

**ANÁLISIS DFT DEL FLUJO DE CORRIENTE A TRAVÉS DE UNIONES
MOLECULARES DE 1,4 BENCENO-DITIOLO**

DIEGO ORLANDO ORTIZ VEGA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

**ANÁLISIS DFT DEL FLUJO DE CORRIENTE A TRAVÉS DE UNIONES
MOLECULARES DE 1,4 BENCENO-DITIOLO**

DIEGO ORLANDO ORTIZ VEGA

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero
Químico**

Director

Ph.D. JORGE M. SEMINARIO

Texas A&M University

Lector

Ph.D. RAMIRO MARTÍNEZ REY

Universidad Industrial de Santander

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

A Dios y a María Auxiliadora porque definitivamente nunca me han abandonado.

A mis padres porque siempre me han apoyado incondicionalmente. Este logro es tan mío como de ustedes.

A mis hermanos Wiston y Wilder.

Diego

AGRADECIMIENTOS

Gracias Dr. Seminario por ser mi maestro y consejero. Gracias por confiar en mí y darme el honor de haber trabajado en su grupo. Muchas gracias por exigirme y mostrarme el mundo de la investigación.

Gracias a los miembros del grupo de investigación Moletronics, en especial a Luis, Norma, Roberto, Eddy y Dr. Sotelo por la colaboración.

Departamento de Ingeniería Química de TEXAS A&M UNIVERSITY.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.

Gracias Dr. Ramiro Martínez por su tiempo y su valiosa colaboración en la culminación exitosa de este proyecto.

Gracias Dr. Álvaro Ramírez por su gestión como Director de Escuela.

Muchas gracias a los profesores de la Escuela de Ingeniería Química de la UIS. Todos han sido parte fundamental e irremplazable de mi formación. Gracias también a los colaboradores de la escuela por su ayuda en estos años: Linita, Martica, Chucho y Guille.

Mis amigos de universidad; muchísimas gracias por haberme enseñado tanto, por los ratos felices, porque siempre han estado ahí. Definitivamente una legión.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	
1. MARCO TEÓRICO	3
1.1 LA NANOCELDA	3
1.2 CONDUCCIÓN ELÉCTRICA DE LOS MATERIALES	4
1.3 CONDUCCIÓN MOLECULAR	5
1.3.1 Diagrama de niveles energéticos	6
1.3.2 Ensanchamiento de niveles debido a los contactos	7
1.3.3 Perfil de potencial	9
1.4 DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CORRIENTE-VOLTAJE EN UNIONES MOLECULARES	10
1.4.1 Método Landauer-función de Green	11
1.4.2 Método directo	11
2. METODOLOGÍA	14
2.1 OPTIMIZACIÓN	15
2.2 CÁLCULO DE FRECUENCIAS	15
2.3 DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ORBITALES MOLECULARES	16
2.4 APLICACIÓN DE CAMPOS ELÉCTRICOS	16
2.5 MÉTODO LANDAUER-FUNCIÓN DE GREEN	18
2.6 MÉTODO DIRECTO	19
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	20
3.1 OPTIMIZACIÓN, CÁLCULO DE FRECUENCIAS Y ORBITALES MOLECULARES	20
3.2 DESCRIPCIÓN CUALITATIVA DE LA CONDUCCIÓN	22
3.2.1 Influencia de los orbitales moleculares y bandas prohibidas	23
3.2.2 Interpretación de la densidad de estados y la función de transmisión	24

3.3 DESCRIPCIÓN CUANTITATIVA DE LA CONDUCCIÓN	27
3.3.1 Método Landauer-función de Green	27
3.3.2 Método directo	29
4. CONCLUSIONES	33
5. BIBLIOGRAFÍA	34
ANEXOS	36

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Banda prohibida y forma y energías de algunos orbitales moleculares de las moléculas estudiadas.	22

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. La Nanocelda	4
Figura 2. Unión molecular estudiada.	6
Figura 3. Diagrama de niveles energéticos	7
Figura 4. Ensanchamiento del <i>DOS</i> de la molécula	8
Figura 5. Ensanchamiento del nivel de energía	9
Figura 6. Perfil de potencial	10
Figura 7. Unión molecular con campo eléctrico y piezas de átomos	13
Figura 8. Geometrías estables y energía de las uniones moleculares estudiadas	21
Figura 9. Función de transmisión y densidad de estados.	26
Figura 10. Curvas corriente-voltaje por método Landauer-función de Green.	28
Figura 11. Curvas corriente-voltaje por método Directo.	30

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Química computacional	36

GLOSARIO

DFT: Teoría del funcional de densidad.

CLUSTER: Arreglo de átomos.

HOMO: Orbital molecular ocupado de más alta energía.

LUMO: Orbital molecular desocupado de menor energía.

MOs: Orbitales moleculares.

***Ab initio*:** del latín “desde el comienzo”.

DOS: Densidad de estados.

TF: Función de transmisión.

Core: Centro, referente a los electrones interiores.

RESUMEN

TÍTULO: ANÁLISIS DFT DEL FLUJO DE CORRIENTE A TRAVÉS DE UNIONES MOLECULARES DE 1,4 BENCENO-DITIOL *

AUTOR: DIEGO ORLANDO ORTIZ VEGA **

PALABRAS CLAVES: 1,4 benceno-ditiol, unión molecular, conducción molecular, método Landauer-función de Green, método directo, orbitales moleculares, nivel de Fermi, densidad de estados, función de transmisión, curvas corriente-voltaje.

DESCRIPCIÓN:

El acelerado desarrollo de la informática y de la industria electrónica implica la creación de circuitos integrados hechos a partir de nuevos materiales que promuevan la disminución de tamaño de los dispositivos generando, entre otras cosas, altas velocidades de procesamiento de la información. Como opción se planteó el uso de moléculas con características semiconductoras que organizadas en sistemas metal-molécula-metal generaran bloques que cumplieran las funciones de los circuitos integrados convencionales. Para la construcción de estos arreglos moleculares denominados nanoceldas es fundamental conocer las características corriente-voltaje de cada uno de los sistemas metal-molécula-metal que los conforman.

Esta investigación está enfocada en la descripción cualitativa y cuantitativa de la conducción a través de uniones moleculares basadas en 1,4 benceno-ditiol utilizando como metal el oro. Las geometrías moleculares y sus propiedades son modeladas mediante el uso de mecánica cuántica computacional, y la conducción molecular es calculada usando el método convencional que combina el formalismo de Landauer con la función de Green, y un nuevo método directo. La descripción cualitativa está fundamentada en el análisis de los orbitales moleculares, la densidad de estados, el nivel de Fermi y la función de transmisión. Las uniones moleculares hechas a partir de 1,4 benceno-ditiol son de especial interés porque hay información experimental disponible para comparaciones y porque el anillo de benceno ofrece ventajas para la conducción.

* Trabajo de investigación.

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Jorge M. Seminario, Texas A&M University. Lector: Ph.D. Ramiro Martínez Rey, Universidad Industrial de Santander.

ABSTRACT

TITLE: DFT ANALYSIS OF CURRENT FLOW THROUGH 1,4 BENZENE-DITHIOL MOLECULAR JUNCTIONS*

AUTHOR: DIEGO ORLANDO ORTIZ VEGA**

KEY WORDS: 1,4 benzene-dithiol, molecular junction, molecular conduction, Landauer-Green function method, direct method, molecular orbitals, Fermi level, density of states, transmission function, current-voltage curves.

DESCRIPTION:

The accelerated development of computational and electronic industries involves the creation of integrated circuits based on new materials able to reduce the devices size; this fact implies, for instance, high speeds to process information. As an approach, it was proposed to use molecules with semiconducting characteristics to form metal-molecule-metal systems that build up blocks which work as common integrated circuits. For the design of these arrangements called nanocells it's mandatory to know the current-voltage characteristics of each metal-molecule-metal system.

This research work is focused on the qualitative and quantitative description of the molecular conduction through molecular junctions made of 1,4 benzene-dithiol using the gold as the metallic part. The molecular geometries and their properties are modeled by quantum mechanics computational tools. The molecular conduction is calculated by the conventional method combining Landauer and Green function formalisms, and by a brand new direct method. The qualitative description is based on molecular orbitals, density of states, Fermi level and transmission function analysis. The 1,4 benzene-dithiol molecular junctions are cases of interest since there is available experimental data for comparisons and since the benzene ring offers advantages for conduction.

* Research work.

** Physical-chemical engineering faculty. Chemical Engineering department. Advisor: Ph.D. Jorge M. Seminario, Texas A&M University. Text Reader: Ph.D. Ramiro Martínez Rey, Universidad Industrial de Santander.

INTRODUCCIÓN

La informática y en general la industria electrónica son ejemplos claros de aplicación de circuitos integrados. Para el mejoramiento y el avance tecnológico de estos campos es necesario el desarrollo de altas velocidades de procesamiento de la información, lo que significa circuitos más pequeños que requieren más nivel de integración. Sin embargo, en este proceso de subescalamiento de circuitos integrados a partir de semiconductores convencionales se encontraron problemas que detuvieron las investigaciones, los principales inconvenientes fueron la alta disipación de energía en forma de calor debida a la elevada densidad de dispositivos, y la falta de tecnología en los procesos litográficos de deposición sobre los sustratos [1]. Como solución a estos problemas se planteó el uso de moléculas semiconductoras como complementos a componentes igualmente semiconductores, dando lugar a una nueva área de la electrónica denominada electrónica molecular o simplemente *Moletronics* [2]. Los circuitos moleculares pueden ser contruidos por auto-ensamblaje químico o deposición química y pueden ser programables dependiendo del tipo de moléculas; este arreglo especial depositado en sustratos recibe el nombre de nanocelda [1]. La electrónica molecular ofrece de este modo la posibilidad de tener dispositivos electrónicos sin gasto excesivo de energía y con ejecución eficaz de procesos a alta velocidad.

En este mejoramiento vertiginoso de la industria de semiconductores, el estudio del transporte de electrones en sistemas metal-molécula-metal es un paso fundamental pues las características corriente-voltaje de cada una de las uniones moleculares son necesarias para el diseño y construcción de la nanocelda. Una molécula de interés para usar en electrónica molecular es el 1,4 benceno-ditioil unida en ambos extremos a átomos metálicos; este es un buen candidato porque, tal como se verá más adelante, el anillo de benceno ofrece estados deslocalizados que benefician el transporte de electrones y los átomos de azufre mejoran el acoplamiento a los electrodos metálicos [3]. Muchos otros candidatos pueden existir pero el comportamiento conductivo de esta molécula ha sido medido experimentalmente y la información está disponible para comparación con los resultados de la simulación.

