa al polímero en interacción con el contraión. El cambio en la energía electrónica por dopamiento queda descrito por la ecuación 16 del Capítulo I, que introduce un término electrostático de primer orden, proporcional a la variación del potencial químico electrónico, y un término de segundo orden que depende de la variación del **gap** de energía o dureza del del sistema. El análisis de la **DOS** realizada en el Capítulo III revela una baja contribución del término electrostático, lo que se explica naturalmente al considerar un modelo simplificado que contempla un complejo de transferencia de carga, el cual corresponde al polímero parcialmente ionizado, en el campo electrostático del contraión.

Dentro de esta aproximación, la presencia del contraión puede ser visualizada como la influencia de un campo eléctrico estático externo, para el cual la contribución de primer orden es nula. Como resultado, la variación de energía electrónica queda proporcional a la variación de la dureza del sistema $\Delta\eta$.

En este capítulo se intenta analizar los factores que intervienen en la variación del **gap** de energía mediante un modelo variación-perturbación para el cambio de las energías orbitales mono-electrónicas por efecto del campo electrostático externo producido por el contraión.

Para el desarrollo de este modelo, se propone la siguiente ecuación química como expresión simplificada que describe el proceso de dopamiento :



Utilizando el procedimiento variacional tradicional, se obtienen las ecuaciones de Hartree-Fock (**HF**) [1] en ausencia y en presencia del contraión.

El Hamiltoniano para este sistema será :

$$(1) \quad \hat{H}^{eff} = \hat{H}^o_{polim} + \hat{H}^o_X + \hat{H}_{int}$$

En que \hat{H}_{int} es el Hamiltoniano que representa el potencial de interacción que ejerce el dopante (contraión), \hat{H}^o_{polim} corresponde al Hamiltoniano del sistema aislado (polímero puro) y \hat{H}^o_X es el Hamiltoniano del contraión.

La ecuación de HF que representa al sistema puro es :

$$(2) \quad \hat{F}^o |\varphi^o_i\rangle = \varepsilon^o_i |\varphi^o_i\rangle$$

Así quedan definidos los O.M. y sus energías mono-electrónicas para el polímero puro. Luego, la ecuación de HF que representa al sistema en presencia de la impureza (dopante) es:

$$(3) \quad \hat{F}^{eff} |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle$$

cuya solución dará las energías mono-electrónicas en presencia de la impureza.

Este operador de Fock efectivo se obtiene variacionalmente [2] :

$$(4) \quad \hat{F}^{eff} = \hat{F}^o + \hat{V}(Q)$$

donde $\hat{V}(Q)$ es un término de corrección de primer orden y representa cualquier operador de interacción; por ejemplo, un potencial electrostático escrito en términos de cargas netas Q de Mülliken. Al sustituir la ecuación 4 en la 3 e integrando queda :

$$(5) \quad \varepsilon_i = \langle \varphi_i | \hat{F}^o + \hat{V}(Q) | \varphi_i \rangle \quad y$$

$$(6) \quad \varepsilon_i^o = \langle \varphi_i^o | \hat{F}^o | \varphi_i^o \rangle$$

Las ecuaciones 5 y 6, permiten la evaluación de los niveles mono-electrónicos para el sistema aislado (ε_i^o) y dopado (ε_i).

Asumiendo la ortonormalidad de las funciones de la base, se puede evaluar el corrimiento del nivel mono-electrónico i de la siguiente manera [1]:

$$(7) \quad \begin{aligned} \delta\varepsilon_i &= \langle \varphi_i | \hat{V}(Q) | \varphi_i \rangle + [\langle \varphi_i | \hat{F}^o | \varphi_i \rangle - \langle \varphi_i^o | \hat{F}^o | \varphi_i^o \rangle] \\ &= \delta\varepsilon_{\text{electrostático}} + \delta\varepsilon_{\text{polarización electrónica}} \end{aligned}$$

Estas dos contribuciones producen densidades electrónicas distintas, puesto que el potencial externo ha variado [3].

• **Modelo para $\Delta\eta$**

Como se ha dicho anteriormente, la propiedad que interesa analizar en el sistema está dada por el parámetro $\Delta\eta$, entonces es necesario buscar una definición en función de esta propiedad.

Primero se obtiene la representación de los O.M. en presencia de la impureza, así φ_i se puede construir como una corrección hasta primer orden en Teoría de Perturbaciones, introduciendo en la ecuación 7 la aproximación:

$$(8) \quad \varphi_i = \varphi_i^o + \delta\varphi_i \cong \varphi_i^o + \varphi_i^{(1)}$$

para los O.M. perturbados, donde [4] :

$$(9) \quad \left| \varphi_i^{(1)} \right\rangle = \sum_k a_k \left| \varphi_k^o \right\rangle \quad y$$

$$(10) \quad a_k = \sum_{k \neq i} \frac{\langle \varphi_k^o | \hat{V}(Q) | \varphi_i^o \rangle}{\varepsilon_i^o - \varepsilon_k^o}$$

La sustitución de 8 y 9 en 7, permite obtener :

$$(11) \quad \begin{aligned} \delta\varepsilon_i &= \langle \varphi_i^o | \hat{V}(Q) | \varphi_i^o \rangle + \sum_{k \neq i} \frac{[\langle \varphi_k^o | \hat{V}(Q) | \varphi_i^o \rangle]^2}{\varepsilon_i^o - \varepsilon_k^o} \\ &= \varepsilon_i^{(1)} + \varepsilon_i^{(2)} \end{aligned}$$

La ecuación 11 permite deducir que el corrimiento de los O.M. está dado por una expresión hasta segundo orden en Teoría de Perturbaciones.