En este estudio se analiza la conducción de 10 moléculas diferentes basadas en 1,4 benceno-ditiol. Las geometrías y las propiedades de las moléculas son obtenidas usando química cuántica mediante técnicas computacionales y el comportamiento conductivo es hallado por dos métodos diferentes: el método convencional de Landauer-función de Green, el cual usa un formalismo basado en la función de Green molecular y la expresión semiempírica de Landauer para el cálculo de corriente; y el nuevo método Directo que no considera ningún tratamiento empírico y que parte de teoría cuántica básica.

Este trabajo de grado fue desarrollado por el autor en el grupo de investigación *MOLETRONICS* adjunto al departamento de ingeniería química de Texas A&M University, bajo el marco del convenio UIS-TAMU.

1. MARCO TEÓRICO

El primer concepto tratado en este capítulo es la nanocelda (sección 1.1), en él se ratifica la importancia del análisis conductivo a través de uniones moleculares. Posteriormente el trabajo es enfocado en la conducción eléctrica de los materiales (sección 1.2), más específicamente en la conducción molecular (sección 1.3). Por último, se muestran los métodos usados en la determinación cuantitativa del comportamiento corriente-voltaje de las uniones moleculares de 1,4 benceno-ditiol: método convencional Landauer-función de Green y el nuevo método directo (sección 1.4).

1.1 LA NANOCELDA

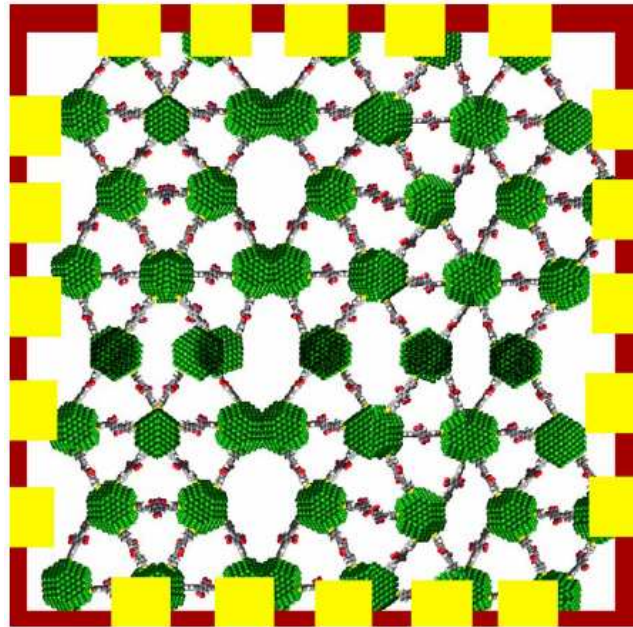
La nanocelda puede ser definida como un arreglo de moléculas especialmente diseñado para formar una red programable de adecuada configuración y dirección [1]. Estos circuitos moleculares pueden ser construidos por auto-ensamblado o deposición química de un gran número de moléculas formando un sistema complejo que puede ser configurado y dirigido mediante técnicas litográficas estándar usando terminales en la periferia del bloque molecular.

La figura 1 muestra una nanocelda preparada litográficamente, los contactos amarillos son dirigidos externamente y su separación está limitada por la mínima distancia posible usando técnicas litográficas.

El interior de la nanocelda está conformado por moléculas (generalmente orgánicas debido a su fácil síntesis), unidas a *clusters* metálicos.

Para la obtención de dispositivos programables es necesario que cada unión molecular (sistema metal-molécula-metal) muestre características programables; esto es posible si cada uno de estos sistemas presenta un comportamiento corriente-voltaje no lineal. Este último punto es el que hace relevante y totalmente necesario el análisis del flujo de corriente a través de moléculas posiblemente partícipes de la electrónica molecular.

Figura 1. Nanocelda. Los átomos verdes corresponden a *clusters* metálicos usados para la interconexión de las moléculas. Los bloques amarillos representan los terminales empleados para dirigir externamente el sistema.



Fuente: The Nanocell: a chemically assembled molecular electronic circuit [1].

En general, el diseño molecular dentro de la nanocelda es único. La elección correcta de las moléculas y un adecuado diseño para la nanocelda ayuda fuertemente a reducir la incertidumbre en la programación del circuito integrado molecular.

1.2 CONDUCCIÓN ELÉCTRICA DE LOS MATERIALES

Los materiales se clasifican en conductores, semiconductores y aislantes según la facilidad que tienen para conducir la corriente eléctrica. Los primeros oponen muy poca resistencia, los semiconductores permiten el paso de corriente de forma más selectiva, y los aislantes impiden la conducción casi completamente. Estos fenómenos conductivos son descritos mediante la teoría de bandas.

Teoría de bandas: Una banda de energía es la agrupación de niveles de energía moleculares similares en valor. Un nivel de energía molecular es a su vez generado por

la interacción de los niveles energéticos de varios átomos. Las bandas muestran la distribución de energías en donde se pueden encontrar electrones y determinan varias características de los materiales, tales como las conductivas y las ópticas [4]. Los electrones que ocupen los niveles de mayor energía formarán la banda de valencia, los siguientes niveles semejantes en energía que prácticamente no tienen electrones constituirán la banda de conducción. Los electrones que tienen más participación en la conducción eléctrica son los que pueden estar en la banda de conducción, pues en ella se ofrece mucha más libertad de desplazamiento. Para que un electrón haga parte de esta banda es necesario aportarle energía para excitarlo desde de la banda de valencia. El valor de esta excitación depende de la brecha energética que separa las dos bandas. Esta diferencia de energía es conocida como banda prohibida.

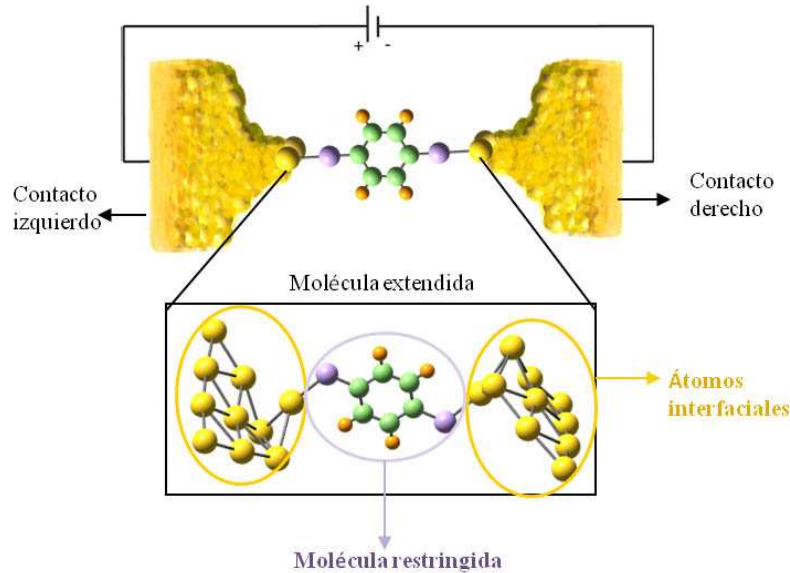
La banda prohibida de los materiales conductores es insignificante, podría decirse que es cero; por otro lado los materiales aislantes presentan bandas prohibidas muy grandes, tanto que para lograr la excitación de los electrones a la banda de conducción se necesitaría energías tan altas que el material podría descomponerse. La situación intermedia corresponde a los semiconductores, los cuales presentan comúnmente bandas prohibidas entre 0.3 eV y 3.5 eV [5].

1.3 CONDUCCIÓN MOLECULAR

La conducción molecular se analiza en sistemas llamados “uniones moleculares”, de la forma contacto izquierdo-molécula extendida-contacto derecho, como el que se muestra en la figura 2. Los contactos son considerados infinitos y pueden ser conductores como metales, o semiconductores como otros sistemas moleculares. La molécula extendida corresponde a la molécula de estudio (molécula restringida) unida a *clusters* de átomos del mismo tipo de los contactos, llamados átomos interfaciales.

El flujo de corriente en la unión molecular se da mediante el transporte de electrones de un contacto a otro a través de la molécula; de esta forma, los contactos actuarían como electrodos y la molécula como un puente para la conducción.

Figura 2. Unión molecular estudiada. Los contactos son estructuras de oro, la molécula extendida corresponde a átomos interfaciales de oro unidos a la molécula restringida 1,4 benceno-ditiol. Los átomos se identifican mediante código de color: C (verde), H (naranja), S (lila) y Au (amarillo).

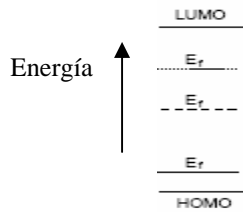


Fuente: Autor del proyecto.

Para entender el flujo de corriente a través de moléculas se necesitan tres ingredientes básicos: un diagrama de niveles energéticos con la energía de Fermi, el ensanchamiento de niveles debido al acoplamiento con los contactos y un perfil del potencial a través de la unión molecular.

1. Diagrama de niveles energéticos: El primer paso para entender el comportamiento corriente-voltaje de una unión molecular es dibujar el diagrama de niveles energéticos y localizar el nivel o energía de Fermi (figura 3). En el diagrama mostrado se observan los dos niveles de energía más sobresalientes de la molécula extendida, el HOMO (*highest occupied molecular orbital*) y el LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) que representan el nivel ocupado con electrones de mayor energía y el nivel desocupado con menor energía respectivamente.

Figura 3. Diagrama de niveles energéticos.



Fuente: Capítulo “Electrical conduction through molecules” en “Advanced semiconductors and organic nano-techniques”. [6]

El HOMO y el LUMO son importantes en la conducción porque la diferencia entre sus energías se toma como la “banda prohibida” del material de acuerdo a la teoría de bandas, donde el HOMO representa la banda de valencia y el LUMO la banda de conducción. Sin embargo, es necesario aclarar que en el caso de uniones moleculares, el proceso de la conducción no se da propiamente por el paso de electrones del HOMO al LUMO si no por la utilización de estos orbitales moleculares y otros cercanos como canales de conducción de los electrones que van desde un contacto a otro [7].

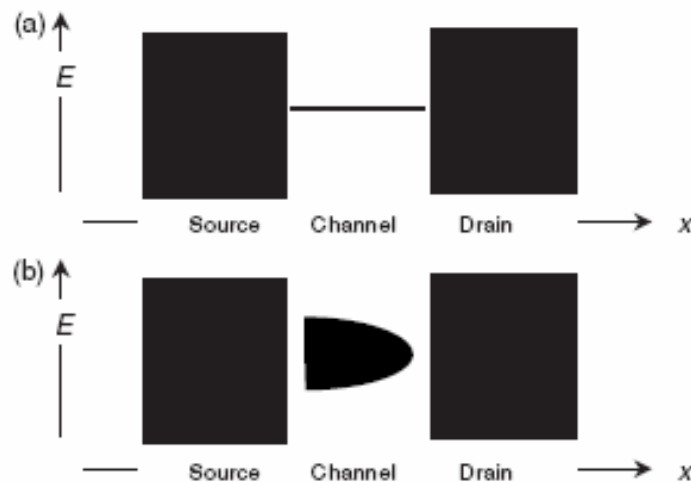
El nivel de Fermi (E_f) es un valor de energía que usualmente se encuentra en algún lugar entre el HOMO y el LUMO [6], para saber su localización exacta es necesario más investigación teórica y experimental; debido a ésta incertidumbre el valor de E_f se ha convertido en un parámetro que es necesario especificar en cualquier investigación en electrónica molecular. Para esta investigación se fijó la energía de Fermi en la mitad de la banda prohibida. El nivel de Fermi es importante porque básicamente entre menor sea la diferencia entre E_f y el nivel de energía más cercano, se obtiene mejor conducción; en otras palabras, entre dos moléculas extendidas, aquella con mayor posibilidad para conducir electrones es la que presenta menor banda prohibida, ya que el nivel de Fermi se encuentra más cercano ya sea al HOMO o al LUMO.

1.3.2 Ensanchamiento de niveles debido a los contactos: Es evidente que la calidad del acoplamiento entre la molécula y los contactos es importante en la determinación del flujo de corriente: entre más fuerte sea el acoplamiento, más grande es la corriente. Con el propósito de mejorar este factor se acostumbra que los terminales de la molécula

restringida que se conectan a los átomos interfaciales sean grupos tio (-SH). Estos grupos terminales (o más precisamente átomos terminales de azufre ya que el átomo de hidrógeno se pierde experimentalmente en el proceso de adsorción química entre la molécula y el metal), aseguran literalmente una buena unión de la molécula orgánica a la superficie metálica [8].

Para obtener una medida cuantitativa del acoplamiento se introdujo una magnitud llamada ensanchamiento (Γ). Antes de acoplar la molécula a los contactos, la densidad de estados o simplemente *DOS* (*density of states*: estados disponibles para conducir a un valor de energía dada) luce como se muestra en la figura 4(a) (para el caso de una molécula con un solo orbital molecular), donde se ve un nivel discreto en la molécula y un *DOS* continuo para el metal; cuando la molécula se acopla a los contactos, el resultado global del solapamiento entre los canales de conducción u orbitales moleculares, *MOs* (*Molecular orbitals*), de la molécula y la distribución continua de *MOs* del metal es el ensanchamiento del *DOS* de la molécula desde su estructura discreta a una difusa (figura 4(b)). [9, 10]

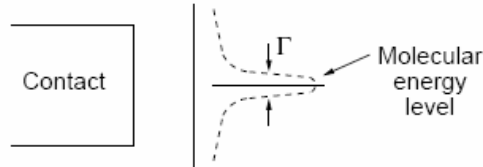
Figura 4. Ensanchamiento del DOS de la molécula con el acoplamiento con los contactos metálicos. (a) antes de la adsorción en la superficie metálica y (b) tras el acople molécula-metal. *Source* y *drain* son los contactos, *channel* el canal de conducción y *E* es energía.



Fuente: Quantum transport: Atom to transistor [9]

Así, el ensanchamiento (Γ) se determina como se muestra en la figura 5, y representa una medida directa de la fortaleza del acoplamiento.

Figura 5. Ensanchamiento del nivel de energía. *Contact* es contacto y *Molecular energy level* corresponde a nivel de energía molecular.



Fuente: Capítulo “Electrical conduction through molecules” en “Advanced semiconductors and organic nano-techniques”. [6]

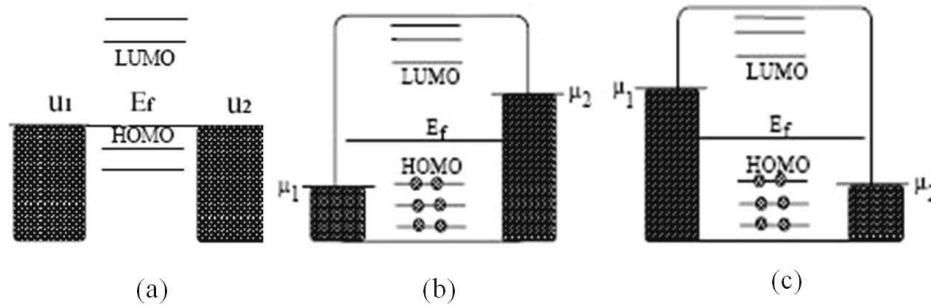
1.3.3 Perfil de Potencial: En equilibrio, toda la unión molecular tiene un valor de energía de Fermi común e igual a los potenciales electroquímicos μ_1 y μ_2 en los dos contactos (Figura 6(a)). Cuando se aplica un voltaje V_{apl} en la estructura, se causa una diferencia de potencial entre los contactos: $\mu_1 - \mu_2 = kV_{apl}$. La disposición de estos nuevos potenciales respecto a los niveles de energía se fija con un nivel de referencia frecuentemente tomado como:

$$\mu_1 = E_f - \eta kV_{apl} \quad \text{y} \quad \mu_2 = E_f + (1 - \eta)kV_{apl}; \quad \text{con } \eta = 0.5.$$

Así, los potenciales electroquímicos de los contactos están a igual distancia del nivel de Fermi de la molécula.

En las figuras 6(b) y 6(c) se muestran los perfiles de potencial cuando la unión molecular es perturbada por un voltaje positivo y negativo respectivamente. La conducción molecular a través de la molécula empieza cuando el primero de los potenciales electroquímicos de los contactos iguala ya sea al HOMO o al LUMO [4] [6], así que si V_{apl} es lo suficientemente grande como para permitir que μ_1 o μ_2 salga de la banda prohibida, la conducción eléctrica se efectuará.

Figura 6. Perfil de potencial. (a) cuando no se ha aplicado voltaje y el sistema está en equilibrio, (b) con $V_{\text{apl}} > 0$ y (c) con $V_{\text{apl}} < 0$.



Fuente: Capítulo “Electrical conduction through molecules” en “Advanced semiconductors and organic nano-techniques”. [6]

En el caso de las figuras 6(b) y 6(c), la conducción toma lugar a través del HOMO mientras que el LUMO no desempeña ningún rol.

Otro factor importante en la conducción molecular es la forma de los canales de conducción, es decir, de los orbitales moleculares. La molécula está en modo de conducción si hay *MOs* deslocalizados (orbitales moleculares distribuidos a lo largo de la molécula) en el rango de energía cercano al nivel de Fermi; por otro lado, la molécula está en modo de no conducción si presenta *MOs* localizados (orbitales moleculares concentrados en regiones específicas de la molécula), pues no conectan los dos terminales de la molécula a los contactos.

1.4 DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CORRIENTE-VOLTAJE EN UNIONES MOLECULARES

En esta investigación se utilizaron dos métodos diferentes para la evaluación cuantitativa de la conducción molecular, para los dos se parte de una solución DFT de la ecuación de Schrödinger de las moléculas extendidas estudiadas.

El primero de los métodos usados es el convencional que usa el formalismo semiempírico de Landauer basado en la función de Green. El segundo método es un nuevo método Directo que usa solo tratamientos *ab initio* y que fue desarrollado por J.Seminario e

implementado por primera vez por el autor del proyecto en la elaboración de esta investigación.

1.4.1 Método Landauer-función de Green: Las características corriente-voltaje (I - V) son calculadas combinando los resultados DFT con una técnica basada en la función de Green originalmente diseñada para sistemas mesoscópicos [11]. Esta aproximación considera la molécula unida a contactos infinitos los cuales modifican su estructura electrónica; esta nueva estructura (molécula más contactos) se usa para calcular el comportamiento I - V del sistema. Las propiedades conductivas de la molécula bajo la aplicación de un voltaje V son descritas por su función de Green, G_M , obtenida del Hamiltoniano molecular, $H(V)$, que a su vez se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger de la estructura electrónica molecular bajo la presencia de un campo eléctrico externo [2].

De la función de Green molecular, G_M , se calcula la función de transmisión TF (*transmission function*: probabilidad de que los electrones atraviesen la unión molecular a un nivel de energía dado), la densidad de estados DOS tras el acoplamiento a los contactos, y la corriente I con la ecuación de Landauer. Una descripción completa de este procedimiento se puede encontrar en [3, 4] [6, 7] [9, 10] [12, 13, 14].

1.4.2 Método Directo: El método directo es un procedimiento para determinar cuantitativamente el transporte de electrones a través de una unión molecular sin tener en cuenta ninguna consideración empírica. La corriente es calculada con base en el principio de incertidumbre que dice que una transición electrónica correspondiente a un cambio de energía ΔE que demora un tiempo δt está restringida por:

$$\Delta E \cdot \delta t > \frac{\hbar}{2} \quad (1)$$

Donde \hbar es la constante de Planck.