• Interpretación del término de segundo orden

El teorema de Unsöld [5] es aplicado como una buena aproximación para evaluar la variación de energía entre los orbitales involucrados en el denominador de la ecuación 11, para lo cual es pertinente utilizar la expansión binomial $\frac{1}{a-x} \cong \frac{1}{a}$ con $\varepsilon_i^o = a$ y $\varepsilon_k^o = x$ y aplicando la propiedad de clausura :

$$(12) \quad \sum_{i \neq k} |i\rangle\langle i| = I - |k\rangle\langle k|$$

se obtiene :

$$(13) \quad \sum_{k \neq i} \frac{[\langle \varphi_k^o | \hat{V}(Q) | \varphi_i^o \rangle]^2}{\varepsilon_i^o - \varepsilon_k^o} \cong \frac{1}{\Delta\varepsilon} \left[\langle V^2(Q) \rangle - \langle V(Q) \rangle^2 \right]$$

El término de segundo orden representa en este contexto, la fluctuación del potencial electrostático por el intercambio de electrones entre el polímero y la impureza. $\Delta\varepsilon$ es una cantidad de referencia que corresponde a una diferencia promedio de los niveles mono-electrónicos.

Finalmente, para el corrimiento se obtiene :

(14)

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon_i &= \langle \varphi_i^o | \hat{V}(Q) | \varphi_i^o \rangle + \frac{2}{\Delta\varepsilon} \left[\langle V^2(Q) \rangle - \langle V(Q) \rangle^2 \right] \\ &= \delta\varepsilon^{(1)} + \delta\varepsilon^{(2)} \end{aligned}$$

Aplicando la ecuación 17 en los niveles de frontera HOMO y LUMO :

$$(15) \quad \varepsilon_H = \varepsilon_H^o + \delta\varepsilon^{(1)} + \delta\varepsilon^{(2)}$$

y

$$(16) \quad \varepsilon_L = \varepsilon_L^0 + \delta\varepsilon^{(2)}$$

se puede reescribir la variación de la dureza $\Delta\eta$ como [4]:

$$(17) \quad \Delta\eta = - \langle \varphi_i^0 | \hat{V}(Q) | \varphi_i^0 \rangle + \frac{2}{\Delta\varepsilon} \left[\langle V^2(Q) \rangle - \langle V(Q) \rangle^2 \right]$$

De esta manera se ha obtenido una expresión particionada de la dureza del sistema por efecto del dopamiento. Se Puede decir que la modificación del **gap** obedece a dos tipos de contribuciones: un término de primer orden, que representa la contribución electrostática con el contraión dada por el primer término de la ecuación 17; y otra de segundo orden, que representa la fluctuación del potencial electrostático, debido a la transferencia de carga.

Este término de segundo orden se asocia con la polarización orbital que induce el contraión. La cantidad $\Delta\varepsilon$ que aparece en el segundo término de la ecuación 17 es arbitraria. Sin embargo, existen evidencias teóricas provenientes de modelos de continuo para sistemas moleculares en un campo electrostático externo [6], que sugieren que la cantidad $1/\Delta\varepsilon$ puede ser aproximada como $1/I-A = 1/\eta$, en que η es la dureza global del sistema.

Es interesante entonces analizar el comportamiento de la ecuación 17 a la luz de los resultados obtenidos para la cantidad de carga transferida en el Capítulo IV, para ello la ecuación 17 será reescrita como :

$$(18) \quad \langle V(Q) \rangle_o = \frac{1}{\eta} [\Delta V] - \Delta\eta$$

donde $\langle V(Q) \rangle_o$ es el valor medio del potencial electrostático y ΔV el término de fluctuación del potencial electrostático debido a la transferencia de carga. La ecuación cuadrática que se genera escrita en función de η es :

$$(19) \quad \eta^2 - \eta (\langle V(Q) \rangle_o - \eta^o) - \Delta V = 0$$

la solución de la raíz negativa para el régimen de baja transferencia de carga, conduce a :

$$(20) \quad \Delta\eta = -\langle V(Q) \rangle_o$$

donde ΔV se considera despreciable frente a $(\langle V(Q) \rangle_o - \eta^o)$.

Este resultado es altamente interesante puesto que la variación que experimenta la dureza del polímero al ser expuesto a un dopante que induce baja transferencia de carga, está dominada por una interacción netamente electrostática entre los sistemas.

Es interesante analizar también el comportamiento de la ecuación 19 en un régimen de alta transferencia de carga, es decir para un $\Delta V \gg (\langle V(Q) \rangle_o - \eta^o)$. En este caso se obtiene la condición :

$$(21) \quad \eta = \eta^0 - \langle V(Q)_0 \rangle - \sqrt{4\Delta V}$$

Introduciendo el índice $\chi = \frac{\partial \eta}{\partial \Delta V}$ que describe la variación de la dureza efectiva del sistema en términos de la transferencia de carga se obtiene, a partir de la ecuación 21, la siguiente ecuación diferencial :

$$(22) \quad \frac{\partial \eta}{\partial \Delta V} = - \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\Delta V}}$$

cuya solución es :

$$(23) \quad \Delta \eta = - \Delta V^{1/2}$$

Esta condición al ser aplicada en la ecuación 21, anula la contribución electrostática a la variación de la dureza del polímero, lo que deja al sistema dominado únicamente por el término de polarización electrónica.

Las ecuaciones 20 y 23 permiten una discusión mas detallada de los resultados obtenidos en el Capítulo IV; en el sentido que es precisamente la magnitud de la carga transferida en la reacción de dopamiento, la que determina la naturaleza electrostática o de polarización electrónica a la variación del **gap** de energía ($\Delta\eta$). La ecuación 20 muestra que un régimen de baja transferencia de carga, $\Delta\eta$ es dominada por efectos predominantemente electrostáticos, mientras que en un régimen de alta transferencia de carga, la variación del **gap** responde directamente a la polarización electrónica.

En efecto, la inspección de la Tabla 4A del Capítulo IV muestra que para Li, Na y K, la cantidad de carga transferida es ~ 0.1 , 0.5 y 0.6 , respectivamente. En el régimen de baja transferencia de carga (Li), el contraión presenta un carácter cuasi-metálico y la eficiencia para reducir el **gap** de energía es baja ($\Delta\eta$ menos negativo, figura 4.2A), debido a que de acuerdo con la ecuación 20 la variación de η es proporcional al potencial electrostático, que en el caso de Li es pequeño (poco ionizado). Por otro lado, el dopamiento con K se hace bajo un régimen de alta transferencia de carga lo que lleva a una reducción mas eficiente del **gap** de energía (figura 4.2C).