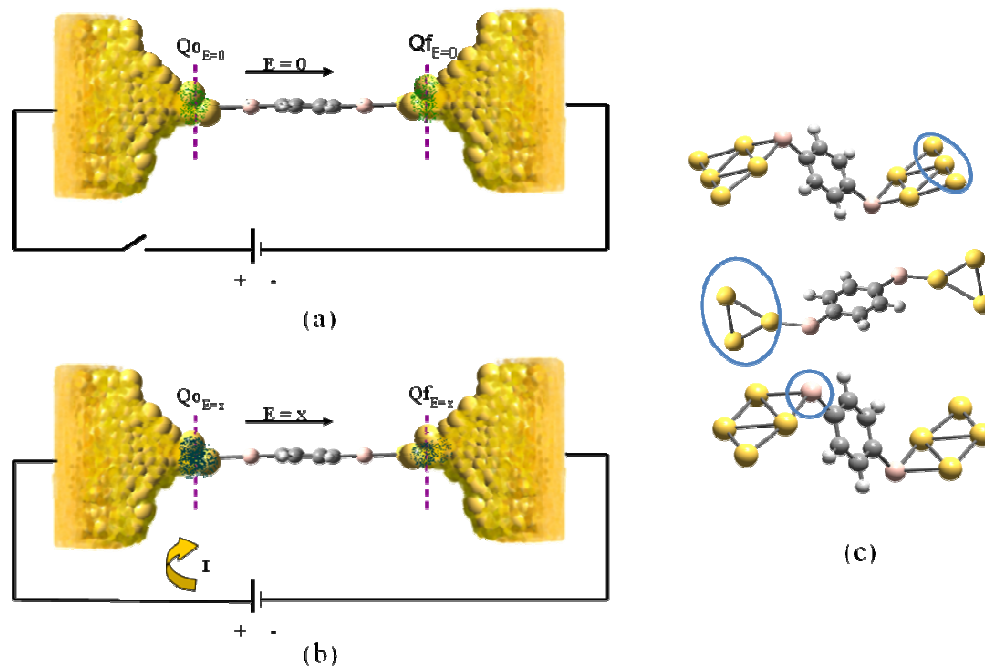
El cambio de energía ΔE es consecuencia del voltaje V aplicado entre los dos terminales de la molécula. ΔE es calculado con métodos DFT comparando la energía total de la molécula con y sin campo eléctrico externo aplicado.

La corriente está dada por la relación $I = \Delta Q / \Delta t$, y usando (1) se puede escribir:

$$I < \frac{2 \cdot \Delta Q \cdot \Delta E}{h} \quad (2)$$

Para tener una aproximación válida, ΔQ debe ser una fracción pequeña de la carga total en uno de los electrodos (figura 7). Pequeñas variaciones de la carga en la parte extendida de la molécula (átomos interfaciales y átomos de azufre en algunas ocasiones) son suficientes para determinar la corriente.

Figura 7. (a) Unión molecular sin aplicar campo eléctrico, (b) unión molecular al aplicar un campo eléctrico: la distribución de carga en los contactos cambia debido a la diferencia de potencial; la corriente se calcula con una diferencia de carga en una “pieza de átomos” en la parte extendida de la molécula antes y después de la aplicación del campo. (c) ejemplos de piezas de átomos, en el panel superior se toma una fila de átomos perpendiculares al flujo de corriente, en la mitad la pieza son todos los átomos interfaciales y en el panel inferior la pieza es un átomo de azufre. Los átomos se identifican mediante código de color: C (gris), H (blanco), S (rosado) y Au (amarillo).



Fuente: Autor del proyecto.

Para hallar ΔQ se escogen lo que se denomina “piezas de átomos” que son filas de átomos interfaciales perpendiculares al flujo de corriente, o todos los átomos interfaciales o átomos de azufre; la diferencia de carga se calcula antes y después de aplicar un campo eléctrico externo (figura 7(c)), para tal fin se usa la distribución de carga atómica individual de Mulliken que se obtiene de los resultados DFT para la molécula a un valor de campo eléctrico aplicado.

Debido a que los valores más pequeños de ΔQ determinan la corriente que atraviesa la unión molecular, se prueban con varias piezas en los dos extremos de la molécula extendida; de hecho, el menor ΔQ es el que determina la corriente más exacta (tal como lo indica la desigualdad de la ecuación (2)). Así, la selección de la pieza es un paso crítico que requiere que no haya más piezas que produzcan menor corriente [11].

2 METODOLOGÍA

Inicialmente se hizo una búsqueda bibliográfica sobre química computacional, simulación molecular y electrónica molecular enfocada en el cálculo de curvas corriente-voltaje de benceno.

Posteriormente se realizó la optimización de las moléculas que se probaron en la investigación (sección 2.1), todas correspondían a moléculas extendidas de la forma $[\text{Au}_n]\text{-}[\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-S}]\text{-}[\text{Au}_n]$; se optimizaron las geometrías correspondientes a $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ y 10 ; siendo n el número de átomos de oro en cada lado de la molécula extendida. Para $n=2$ se obtuvieron dos isómeros, uno con *clusters* lineales de Au denominado para esta investigación como caso $n=2^*$, y otro con dos átomos de oro unidos simultáneamente al átomo de azufre identificado simplemente como caso $n=2$. Tras la optimización se hizo un cálculo de frecuencia para cada geometría con el fin de garantizar su estabilidad (sección 2.2), y se determinó la distribución espacial de algunos orbitales moleculares para cada caso de estudio (sección 2.3). Los cálculos anteriores de mecánica cuántica fueron realizados en el programa *Gaussian 03* [15], el método usado fue DFT B3PW91 [16-23] y las funciones base utilizadas fueron 6-31g(d) para C, H y S; y LANL2DZ para Au [24-26]. Para mayor claridad sobre química computacional ver Anexo 1. Información sobre el manejo del programa *Gaussian 03* y forma de los archivos de entrada y de salida se puede encontrar en [4, 5, 24, 25, 27].

Obtenidos los sistemas, se seleccionó un rango de voltaje a analizar, con esto y la distancia de las moléculas se calcularon las magnitudes de los campos eléctricos que se aplicarían a las uniones moleculares; así, se realizó nuevamente un cálculo DFT para cada geometría a diferentes valores de campo eléctrico (sección 2.4).

Para la evaluación de la conducción por el método Landauer-función de Green se usó el programa *GENIP* propiedad del grupo de investigación “Moletronics” a cargo de J. Seminario (sección 2.5).

Para la implementación del método directo se seleccionaron varias piezas de átomos a las cuales se les determinó la diferencia de carga al aplicar un campo eléctrico; el tiempo empleado en el movimiento de cargas se halló mediante el principio de incertidumbre (ecuación (1)) tomando ΔE como la diferencia en energía total de la molécula extendida con y sin campo eléctrico (sección 2.6).

2.1 OPTIMIZACIÓN

La superficie de energía potencial de un sistema molecular es la relación matemática que existe entre cambios en la estructura y la energía molecular. La optimización de geometrías moleculares es el proceso mediante el cual se modifica la estructura inicial de la molécula hasta conseguir un mínimo local o global en la superficie de energía potencial obteniendo como resultado una geometría estable o de equilibrio [24] indicando de esta forma que la molécula planteada puede existir.

De forma matemática, la optimización implica que la derivada de la energía respecto a la posición sea cero; esta razón de cambio se conoce como gradiente y es también el negativo de las fuerzas que actúan sobre el sistema. La optimización de una geometría molecular empieza con una estructura inicial, seguida de cálculos de energía y gradiente a diferentes puntos sobre la superficie de energía potencial; el proceso habrá convergido cuando las fuerzas sean esencialmente cero (menor que 0.00045 en *Gaussian 03*).

Para el presente trabajo se optimizó primero la molécula restringida sin átomos interfaciales (HS-C₆H₄-SH) con el fin de obtener una geometría inicial más cercana a la que se obtendría al optimizar con el oro; los átomos metálicos se añadieron a una geometría pre-optimizada debido a que contienen gran cantidad de electrones que dificultarían aun más la solución cuántica si se comenzara de una estructura inicial cualquiera. Para la optimización en la herramienta computacional utilizada *Gaussian 03* es necesario agregar en la línea de ruta la palabra clave **opt** [24, 25].

2.2 CÁLCULO DE FRECUENCIAS

El cálculo de frecuencias se refiere a encontrar la segunda derivada de la energía respecto a la posición. Esto se desarrolló en el programa *Gaussian 03* usando la palabra clave **freq** en la línea de ruta; para tener en cuenta la geometría optimizada se agregó también a la línea de ruta **guess=read geom=check** que básicamente ordena al programa que lea la geometría guardada en el archivo de salida *check* tras la optimización.

El cálculo de frecuencia para cada molécula extendida se hizo para comprobar estabilidad en cuanto a los movimientos vibracionales del sistema. Una molécula es estable cuando es optimizada y además sus frecuencias son reales; de encontrar frecuencias imaginarias es necesario modificar la estructura inicial, optimizar y verificar nuevamente las frecuencias hasta conseguir que sean reales.

2.3 DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ORBITALES MOLECULARES

Para conocer el grado de localización o deslocalización de los orbitales moleculares (*MOs*) y conocer la región del espacio donde es más probable encontrar un electrón a un valor de energía dado, se visualiza la distribución espacial de los orbitales moleculares. Para ello, primero fue mandatorio generar un archivo *formatted check* accesible a una interfaz gráfica. Este guarda información referente al Hamiltoniano obtenido después de la optimización o el cálculo de frecuencias y es obtenido tras un cambio de formato del archivo *check*.

El comando necesario para llevar a cabo el cambio de formato es **formchk nombre de archivo.chk nombre de archivo.fchk**; de esta manera se obtuvo un archivo con extensión *.fchk* que es compatible a varias interfaces graficas; la usada para visualizar los *MOs* fue *GaussView* [24] usando la opción “editor de orbital molecular” (*molecular orbital editor*).

2.4 APLICACIÓN DE CAMPOS ELÉCTRICOS

El rango seleccionado de voltaje en esta investigación fue 0-3 V pues son los valores comunes de trabajo en electrónica molecular [1, 2]. Para la aplicación de los campos se siguió el siguiente procedimiento:

1. Primero se definió la dirección en que debía aplicarse el campo eléctrico E a cada una de las 10 moléculas extendidas, para eso se modificó el eje de coordenadas usando la herramienta “editor de cristal” (*crystal editor*) en *GaussView*. El eje x se fijó a lo largo de la molécula, siendo esta la dirección del campo, y el origen en el extremo izquierdo de la misma.
2. Con el voltaje máximo V_{max} (3 V) se determinó el campo eléctrico máximo E_{max} a aplicar en cada una de los sistemas moleculares. Este valor se calculó mediante la expresión $E_{max}=V_{max}/d$, conociendo la longitud d en la dirección x de cada una de la moléculas.
3. El programa *Gaussian 03* permite aplicar campos eléctricos a sistemas moleculares; el valor ingresado del campo debe ser 10^4 veces el valor del campo real en unidades atómicas (au); así, si se ingresa un valor de campo igual a 20, el programa tomará como dato un campo eléctrico igual a $20 \cdot 10^4$ au. Teniendo en cuenta esta condición, se escogieron varios valores de campo entre $E=0$ y $E=E_{max}$ para cada caso de estudio y se prepararon los archivos de entrada para el programa; cada uno contenía la geometría optimizada de una molécula extendida y la palabra clave **FIELD=X+ α NoSym Pop=Reg** en la sección de ruta, donde *FIELD* aplica un campo eléctrico de magnitud α en la dirección positiva de X , *NoSym* libera las restricciones de simetría de los orbitales moleculares (para apreciar los efectos del campo eléctrico sobre el sistema), y *Pop=Reg* permite ver el número de funciones base usadas para cada átomo de la molécula [25].