REFERENCIAS

- 1.- R. Contreras and A. Aizman, *Int. J. Quantum Chem.* **S24**, 89 (1990).
- 2.- R. Contreras, A. Aizman and V. Saragoni, *Int. J. Quantum Chem.* **S27**, 713 (1993).
- 3.- P.Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B64 (1964).
- 4.- C. Aliaga and R. Contreras, *Actualidades de Físico-Química Orgânica en prensa* (1995).
- 5.- I.N. Levine, "Quantum Chemistry", Eds. John Wiley & Son, 4th Edition (1992).
- 6.- R. Contreras, P. Pérez and A. Aizman, *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 433 (1995).

CONCLUSIONES

El análisis del efecto del contraíón en el dopamiento del *trans*-poliacetileno puede realizarse en el contexto de un modelo que utiliza algunos conceptos cuantitativos definidos dentro de la teoría de funcionales de la densidad : el potencial químico electrónico y la dureza global. El formalismo resultante provee una serie de relaciones útiles que asocian el cambio de energía electrónica y la cantidad de carga transferida desde o hacia el material con índices electrónicos que pueden ser evaluados dentro de una teoría orbital del tipo Hartree-Fock. Uno de los objetivos de esta tesis era obtener una representación particionada de la variación del *gap* de energía asociada al dopamiento por agentes oxidantes y reductores, además de llevar la discusión mas allá de los tradicionales modelos físicos basados en la teoría de bandas, en la aproximación de banda rígida. Este objetivo fue planteado bajo la hipótesis que un modelo químico era más adecuado para representar las interacciones locales establecidas entre el polímero y su contraíón.

Los resultados mas relevantes obtenidos son los siguientes :

i) La incorporación del potencial químico electrónico aparece como una contribución clave para definir, mediante un criterio físico bien definido, el *cluster* de trabajo que permite el análisis químico cuántico del sistema, reemplazando al sólido infinito por un modelo molecular de tamaño adecuado que retiene las características electrónicas del sólido real. En efecto, este índice permite definir adecuadamente un nivel de Fermi que no oscila frente a la variación del tamaño mínimo del *cluster*. Junto con asistir la definición del modelo, el potencial químico electrónico aparece como la variable natural para definir la cantidad y la dirección de la transferencia de carga en el proceso redox.

Utilizando una formulación general que describe la variación de energía electrónica desde un estado fundamental que representa a los subsistemas separados, a otro que representa al sistema en fuerte interacción, fue posible derivar una expresión simple que relaciona los cambios en la energía electrónica en términos de una componente electrostática proporcional a la variación del potencial químico y una contribución de segundo orden que incorpora explícitamente la variación del **gap** de energía.

ii) Los resultados obtenidos en la serie que incluye dopantes de la clase átomos alcalinos y halógenos mostró que, independiente de la naturaleza del dopante, la variación de la energía electrónica por efecto del dopamiento despliega una relación lineal con la variación de la dureza química del sistema. Con excepción del átomo de flúor, los resultados obtenidos confirman esta dependencia lineal. La variación de la dureza (o **gap** de energía) es siempre

negativa, lo que está en acuerdo con los resultados experimentales sobre conductividad eléctrica de este material.

iii) La baja contribución del término electrostático, puesta en evidencia a partir de las distribuciones DOS, se explican naturalmente mediante un modelo termodinámico que introduce una etapa de transferencia de carga, a potencial externo constante, seguido de una relajación nuclear que deja al sistema en el estado fundamental del polímero dopado. Los resultados indican que la variación del potencial químico electrónico en ambas etapas se compensa, de modo de producir como resultado global, una contribución despreciable del término electrostático. Este resultado también se puede interpretar mediante un modelo de retrodonación similar al propuesto en la química de compuestos de coordinación.

iv) Se ha propuesto un modelo sencillo, análogo a la ley de Ohm, que permite evaluar la cantidad de carga transferida, en que la diferencia de potencial químico aparece como el análogo microscópico de la diferencia de potencial macroscópica, y la dureza del sistema actúa como una resistencia a la transferencia de carga.

v) Finalmente, se ha obtenido una expresión para la variación de la dureza, dentro de un esquema de variación-perturbación, que la deja descrita en términos del valor medio del potencial electrostático y de la fluctuación del potencial

electrostático denominado contribución de *polarización orbital*. El análisis del comportamiento de esta expresión en los límites de alta y baja transferencia de carga predice que el $\Delta\eta$ es proporcional al potencial electrostático del sistema para un régimen de baja transferencia de carga y proporcional a la fluctuación del potencial, para el comportamiento de la expresión en un régimen de alta transferencia de carga.

Es indudable que el marco teórico definido en esta tesis es útil para el análisis de las variaciones del **gap** de energía entre las bandas de valencia y de conducción dentro de un lenguaje químico. Este formalismo es completamente independiente del método de cálculo de los índices electrónicos involucrados. En una primera aproximación se ha utilizado una descripción semi-empírica de éstos, basados fundamentalmente en la aproximación de Koopman. Esta representación es limitada, ya que se ha observado que tanto el potencial químico electrónico como la dureza global son fuertemente dependientes de la calidad de las energías orbitales mono-electrónica de frontera. Esta es una limitación que produce, como se mostró en el caso del Flúor y el Iodo, distorsiones que se atribuyen a la mala descripción del orbital no ligado LUMO, y pueden ser mejoradas utilizando el concepto de estado de transición electrónico de Slater, lo que implica reemplazar las ecuaciones autoconsistentes de Hartree-Fock por las ecuaciones de Kohn-Sham, que admiten números de ocupación fraccionarios. La limitación para un cálculo de esta naturaleza reside por supuesto en el tamaño del modelo molecular.

APENDICE 1

ALGUNOS FUNDAMENTOS DE DFT

Dentro de las diversas aplicaciones en TFD, está la definición cuantitativa de conceptos intuitivos o establecidos empíricamente, tales como la electronegatividad introducida por Pauling [1], los conceptos de dureza y blandura introducidos por Pearson [2] o el concepto de potencial químico electrónico descrito por Parr [3]. Estos conceptos se aplican a propiedades de átomos y moléculas en sus respectivos estados fundamentales. Además, sus cálculos son mucho más fáciles, rápidos y ofrecen una exactitud similar comparados con los cálculos a nivel Hartree-Fock.

Una de las ventajas principales radica en que la densidad electrónica ρ , que describe a un sistema de N electrones, depende sólo de 3 coordenadas espaciales, donde N entra como un simple factor multiplicativo, lo que hace que el cálculo computacional en TFD, sea mucho más simple que para una función de onda que describe el mismo sistema de N electrones que depende de $4N$ coordenadas de espacio y una de espín [4].

• El potencial químico electrónico : μ_{el}

En TFD el μ_{el} es una medida de la tendencia al escape de una nube electrónica desde un átomo o molécula tomada como referencia. Conceptualmente, corresponde al opuesto de la electronegatividad. Para el estado fundamental de una especie, ya sea un átomo una molécula o un sólido, esta cantidad es constante a través de todo el espacio y es igual a la derivada de la curva de Energía, E vs. N a potencial externo constante. Este potencial externo $\nu(\bar{r})$, queda definido por la interacción entre los electrones y las cargas nucleares presentes en el sistema. La definición de μ_{el} de la TFD permite hacer la analogía con el potencial químico de la termodinámica clásica de sistemas macroscópicos [5].

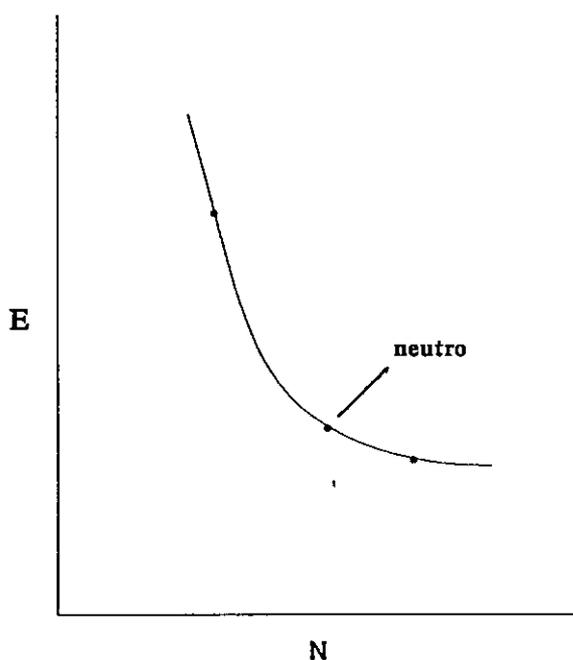


Figura 1.

La figura 1, muestra la curva correspondiente a la variación de la energía electrónica total E , de un sistema químico en función del número de electrones, N .

La definición de potencial químico electrónico corresponde a :

$$(1) \quad \mu_{el} = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v$$

sin embargo, dada esta definición, esta cantidad no puede determinarse en cada punto de un gráfico E vs. N , pues, E no es una función continua en N . Es decir, μ_{el} no puede conocerse punto a punto en el espacio $\{E, N\}$. La única solución posible de obtener a partir de la figura 1 es haciendo la aproximación :

$$(2) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \cong \frac{\Delta E}{\Delta N}$$

Para los 3 puntos en la figura 1, si se conocen las siguientes variaciones de energía :

$$(3) \quad A(N) + e \longrightarrow A(N+1) \quad \Delta E_1 = E(N+1) - E(N) = E.A.$$

$$(4) \quad A(N) \longrightarrow A(N+1) + e \quad \Delta E_2 = E(N-1) - E(N) = P.I.$$

haciendo $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2$, y considerando que el paso desde $(N+1) \rightarrow (N-1)$ implica $\Delta N = 2$, se obtiene la fórmula aproximada :

$$(5) \quad \mu_{el} = -\left(\frac{I+A}{2}\right)$$

Esta cantidad corresponde a la electronegatividad de Mülliken [6]

$$(6) \quad -\mu_{el} = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right) \cong \left(\frac{I + A}{2}\right) = \chi_M$$

esta relación es conocida como *electronegatividad absoluta* [7] y su negativo corresponde al potencial químico de los electrones.

• **La dureza absoluta : η**

Otra propiedad pertinente es la segunda derivada del gráfico E vs. N , o equivalentemente, la derivada de μ_{el} vs. N . Esta cantidad es definida como η [8]

$$(7) \quad \eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)$$

El método de variaciones finitas, permite tener la definición operacional para la dureza :

$$(8) \quad \eta = \left(\frac{I - A}{2} \right)$$

esta definición es de gran utilidad en este trabajo, pues corresponde exactamente al **GAP** de energía entre la banda de valencia y de conducción.

De aquí surge la definición de blandura, un concepto de amplia utilidad en la química, que corresponde al valor inverso de la dureza :

$$(9) \quad s = \frac{1}{\eta}$$

conceptualmente la blandura está relacionada con la polarizabilidad electrónica, es decir la capacidad de un sistema para deformar su nube electrónica o su tendencia a sufrir transferencia de carga.

El conjunto de conceptos $\{\chi, \mu, \eta, s\}$ permiten establecer algunos principios generales que gobiernan los procesos químicos en el estado fundamental. Por ejemplo la cantidad $\mu_{el} = -\chi$ es uniforme en toda la molécula y recibe por lo tanto la denominación de cantidad global. En otras palabras, tanto μ_{el} como χ tienen el *mismo valor* en cualquier región molecular para un número de electrones constante (molécula aislada). Puesto que el interés de esta tesis es analizar los cambios electrónicos del *t-PA* en presencia de un contraión, con lo cual la población electrónica N_p del polímero cambiará haciendo que μ_{el} también varíe. De aquí la importancia de η .

La interpretación *química* de η es simple y se deriva del principio de ecuación de la electronegatividad de Sanderson [9].