Cada corrida bajo campo eléctrico es un cálculo simple de energía (*single point calculation*) donde la ecuación de Schrödinger es resuelta sin modificar la geometría proporcionada en el archivo de entrada [24]. El nivel de teoría usado (método más funciones base) fue el mismo implementado en la optimización y en el cálculo de frecuencias.

2.5 MÉTODO LANDAUER-FUNCIÓN DE GREEN

El formalismo de Landauer-función de Green es usado para la evaluación de la conducción molecular en el programa *GENIP*. Este software divide la molécula extendida en tres partes: átomos interfaciales en el extremo izquierdo, molécula restringida y átomos interfaciales en el extremo derecho; el tipo de átomos interfaciales en cada extremo debe ser igual al de los contactos en el mismo extremo. El programa también asume que un campo eléctrico de magnitud positiva es aplicado desde el extremo izquierdo al derecho (figura 7(a) y 7(b)). Los datos de entrada del programa son:

- a) El Hamiltoniano (H) y la matriz de sobreposición (S) para una geometría bajo la acción de un campo eléctrico externo en particular [6] [10][12] [13]. H y S se obtienen de los archivos de salida de *Gaussian* al aplicar los campos eléctricos a los sistemas estudiados.
- b) El tipo de contactos de la unión molecular: si son metales o semiconductores y qué tipo de metal o semiconductor. Para este caso los contactos son metales y el tipo es oro.
- c) La densidad de estados (DOS) de los contactos. Esta es calculada por el programa *Crystal 98* [28] para algunos metales y semiconductores. La información se almacena en una librería del programa *GENIP*.
- d) Número de funciones base usadas por la molécula restringida y los átomos interfaciales de cada uno de los contactos. Estos valores se obtienen de los archivos de salida de *Gaussian 03* para cada molécula extendida al aplicar los campos eléctricos; son independientes del valor del campo pues solo son función de la geometría y el nivel de teoría usado.
- e) El valor de energía de Fermi de la molécula extendida. En este trabajo el nivel de Fermi se estimó como el promedio entre las energías del HOMO y el LUMO de cada molécula sin aplicar campo eléctrico.

Los archivos de salida de *GENIP* proporcionaron datos de corriente-voltaje ($I-V$), densidad de estados-energía ($DOS-E$) y función de transmisión-energía ($TF-E$) para cada molécula.

2.6 MÉTODO DIRECTO

La implementación del método directo implica el uso de los archivos de salida de *Gaussian 03* tras los cálculos simples de energía (*single point calculations*) sobre cada una de las 10 moléculas extendidas bajo la acción de campos eléctricos. El procedimiento para la obtención del comportamiento *I-V* para una molécula se muestra a continuación:

1. Para cada valor de campo eléctrico E , se determinó el correspondiente voltaje V usando la expresión $V=E*d$, donde d es la longitud de la molécula a lo largo de x .
2. Se calculó la diferencia de energía de la molécula al aplicar un campo eléctrico respecto a campo cero.
3. Se seleccionaron diferentes piezas de átomos en ambos extremos de la molécula tal como se describió en la figura 7(c).
4. En cada pieza de átomos se determinó la diferencia de carga con y sin campo eléctrico. La carga de la pieza en cada caso se estimó sumando los valores de cargas atómicas de Mulliken de los átomos pertenecientes a la pieza.
5. El valor de la corriente para cada campo eléctrico se calculó con la ecuación (2), usando la diferencia de energía descrita en el inciso 2. y la diferencia de carga para cada pieza determinada en el inciso 4.
6. Por último se graficó la corriente encontrada para cada pieza contra el voltaje aplicado. Un valor de campo eléctrico corresponde a un par ($I;V$).

Este procedimiento se llevó a cabo en todas las moléculas extendidas.

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

El capítulo inicia con las estructuras optimizadas, su respectiva energía total y algunos orbitales moleculares visualizados (sección 3.1); estos últimos, complementados con los resultados obtenidos de la función de transmisión, la banda prohibida y la densidad de estados dan base al análisis cualitativo de la conducción molecular a través de las uniones moleculares estudiadas (sección 3.2). Por último se muestran las curvas corriente-voltaje obtenidas por los dos métodos cuantitativos tratados, se presenta el análisis de cada caso y se estudian las diferencias más significativas (sección 3.3).

3.1 OPTIMIZACIÓN, CÁLCULO DE FRECUENCIAS Y ORBITALES MOLECULARES.

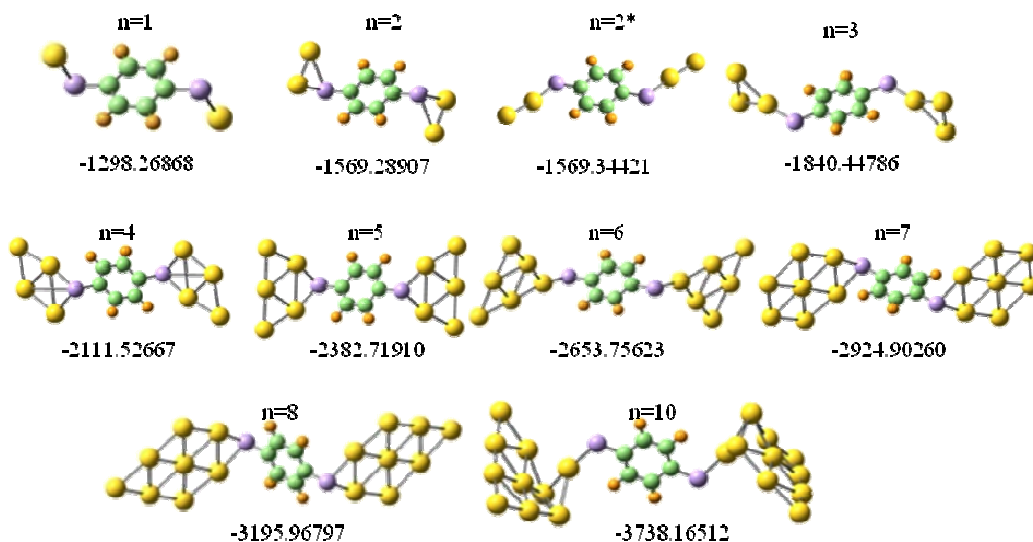
Las moléculas extendidas bajo estudio fueron de la forma $[\text{Au}_n]\text{-}[\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-S}]\text{-}[\text{Au}_n]$, con $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ y 10 . Reiterando que para $n=2$ se trabajaron dos isómeros, en el primero los átomos interfaciales de oro se acomodaron de forma paralela (denominado caso $n=2$), y en el segundo de forma lineal (denominado caso $n=2^*$). Los sistemas fueron exitosamente optimizados a geometrías de equilibrio, las cuales se muestran en la figura 8. El cálculo de frecuencias de cada una de las moléculas arrojó frecuencias reales, confirmando la estabilidad de los sistemas.

Se crearon los archivos *.fchk* y se visualizaron 5 orbitales moleculares para cada molécula: el HOMO, el LUMO y 3 orbitales vecinos en energía (LUMO+1, HOMO-1 y HOMO -2). Estos *MOs* y sus respectivas energías en electrovoltios (eV) se relacionan en la tabla 1.

La energía total, y la banda prohibida de cada una de las moléculas también están reportados en la figura 8 y tabla 1 respectivamente. La energía total se expresa en *Hartrees* (Ha); el valor de esta magnitud física es un criterio para comparar estabilidad, pues un sistema que presenta menor energía es más estable; en la figura 8 se observa que a medida que aumenta el peso molecular de la molécula extendida (cuando se agregan mas átomos interfaciales de oro) la energía total del sistema disminuye, esto se explica en el aumento de las fuerzas de

atracción de Van der Waals, que unen más la molécula proporcionándole mayor estabilidad. En el caso de isómeros, donde el peso molecular es igual, la diferencia en energía se relaciona con la geometría molecular; en la figura 8, para el caso de $n=2$ y $n=2^*$, se infiere que el segundo isómero es más estable debido a que su energía total es menor.



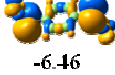

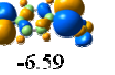
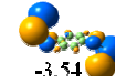

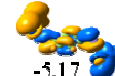
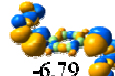
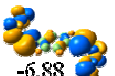


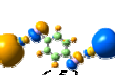
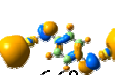
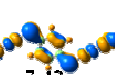





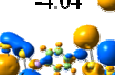
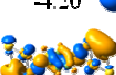

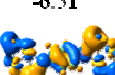
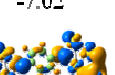
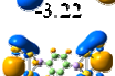
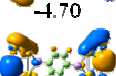

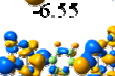

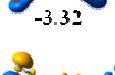

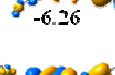




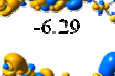
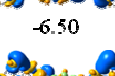



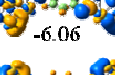
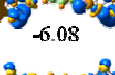

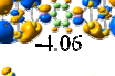



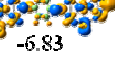
Figura 8. Geometrías estables y energía total (Ha) para las moléculas extendidas $[\text{Au}_n]\text{-}[\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-S}]\text{-}[\text{Au}_n]$, $n=1, 2, 2^*, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ y 10 . Los átomos se identifican mediante código de color: C (verde), H (naranja), S (lila) y Au (amarillo).



La banda prohibida de las moléculas extendidas tomada como la diferencia de energías entre el HOMO y el LUMO no mostró una influencia constante debida al aumento de átomos interfaciales, el punto importante respecto a estos valores es la verificación del carácter semiconductor de las uniones moleculares de 1,4 benceno-ditiol, ya que las bandas prohibidas se encontraron en el rango de 0.3 y 3.5 eV.

Una constante en todos los casos fue la simetría en las geometrías de equilibrio y la tendencia planar de los *clusters* de átomos interfaciales.

Tabla 1. Banda prohibida abreviada como |H-L| (eV) y formas y energías (eV) de algunos orbitales moleculares para las moléculas extendidas $[\text{Au}_n]\text{-}[\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-S}]\text{-}[\text{Au}_n]$, $n=1, 2, 2^* 3, 4, 5, 6, 7, 8$ y 10 .