Sea $\mu_{el}^o_p$ el potencial químico electrónico del polímero puro; entonces, a partir de la ecuación 4 se puede escribir que el μ_{el} del polímero dopado es :

$$(10a) \quad \mu_p = \mu^{\circ}_p + \eta_p$$

y

$$(10b) \quad \mu_X = \mu^{\circ}_X + \eta_X$$

haciendo la substracción de (10b-10a), se obtiene en el miembro del lado izquierdo $\mu_X - \mu_p = 0$ (principio de ecualización de Sanderson) y entonces :

$$(11) \quad \Delta N = \frac{\mu^{\circ}_p - \mu^{\circ}_X}{\eta_X + \eta_P}$$

Esta ecuación, además permite para el modelo que aquí se postula, tener una fórmula simple para evaluar la transferencia de carga en cada caso. La

interpretación física de η emerge claramente de la ecuación 11, pues, ella es reminiscente de la ley de Ohm, donde ΔN se interpreta como el flujo de electrones (i) desde un sistema a otro, la diferencia de potenciales químicos se asocia con un cambio de voltage (ΔV), de donde η tiene el sentido de una resistencia a la transferencia de carga.

- **Relación con la teoría de Orbitales Moleculares (TOM).**

Sin duda la TOM ha demostrado ser una valiosísima herramienta aplicable tanto en Química Orgánica como Inorgánica. Esta teoría ha sido utilizada para explicar estructuras, espectros de absorción UV-visible y mecanismos muy detallados de reacciones químicas.

Afortunadamente, la TFD y la teoría de TOM han resultado ser complementarias, haciendo que ambas den muy buenos resultados [10].

De acuerdo con la TOM, el potencial de ionización de una molécula es simplemente la energía del orbital mas alto ocupado (HOMO) con signo contrario y para sistemas con espines apareados, la electroafinidad es el negativo de la energía del orbital mas bajo desocupado (LUMO).

$$(12) \quad I = -\varepsilon_{HOMO}$$

$$(13) \quad A = -\varepsilon_{LUMO}$$

Esta aproximación es una consecuencia del teorema de Koopman [11].

Al reemplazar las ecuaciones 12 y 13 en 6 y 8, se obtiene :

$$(14) \quad -\mu_{el} = \chi = -\frac{(\varepsilon_{HOMO} + \varepsilon_{LUMO})}{2}$$

$$(15) \quad \eta = \frac{\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}}{2}$$

La figura 2 muestra el conocido diagrama para los OM de un sistema químico como una función de sus energías. El μ_{el} es la línea que energéticamente corresponde al promedio entre el HOMO y el LUMO, este mismo valor con el signo opuesto corresponde a χ . La dureza se muestra como la línea vertical, correspondiente al GAP de energía entre el HOMO y el LUMO, y es equivalente al doble del valor de η .

Esto proporciona un significado muy útil para conocer la dureza y blandura del sistema. Esta última se define como el valor inverso de η . Así una molécula dura puede ser reconocida si tiene un gran GAP HOMO-LUMO, y una molécula blanda será aquella que tiene un GAP HOMO-LUMO pequeño.

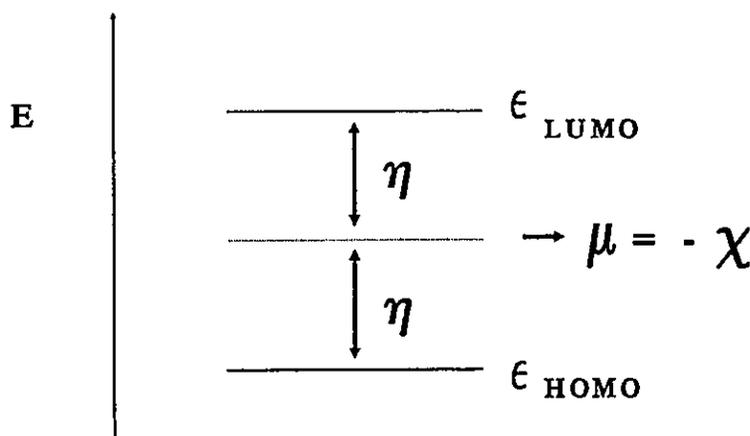


Figura 2. Diagrama de los OM de un sistema en función de sus energías.

Las ecuaciones 8 y 9, son definiciones operacionales muy útiles y sencillas que permiten caracterizar las propiedades de un sistema, proporcionando una descripción exacta de la estructura electrónica del sistema químico bajo estudio.

• **Algunas Ecuaciones Fundamentales para los cambios de Energía.**

Se hace muy necesario dado el propósito de este trabajo, mostrar las ecuaciones mas básicas de la TFD, que permiten evaluar los cambios en la energía asociada con la transición desde un estado fundamental a otro para un conjunto de variables. Estas ecuaciones fundamentales son la base para el desarrollo de la formulación que se requiere para evaluar el cambio que experimenta la energía del sistema desde su estado puro (polímero no dopado), hasta el sistema perturbado (polímero dopado).

En TFD, la energía total de un átomo o molécula en términos de su densidad electrónica, $\rho(\bar{r})$, se escribe como [12] :

$$(16) \quad E[\rho] = \int d\vec{r} \nu(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F[\rho]$$

donde $\nu(\vec{r})$ es el potencial externo generado por el o los núcleos y $F[\rho]$ es la funcional universal de Hohenberg y Kohn [13],

$$(17) \quad F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

compuesta por la energía cinética electrónica y la energía de interacción electrón-electrón.

La minimización de energía con respecto a la densidad electrónica se hace bajo la condición, que al integrar la densidad en todo el espacio debe ser igual al número de electrones, N :

$$(18) \quad \int d\bar{r} \rho(\bar{r}) = N$$

El principio variacional conduce a la ecuación de Euler-Lagrange :

$$(19) \quad \mu = v(\bar{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\bar{r})}$$

donde μ , multiplicador de Lagrange, es el potencial químico del sistema μ_{el} [14].

Si se desea conocer el cambio de energía que sufre un sistema al ir desde un estado fundamental a otro, se puede evaluar la ecuación 19 para el conjunto de variables que describe a ambos sistemas por separado, así el estado inicial quedará definido por :

$$(20) \quad \mu^o = \nu^o(\bar{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho^o(\bar{r})}$$

para N^o y E^o . Y el estado final, para N y E , la ecuación que lo representa es la ecuación 19.

La diferencia entre las dos ecuaciones de Euler-Lagrange da el resultado buscado :

$$(21) \quad \Delta\mu = \delta\nu(\bar{r}) + \left. \frac{\delta F}{\delta \rho(\bar{r})} \right|_{\rho(\bar{r})} - \left. \frac{\delta F}{\delta \rho(\bar{r})} \right|_{\rho^o(\bar{r})}$$

donde $\Delta\mu = \mu - \mu^o$, y $\delta\nu(\bar{r}) = \nu(\bar{r}) - \nu^o(\bar{r})$. Luego una expansión funcional en serie de Taylor para una de las derivadas funcionales de la ecuación 21 y

reteniendo los términos solo hasta primer orden, la ecuación 21 puede reescribirse como :

$$(22) \quad \delta v(\bar{r}) = \Delta\mu - \int d\bar{r}' \eta^o(\bar{r}, \bar{r}') \delta\rho(\bar{r}')$$

donde

$$(23) \quad \delta\rho(\bar{r}') = \rho(\bar{r}') - \rho^o(\bar{r}')$$

y

$$(24) \quad \eta(\bar{r}, \bar{r}') = \frac{\delta^2 F}{\delta\rho(\bar{r}') \delta\rho(\bar{r})}$$

es la dureza. La blandura $s(\bar{r}, \bar{r}')$ es definida como el inverso de la dureza [15], cumpliéndose :

$$(25) \quad \int d\bar{r}'' s(\bar{r}, \bar{r}'') \eta(\bar{r}'', \bar{r}') = \delta(\bar{r} - \bar{r}')$$

esta ecuación combinada con la ecuación 16 permite llegar a 20 :

$$(26) \quad \delta\rho(\bar{r}) = s^o(\bar{r})\Delta\mu - \int d\bar{r}'' s^o(\bar{r}, \bar{r}'') \delta v(\bar{r}'')$$

donde $s(\bar{r})$ es la blandura local [16], cuya definición es :

$$(27) \quad s(\bar{r}) = \int d\bar{r}' s(\bar{r}, \bar{r}')$$

La integral de la ecuación 26 da:

$$(28) \quad \Delta N = s^o \Delta \mu - \int d\bar{r} s^o(\bar{r}) \delta v(\bar{r})$$

donde s^o es la blandura global [16] y está dada por :

$$(29) \quad s = \int d\bar{r} s(\bar{r})$$

Si en 28 $\Delta N = 0$,

$$(30) \quad \Delta \mu = \int d\bar{r} f(\bar{r}) \delta v(\bar{r})$$

donde :

$$(31) \quad f(\bar{r}) = \frac{s(\bar{r})}{s}$$

es la función de *Fukui* [17], una propiedad relacionada con los orbitales de frontera. También puede ser expresada como una variación de la densidad electrónica en función del número de electrones.

$$(32) \quad f(\bar{r}) = \frac{\partial \rho(\bar{r})}{\partial N}$$

Es interesante destacar que a partir de la diferencia entre las ecuaciones de Euler-Lagrange, para los dos estados, dió origen a las definiciones de blandura local

y global, conocidas como funciones de blandura. A través de las ecuaciones 22 y 26, se puede ver que los coeficientes que miden la habilidad de un sistema para sufrir cambios, son la blandura y la dureza. Por otro lado la integración de la ecuación 24, da origen a las definiciones de durezas local y global. De esta manera, la dureza local se ha sido definida como [18] :

$$(33) \quad \eta(\bar{r}) = \int d\bar{r}' \eta(\bar{r}, \bar{r}') \frac{\rho(\bar{r})}{N}$$

y la dureza global [19]:

$$(34) \quad \eta = \int d\bar{r} f(\bar{r}) \eta(\bar{r})$$

donde se cumple :

$$(35) \quad \int d\bar{r} s(\bar{r}) \eta(\bar{r}) = 1 \quad (\text{ó } \delta(\bar{r} - \bar{r}') ?)$$

pues, $s\eta = 1$.

Ahora, si se desea evaluar el cambio de energía desde el punto de vista de la energía total del sistema, se reemplaza en la ecuación 16 para el conjunto de variables que describe los dos estados y haciendo la diferencia entre ellas:

$$(36) \quad \Delta E = E[\rho] - E[\rho^o]$$

$$(37) \quad \Delta E = \int d\bar{r} v(\bar{r}) \rho(\bar{r}) - \int d\bar{r} v^o(\bar{r}) \rho^o(\bar{r}) + F[\rho] - F[\rho^o]$$

Expandiendo en Taylor y reteniendo los términos hasta segundo orden, la ecuación 37 queda :

$$(38) \quad \Delta E = \mu^o \Delta N + \int d\bar{r} [\rho^o(\bar{r}) + \delta\rho(\bar{r})] \delta v(\bar{r}) \\ + \frac{1}{2} \int d\bar{r} d\bar{r}' \eta^o(\bar{r}, \bar{r}') \delta\rho(\bar{r}) \delta\rho(\bar{r}')$$

para analizar los cambios de energía bajo otras circunstancias distintas de $\{\delta\rho, \delta v\}$ como se ha mostrado, Gázquez [20], a partir de la ecuación 38 construyó expresiones para ΔN , $\Delta\rho$ y ΔE en función de otras representaciones. En este trabajo interesa evaluar sistemas cuya representación es $\{\Delta\mu, \delta v(\bar{r})\}$, originando las siguientes ecuaciones fundamentales :

$$(39) \quad \Delta N = s^o \Delta\mu - \int d\bar{r} s^o(\bar{r}) \delta v(\bar{r})$$

$$(40) \quad \delta\rho(\bar{r}) = s^o(\bar{r}) \Delta\mu - \int d\bar{r}' s^o(\bar{r}, \bar{r}') \delta v(\bar{r}')$$

$$\begin{aligned}
 (41) \quad \Delta E = & \mu^o s^o \Delta\mu + \int d\bar{r} [\rho^o(\bar{r}) - \mu^o s^o(\bar{r})] \delta v(\bar{r}) + \frac{1}{2} s^o (\Delta\mu)^2 - \\
 & \frac{1}{2} \iint d\bar{r} d\bar{r}' s^o(\bar{r}, \bar{r}') \delta v(\bar{r}) \delta v(\bar{r}')
 \end{aligned}$$