Caso	LUMO +1	LUMO	HOMO	HOMO-1	HOMO-2	H-L
n=1	 -3.28	 -3.67	 -6.46	 -6.53	 -6.59	2.79
n=2	 -3.54	 -4.02	 -5.17	 -6.79	 -6.88	1.15
n=2*	 -2.37	 -5.63	 -6.53	 -6.60	 -7.42	0.90
n=3	 -4.04	 -4.20	 -5.26	 -6.51	 -7.02	1.06
n=4	 -3.22	 -4.70	 -5.42	 -6.55	 -6.98	0.72
n=5	 -3.32	 -3.33	 -6.26	 -6.84	 -7.05	2.94
n=6	 -3.13	 -5.42	 -6.29	 -6.50	 -6.76	0.87
n=7	 -3.89	 -3.98	 -6.06	 -6.08	 -6.36	2.08
n=8	 -4.06	 -4.48	 -4.86	 -6.37	 -6.83	0.39
n=10	 -3.95	 -5.41	 -5.99	 -6.08	 -6.08	0.57

3.2 DESCRIPCIÓN CUALITATIVA DE LA CONDUCCIÓN

En esta sección se usan los conceptos descritos a lo largo del libro junto con los datos consignados en la tabla 1 y los resultados obtenidos sobre la densidad de estados y la función de transmisión de algunas moléculas (figura 9), para la predicción cualitativa de la conducción molecular.

3.2.1 Influencia de los orbitales moleculares y bandas prohibidas: Los criterios tenidos en cuenta para el análisis de la conducción mediante estos tres factores son:

- a) La forma de los orbitales moleculares: un orbital molecular deslocalizado es mejor canal de conducción de los electrones pues conecta ambos extremos de la molécula; en la tabla 1 se puede ver que el HOMO y LUMO del caso $n=2$ presentan buena deslocalización ya que la nube de probabilidad de encontrar un electrón en el espacio se distribuye uniformemente a lo largo de la molécula, además el hecho de que el HOMO y el LUMO estén deslocalizados favorecen aun más la conducción porque estos orbitales moleculares son los más cercanos al nivel de Fermi y son las primeras opciones que tienen los electrones para fluir. Otros casos donde hay HOMO y LUMO deslocalizados son $n=4$ y $n=1$, pero la distribución no está tan bien definida como para $n=2$. El LUMO de $n=8$ está deslocalizado aunque la nube de probabilidad electrónica no abarca mucho espacio.

A medida que el voltaje aplicado aumenta, la probabilidad de usar orbitales moleculares más alejados del nivel de Fermi también aumenta, es ahí donde el HOMO-1, HOMO-2 y LUMO +1 entran en juego; para $n=1$ se observa que el HOMO-1 y el LUMO+1 son buenos canales de conducción, al igual que el LUMO+1 y HOMO-2 del caso $n=2^*$. El caso $n=3$ tiene deslocalizados el LUMO+1 y HOMO-1 mientras que para $n=4, 6$ y 8 se encuentra en similar condición el HOMO-1. En los demás casos hay cierto grado de localización en los orbitales moleculares.

Un aspecto final para tener en cuenta en la forma de los orbitales es el espacio abarcado por la nube de probabilidad en los alrededores de los átomos interfaciales, a medida que este sea más grueso se puede obtener un mejor acoplamiento con los contactos, condición que facilita la conducción. En la tabla 1 se aprecia que los orbitales que presentan buen acoplamiento son $n=1$ (todos los orbitales), $n=2$ (todos los orbitales), $n=2^*$ (LUMO+1, HOMO y HOMO-1), $n=3$ (LUMO+1 y LUMO), $n=4$ (LUMO+1, HOMO-1 y HOMO-2), $n=5$ (LUMO+1 y LUMO), $n=6$ (LUMO+1), $n=7$ (todos exceptuando HOMO-2), $n=8$ (LUMO y HOMO) y $n=10$ (HOMO-1 y HOMO-2).

- b) El valor de las bandas prohibidas: una molécula con banda prohibida menor generalmente es mejor conductora porque los orbitales más cercanos al nivel de Fermi (HOMO y LUMO) están a menor distancia de él. En la tabla 1 se observa que los casos con mayor banda prohibida son $n=5$, 1 y 7 en orden descendente; por otro lado, los casos favorecidos son $n=8$, 10 y 4, pues presentan bandas prohibidas pequeñas. En los demás casos se observan bandas prohibidas normales.

Para que se pueda dar una predicción cualitativa de la conducción es necesario evaluar simultáneamente los criterios anteriormente descritos en cada una de las moléculas extendidas. De acuerdo a la banda prohibida, la molécula más conductora sería $n=8$ y la menos conductora $n=5$, esto puede ser posible porque el LUMO de $n=8$ es deslocalizado y además la nube de probabilidad electrónica en los alrededores de los átomos interfaciales es gruesa; para $n=5$ el acoplamiento se beneficia en el LUMO+1 y LUMO pero los orbitales son muy localizados, lo que confirmaría una baja conducción.

Las moléculas con banda prohibida mayor a 2 eV tienen más características aislantes, en este grupo se unirían a $n=5$ los casos $n=1$ y $n=7$; sin embargo es preciso aclarar que $n=1$ tiene orbitales moleculares deslocalizados y con cualidades de acoplamiento lo que podría mejorar su conducción. Por otro lado, moléculas con banda prohibida menor a 1 eV tienen mayor probabilidad de conducir, además de $n=8$ también $n=2^*$, 4, 6 y 10 cumplen esta condición; dentro de estos casos es importante resaltar que $n=2^*$ y $n=4$ también se favorecen por la deslocalización de sus orbitales HOMO y LUMO, en cambio $n=10$ y $n=6$ poseen HOMO y LUMO localizados.

Un caso curioso es $n=2$ pues aunque posee una banda prohibida igual a 1,15 eV, es la molécula que posee los canales de conducción con las mejores cualidades conductivas.

3.2.2 Interpretación de la densidad de estados (DOS) y la función de transmisión (TF): En la figura 9 se muestran graficados la densidad de estados y la función de transmisión para los casos $n=1$, 2, 2^* y 6; estos casos fueron escogidos arbitrariamente para analizar el efecto del número de átomos interfaciales y la geometría molecular en isómeros.

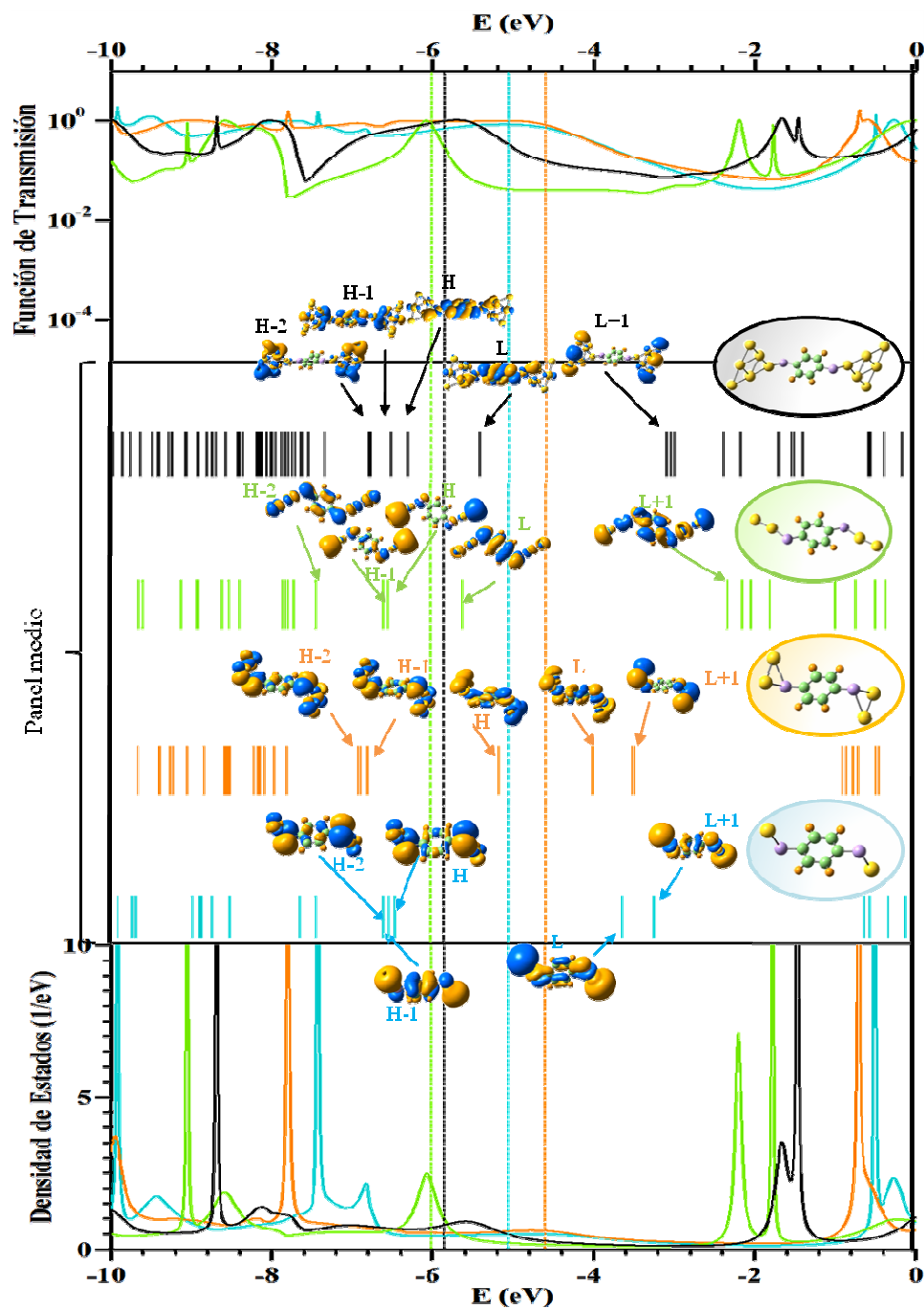
En el panel inferior de la figura se muestra la densidad de estados, que en palabras simples es la disponibilidad de canales de conducción existentes en las moléculas tras el acoplamiento con los contactos, esta figura se complementa con el panel medio, el cual muestra los niveles de energía con las formas de algunos orbitales moleculares correspondientes. Se observa que los picos al lado izquierdo del nivel de Fermi para los casos $n=1$, 2^* y 6 están más cercanos a su nivel de Fermi correspondiente que los picos del lado derecho, lo que indica que la conducción molecular se efectuará en mayor proporción a través de orbitales ocupados, es decir, a través del HOMO y sus vecinos; para $n=2$ la probabilidad de usar ambos tipos de orbitales es similar debido a que los picos al lado y lado equidistan de la energía de Fermi.