REFERENCIAS

- 1.- L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond", 3rd ed. Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1960, p.88.
- 2.- R.G. Parr and R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7512 (1983).
- 3.- R.G. Pearson, J.Chem.Ed. **64**, 562 (1987).
- 4.- A. Szabo and N.S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry", 3rd ed. Colliers Macmillan Publishers, N.Y., 1982, p. 46.
- 5.- P.W. Atkins, "Physical Chemistry", 4th ed. Oxford University Press, 1990, p.126.
- 6.- R.S. Mülliken, J. Chem. Phys. **2**, 782 (1934).
- 7.- R.P. Iczkowski and J.L. Margrave, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3547 (1961).
- 8.- J.E. Huheey, J. Phys. Chem. **85**, 148 (1965).
- 9.- R.T. Sanderson, J. Chem. Ed. **29**, 539 (1952).
- 10.- R.G. Pearson, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **83**, 8440 (1986).
- 11.- T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934).
- 12.- P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, **136**, B864 (1964).
- 13.- P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- 14.- R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy and W.E. Palke, J. Chem. Phys. **68**, 3801 (1978).
- 15.- M. Berkowitz and R.G. Parr, J. Chem. Phys. **88**, 2554 (1988).
- 16.- W. Yang and R.G. Parr, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **82**, 6723 (1985).
- 17.- R.G. Parr and W. Yang, J. Am. Chem. Soc. **106**, 4049 (1984).

- 18.- M. Berkowitz, S.K. Ghosh, R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6811 (1985).
- 19.- R.G. Pearson, *J. Org. Chem.* **54**, 1423 (1989).
- 20.- J.L. Gázquez, "Structure and Bonding", Springer-Verlag-Berlin-Heidelberg, 1993.

APÉNDICE 2

TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES EN LA APROXIMACION DE CAMPO AUTOCONSISTENTE.

El método Campo Auto-Consistente, cuyas siglas en inglés son SCF (Self-Consistent Field), es el método más común empleado para el cálculo de la función de onda electrónica. Las ventajas que ofrece este modelo, y de aquí la importancia de su aplicación en Química Teórica, radican en que este modelo produce las mejores energías propias desde una función de onda electrónica representada por un determinante, los valores propios de los operadores mono-electrónicos son predichos por la función de onda SCF y por último, el modelo sirve como punto de partida para algunos de los modelos usados en química cuántica como los cálculos que se realizan a nivel *Ab-initio*, EHT, CNDO, INDO, PM3, AM1, etc.

El modelo SCF es básicamente un método iterativo para solucionar la ecuación de onda. Los resultados obtenidos son dependientes de las aproximaciones realizadas sobre el hamiltoniano y el procedimiento iterativo involucrado en cada método.

El modelo SCF tiene sus raíces en el método de Hartree, el cual fue modificado para producir el método de Hartree-Fock (HF) en su forma general. Las ecuaciones de Hartree-Fock son solucionadas por las técnicas específicas de expansión del conjunto base en términos del método analítico de Roothaan (también llamado SCF analítico), basado en la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM).

El método de Hartree-Fock

Uno de los objetivos en que ha centrado la atención la química cuántica durante los últimos cuarenta años es la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo,

$$(1) \quad \hat{H}(x, R) \Psi(x, R) = E \Psi(x, R)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano y Ψ es la función de onda del sistema. Tanto \hat{H} como Ψ , dependen de las coordenadas de todos los núcleos (R) y electrones (x) en la molécula. La función de onda de N -partículas $\Psi(x,R)$, describe el movimiento de los electrones en un campo fijo debido a los núcleos, usando la aproximación de Born-Oppenheimer.

Despreciando los términos relativistas, el hamiltoniano se puede expresar como :

$$(2) \quad \hat{H}(r,R) = \sum_A \nabla_A + \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_i \nabla_i + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

que contiene, las contribuciones de energía cinética de los núcleos, la repulsión electrostática entre los núcleos, la energía cinética de los electrones, la repulsión electrón-electrón, y la atracción núcleo electrón, respectivamente.

Debido a que las interacciones repulsivas electrón-electrón están incluidas en el hamiltoniano, esta ecuación no puede ser solucionada sin aproximaciones. El objetivo de la química cuántica computacional es proponer métodos aproximados de

solución, manteniendo la filosofía del procedimiento de Hartree-Fock o aproximación SCF.

En una primera aproximación al problema, se expresa la función de onda total $\Psi(x,R)$ como un producto de dos funciones,

$$(3) \quad \Psi(x,R) = \Psi_{el}(x,R) \Xi(R)$$

donde la función $\Psi_{el}(x,R)$, es la función de onda electrónica, mientras que la función $\Xi(R)$ es la función de onda nuclear. Estas funciones son determinadas por las ecuaciones de valores propios,

$$(4) \quad \hat{H}_{el} \Psi_{el}(x,R) = E_{el} \Psi_{el}(x,R)$$

$$(5) \quad \hat{H}_n \Xi(R) = E_n \Xi(R)$$

que corresponde a las ecuaciones de Schrödinger electrónica y nuclear respectivamente. La energía de un estado electrónico es dependiente de \mathbf{R} y esta dependencia produce la energía potencial que gobierna los movimientos vibracionales en una molécula. Existe una geometría nuclear para la cual existe un mínimo en la superficie de energía potencial E_{el} .