Comparando la densidad de estados de las moléculas mostradas en la gráfica se infiere que el caso $n=2^*$ tiene más canales disponibles para conducir que su isómero $n=2$ y que $n=1$ y 6 , ya que presenta un pico de densidad de estados muy cerca a su nivel de Fermi; la existencia de este pico en la zona prohibida sugiere que la estimación del nivel de Fermi como el promedio de las energías del HOMO y el LUMO no es el apropiado para este caso, en vez de ello, el nivel de Fermi debe estar ubicado igualmente en la banda prohibida pero muy cerca al HOMO.

Otra característica importante de la gráfica de densidad de estados es el ancho de los picos: entre mayor sea, mejor es el acoplamiento de la molécula a los contactos y va a ser más fácil la conducción. En la figura 9 se aprecia que $n=1$ presenta picos más anchos de densidad de estados que los demás casos, lo que sugiere que el acoplamiento no es mejorado por el número de átomos interfaciales; resultado similar fue encontrado por Ning y su equipo [29]. También es relevante notar la relación que hay entre el grosor de la nube de probabilidad electrónica de los orbitales y el ancho de los picos de *DOS*, por ejemplo, la amplitud del pico de $n=2^*$ en las cercanías del nivel de Fermi es producto del marcado acoplamiento mostrado por el HOMO (H) y HOMO-1 (H-1) de la molécula.

En el panel superior de la figura 9 se muestra la función de transmisión de cada uno de los cuatro casos graficados, la curva básicamente describe la probabilidad que tienen los electrones de fluir a través de un orbital molecular de energía E . Los valores de TF cobran mayor interés en voltajes cercanos a 0 V, se ha demostrado que las moléculas que posean

Figura 9. Función de transmisión vs. Energía (panel superior), densidad de estados vs. Energía (panel inferior), y niveles de energía y algunos orbitales moleculares correspondientes (panel medio) para las uniones moleculares $[\text{Au}_{\text{contacto}}-\text{Au}_n]-[\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}]-[\text{Au}_n-\text{Au}_{\text{contacto}}]$, $n=1$ (color azul), $n=2$ (color naranja), $n=2^*$ (color verde) y $n=6$ (color negro). Los niveles de Fermi para cada molécula se indican con la línea punteada del color correspondiente. En los orbitales moleculares H representa HOMO y L LUMO.



mayor valor de corriente cerca a 0 V también presentan los mayores valores de TF cerca a su nivel de Fermi [4] [12]. De acuerdo a lo anterior, la molécula con menos corriente a voltajes cercanos a cero sería la correspondiente al caso $n=1$ pues en los alrededores de la línea punteada azul (nivel de Fermi de $n=1$), la curva naranja presenta mayor TF . Por otro lado, el caso $n=2$ es quien presenta mayor valor de TF a su nivel de Fermi, esto le daría mayor conductividad en voltajes cercanos a cero.

Un resultado importante a partir de la banda prohibida, la densidad de estados y la función de transmisión es que no fueron influenciados directamente por el incremento de átomos interfaciales de la molécula extendida; esto sugiere una independencia entre el *cluster* de átomos y la conducción molecular. En cuanto a la isomería, $n=2^*$ presentó menor banda prohibida que su isómero $n=2$; además, en las curvas de DOS y TF se encontraron picos cerca al nivel de Fermi para el caso $n=2^*$. Estos dos resultados predecirían una mejor conducción en la conformación lineal ($n=2^*$).

3.3 DESCRIPCIÓN CUANTITATIVA DE LA CONDUCCIÓN

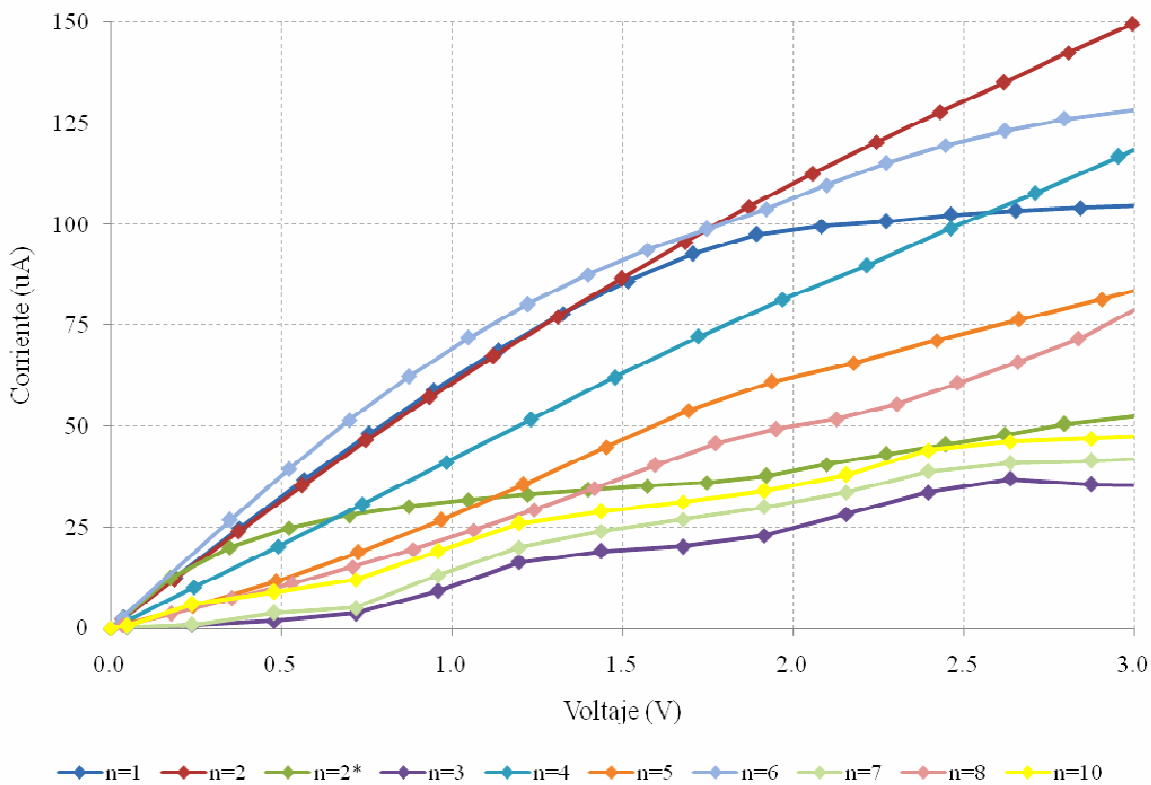
A continuación se describen los resultados obtenidos por los dos métodos implementados en la evaluación cuantitativa de la conducción.

3.3.1 Método Landauer-función de Green: La figura 10 muestra el comportamiento corriente-voltaje ($I-V$) para cada una de las 10 moléculas extendidas estudiadas; estos resultados fueron parte de los archivos de salida de *GENIP*.

Una característica de las curvas es que no presentan pendiente constante (a excepción de $n=4$), este hecho hace evidente un comportamiento no óhmico de las uniones moleculares de 1,4 benceno-ditiol. La molécula que presentó menor valor de corriente en todo el intervalo de voltaje fue el caso $n=3$, seguida muy de cerca por $n=7$ y $n=10$. Para los casos $n=3$ y $n=7$ la baja conductividad puede ser explicada por el tamaño de la banda prohibida y la localización de los orbitales moleculares, en tanto que para $n=10$ los resultados pudieron ser afectados por la localización de los orbitales. Por otro lado, las uniones moleculares que mostraron mayor conducción fueron las conformadas por las moléculas extendidas $n=6$, 2 y

1; en el primer caso la conducción pudo haber sido favorecida por la baja banda prohibida, a pesar de no poseer HOMO y LUMO deslocalizados; en $n=2$ la causa del comportamiento fue la forma apropiada de los canales de conducción; para $n=1$ el resultado es extraño, pues aunque es cierto que los orbitales moleculares muestran deslocalización y buen acoplamiento, una banda prohibida de 2.79 eV es alta en comparación con las demás moléculas que poseen una curva $I-V$ más baja. Se esperaba un valor de corriente menor de acuerdo al análisis cualitativo. Una sorpresa arrojada por estos resultados es la ausencia del caso $n=8$ de las moléculas mas conductoras, este caso presenta condiciones favorables a la conducción.

Figura 10. Curvas corriente (μA) – voltaje (V) obtenidas para las uniones moleculares $[\text{Au}_{\text{contacto}}-\text{Au}_n]-[\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}]-[\text{Au}_n-\text{Au}_{\text{contacto}}]$, $n=1, 2, 2^*, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ y 10 ; mediante el método Landauer-función de Green.



Otra característica de los resultados obtenidos por este método es que la jerarquía de conducción de algunas moléculas cambia a lo largo del voltaje, en otras palabras, no hay una tendencia en las curvas; tal es el caso de $n=2^*$, pues aunque es una de las más conductoras a

voltajes bajos, es también la que tiene menor tasa de crecimiento. Este hecho evidencia una saturación temprana de carga. En este punto es preciso decir que $n=2^*$ debería presentar más conducción de acuerdo a la descripción cualitativa de la conducción, tal vez aquí la escogencia de un nivel de Fermi inapropiado para la molécula pudo haber conducido a errores.