El movimiento electrónico está restringido por el principio de Pauli, por lo cual la función de onda electrónica $\Psi_{el}(\mathbf{x}, \mathbf{R})$ (de aquí en adelante Ψ) debe ser antisimétrica con respecto a un intercambio de electrones. La función de onda que satisface este requisito es un determinante de Slater, construido desde un conjunto de spin-orbitales mono-electrónicos, $\{\Psi(x_1, \dots, x_N)\}$, con $x_i = r_i \Phi_i$ un producto de coordenadas espaciales y de spin. La integración (o suma) sobre las coordenadas de spin produce una función puramente espacial escrita en términos de orbitales $\Psi_i(r_i)$:

$$(6) \quad \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_n(r_1) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_1(r_n) & \Psi_2(r_n) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} = \frac{1}{(n!)^2}$$

La *mejor* elección del determinante de Slater se obtiene mediante un procedimiento variacional. Este procedimiento genera las llamadas ecuaciones de Hartree-Fock,

$$(7) \quad \hat{F}(r_1) \Psi_i(r_1) = E_i \Psi_i(r_1)$$

Los orbitales $\Psi_i(r_1)$ son llamados orbitales moleculares, y $\hat{F}(r_1)$ es el operador de Fock, definido como,

$$(8) \quad \hat{F}(r_1) = \hat{h}(r_1) + \hat{g}(r_1, r_2)$$

donde la parte mono-electrónica $\hat{h}(r_1)$ se compone de un operador diferencial de la energía cinética y el potencial núcleo-electrón. Mientras que los términos de repulsión electrón-electrón se encuentran contenidos en el operador $\hat{g}(r_1)$. Este operador presenta la forma de un operador mono-electrónico y describe el potencial medio creado por los electrones del sistema. Consiste de dos contribuciones, una coulombica (análogo clásico) y otra de intercambio (termino cuántico puro, sin análogo clásico),

$$(9) \quad \hat{g}(r_1) = \hat{j}(r_1) - \hat{k}(r_1)$$

con

$$(10) \quad \hat{j}(r_1) = \sum_{k=1}^n \int \frac{\Psi_k^2(r_2)}{|r_2 - r_1|} dr_2$$

y

$$(11) \quad k(r_1) \Psi(r_1) = \sum_{k=1}^n \Psi_k(r_1) \int \frac{\Psi_k(r_2) \Psi(r_2)}{|r_2 - r_1|} dr_2$$

El término de intercambio $k(r_1)$ es cero cuando la función de spin en los orbitales, dentro de la integral, son diferentes y es igual a uno cuando las funciones de spin son iguales. Los operadores $\hat{j}(r_1)$ y $\hat{k}(r_1)$ dependen de las soluciones de la ecuación 7. De allí que las ecuaciones de Hartree-Fock son ecuaciones integro-diferenciales que deben ser solucionadas iterativamente hasta que el potencial $g(r_1)$ halla convergido.

Cuando los cálculos son trasladados a moléculas, es necesario el uso de la aproximación algebraica, por expansión de orbitales moleculares ψ_i en una serie finita de funciones bases $\{ \chi_i(r_1) \}$, denominados orbitales atómicos (aproximación CLOA):

$$(12) \quad \Psi_i(r_1) = \sum_i^m \chi_i(r_1) C_i$$

Las ecuaciones integro-diferencial 7 son transformadas en ecuaciones matriciales (ecuaciones de Roothaan),

$$(13) \quad FC = SCF$$

con las matrices de Fock (F) y Solapamiento (S), respectivamente :

$$(14) \quad F = \langle \chi | F | \chi \rangle \quad ; \quad S = \langle \chi | \chi \rangle$$

Las soluciones a las ecuaciones de HF son descritas como m vectores columna de los coeficientes C de la ecuación 12 :

$$(15) \quad C = (C_1, C_2, \dots, C_m) \quad ; \quad E_{ij} = E_i \delta_{ij}$$

La función densidad mono-electrónica, es representable por el conjunto base a través de la matriz,

$$(16) \quad R = \sum_k^n C_k C_k^+$$

cuya suma se proyecta sobre todos los orbitales k ocupados en el estado electrónico considerado. De este modo la matriz de Fock queda expresada como,

$$(17) \quad F_{\mu\gamma} = \langle \mu | h | \gamma \rangle + G(R)_{\mu\gamma}$$

donde la parte bielectrónica es,

$$(18) \quad G(R)_{\mu\gamma} = \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} R_{\lambda\sigma} [\langle \mu\gamma | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\lambda | \sigma\gamma \rangle]$$

Es evidente que la calidad de los cálculos dependerán del tipo de base atómica usada. Es posible distinguir dos tipos de bases, las cuales resultan ser las más usadas en cálculos mecano-cuánticos. La primera de ellas es el conjunto de Orbitales Atómicos del tipo **Slater (STO)**. Donde cada orbital es representado por una función radial y angular del tipo ,

$$(19) \quad \chi_{n,l,m,q^{ef}} = A(n,q^{ef}) r^{n-1} e^{-q^{ef}} Y_{m_l}(\phi, \theta)$$

Con Y_{m_l} como un armónico esférico normalizado. $A(n, q^{ef})$ es una constante, que depende del número cuántico n y una carga efectiva q^{ef} . Históricamente los orbitales **STO** han sido usados para el cálculo de moléculas en los diversos métodos.

El otro conjunto de orbitales base son los del tipo **Gaussianas (GTF)**, éstos presentan una forma similar a los **STO**, pero su parte radial difiere de una función **STO** en que es una forma cuadrática, lo que permite reducir el tiempo de cálculo para métodos exactos del tipo **Ab-initio**.

$$(20) \quad \chi_{n,l,m,q^{ef}} = A(n, q^{ef}) r^{n+1} e^{-q^{ef} r^2} Y_{m_l}(\phi, \theta)$$

Sin embargo, para mantener la exactitud con respecto a los orbitales **STO**, se hace necesario representar cada **STO** a su vez por una combinación lineal de **GTF**.

REFERENCIAS

- 1.- W.Hehre, L.Radom, P.Schleyer, J.Pople, in *Ab-initio* Molecular Orbital Theory, J.W. Wiley (1988).
- 2.- T.Albright, J.Burdett and M-N. Whangbo, in *Orbital Interactions in Chemistry*, J.Wiley (1985).
- 3.- A.Szabo and N.Ostlund, in *Modern Quantum Chemistry*, J.Wiley (1982).