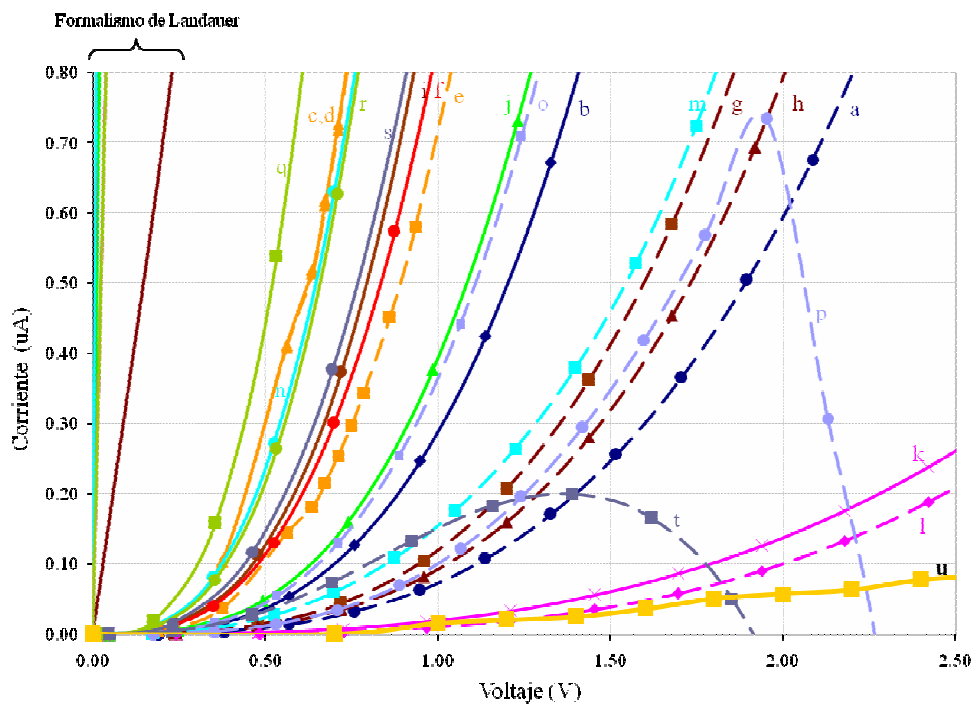
Comparando los resultados $I-V$ de los casos $n=1, 2, 2^*$ y 6 en voltajes cercanos a 0 V, se aprecia que el comportamiento es muy similar, esto no estaría de acuerdo con lo expuesto por los valores de TF de la figura 9.

3.3.2 Método directo: Los resultados $I-V$ obtenidos para todas las moléculas estudiadas usando el método directo son mostrados en la figura 11. En la parte (a) están las curvas que mostraron menor corriente en cada molécula, aquellas punteadas corresponden a casos de diferencias de carga más pequeñas en el lado derecho y las curvas continuas a diferencias de carga más pequeñas encontradas en el lado izquierdo; estos cambios de carga corresponden a las piezas de átomos mostradas en la parte (b) de la figura. En la mayoría de casos solo hubo una pequeña diferencia en los ΔQ calculados en el lado izquierdo y lado derecho para un mismo tipo de pieza de átomos, ejemplo de ello son las curvas c y d que corresponden a una misma pieza de átomos del caso $n=2$.

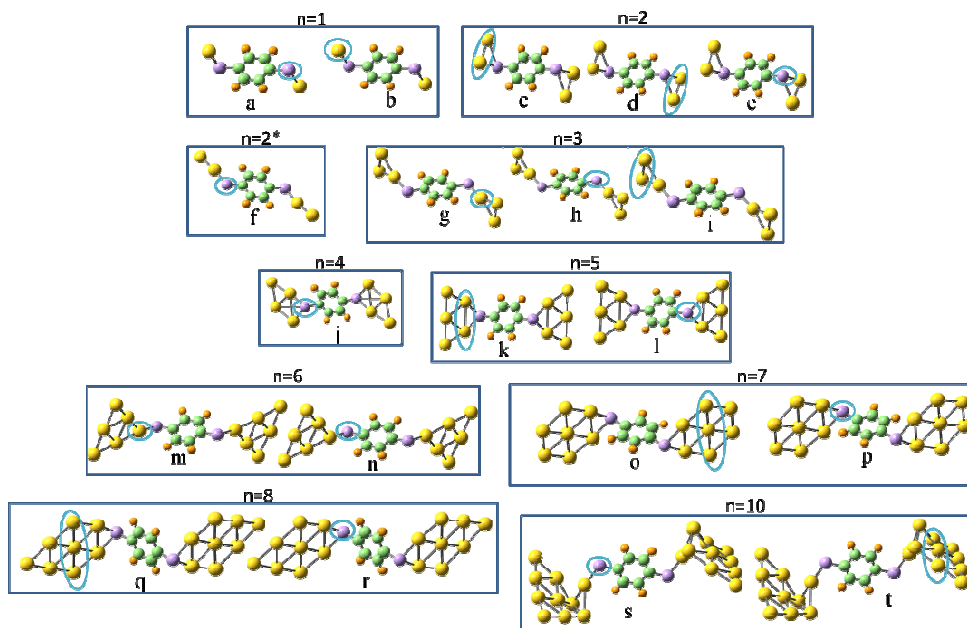
La curva amarilla más baja (u) corresponde al experimento hecho con la técnica “ruptura de unión” (*break junction*) por el equipo de Reed [30] y que ha sido hasta el momento el experimento más confiable en uniones moleculares de 1,4 benceno-ditiol. Las curvas de alta corriente indicadas por el corchete en el lado izquierdo superior de la figura 11(a) corresponden a los resultados encontrados con el programa *GENIP*, estas son muy grandes comparadas con el experimento.

Los casos l y k son los más cercanos a la curva experimental y corresponden a la misma geometría ($n=5$). Aunque la aproximación es muy buena hasta $1,5$ V, después se deteriora; esto puede ser por dos razones, porque la exactitud del método puede ser difícilmente aceptable a campos eléctricos externos grandes o porque experimentalmente el hecho de

Figura 11. (a) Curvas corriente (μA) – voltaje (V) obtenidas por el método directo para las uniones moleculares $[\text{Au}_{\text{contacto}}-\text{Au}_n]-[\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}]-[\text{Au}_n-\text{Au}_{\text{contacto}}]$. La curva u representa la aproximación experimental y el corchete indica las curvas halladas con el método Landauer-función de Green. (b) Piezas de átomos correspondientes a las curvas a-t. Los átomos se identifican mediante código de color: C (verde), H (naranja), S (lila) y Au (amarillo).



(a)



aplicar voltajes considerablemente altos puede crear cambios en la configuración de la unión molecular. De todas maneras, esta aproximación es muy buena tanto que podría inferirse que este experimento de ruptura de unión podría corresponder a la geometría propuesta en la molécula extendida $n=5$; así, para experimentos futuros se recomienda esta geometría debido a su afinidad con la técnica ruptura de unión.

Las curvas p y t presentan anomalías, en ellas se observa que después de alcanzar un máximo la carga cambia en la dirección opuesta del campo eléctrico aplicado; esto es seguramente debido a una saturación de carga de la pieza de átomos que impide el transporte de carga hacia otros átomos. Este hecho simplemente significa un límite de aplicabilidad del método para estas geometrías particulares y no debe confundirse con resistencia negativa diferencial o NDR (*negative differential resistance*) [31] en donde un incremento en la corriente es esperado después de la región de NDR. Así, para los casos representados por las curvas p y t los límites son aproximadamente 1.7 V y 1.2 V respectivamente. Ningún otro caso presentó problemas en el rango de 0-2.5 V.

En cuanto al nivel de conducción molecular de las uniones, el método directo representó más acertadamente las características señaladas en la descripción cualitativa de la conducción. Teniendo en cuenta la curva que produjera menor corriente en cada geometría, la figura 11 muestra que la molécula extendida con mayor conducción es la correspondiente al caso $n=8$ (curva r), que precisamente es el caso con menor banda prohibida, además de presentar el LUMO deslocalizado y una nube de probabilidad electrónica gruesa en los átomos interfaciales. De lado contrario, la molécula con menor conductividad también cumplió con lo predicho, este es el caso $n=5$ para el cual se obtuvo una alta banda prohibida y localización. Al igual que lo encontrado por el método Landauer-función de Green, $n=2$ presentó alta conducción (curva e); este caso es resaltable porque aquí pesó más la calidad de los canales de conducción que la cercanía al nivel de Fermi representada por el valor de la banda prohibida. Otro caso de interés es $n=3$ (curva h), que de nuevo en el método directo mostró baja conducción a pesar de que los orbitales moleculares graficados no mostraron mucha deslocalización y que la banda prohibida no está tan lejana del rango recomendado. Una hipótesis de este comportamiento es que los orbitales moleculares vecinos a los

mostrados son poco apropiados para la conducción, de tal manera que al aplicar un voltaje la conducción a través de ellos se disminuye.

Observando los casos $n=1$ (curva a), $n=2$ (curva e), $n=2^*$ (curva f) y $n=6$ (curva m) en la figura 9(a), se aprecia que en voltajes cercanos a cero los dos isómeros presentan más alta conducción, situación opuesta mostrada por $n=1$. Esto concuerda con el análisis de función de transmisión hecho a partir de la figura 9. Sumándose a este hecho, el caso $n=2^*$ es uno de los más conductores según el método directo (el mayor después de $n=8$), esto se apoya en una baja banda prohibida, deslocalización del LUMO y alta disponibilidad de canales de conducción tal como fue predicho por el análisis de densidad de estados y función de transmisión. Estas situaciones no fueron muy bien representadas por el método Landauer-función de Green.

Finalmente, las curvas de la figura 9(a) tampoco presentaron pendiente constante, esto fortalece lo encontrado por el formalismo de Landauer en cuanto a la naturaleza no óhmica de las uniones moleculares de 1,4 benceno-ditiol. Este hecho corrobora la utilización de uniones moleculares de 1,4 benceno-ditiol para la fabricación de nanoceldas. Además, en las curvas corriente-voltaje halladas por los dos métodos tampoco se encontró una relación marcada entre el número de átomos interfaciales y la conducción molecular.

4 CONCLUSIONES

- De acuerdo a las bandas prohibidas de las uniones moleculares de 1,4 benceno-ditiol estudiadas, se infiere que dichas moléculas son de carácter semiconductor; esto permite que puedan ser usadas en la industria electrónica para la fabricación de circuitos integrados más pequeños, veloces y con menos pérdidas de energía, características básicas de las uniones moleculares.
- El número de átomos interfaciales no evidenció ninguna influencia directa sobre la conducción molecular.
- A excepción de una curva encontrada por el método Landauer-función de Green ($n=4$), las curvas corriente –voltaje arrojaron comportamientos no lineales. Este hecho fortalece el uso de uniones moleculares de 1,4 benceno-ditiol en circuitos programables, además hace aún más necesario la implementación de métodos de simulación validados para la obtención precisa de las curvas $I-V$, indispensables para la fabricación de las nanoceldas.
- El nuevo método directo representó más acertadamente la descripción cualitativa de la conducción en comparación con el método convencional de Landauer-función de Green; además; estuvo más acorde con el resultado experimental citado en los resultados.

5 BIBLIOGRAFÍA

1. Seminario, J.M., Y. Ma, and V. Tarigopula, *The Nanocell: a chemically assembled molecular electronic circuit*. IEEE Sensors Journal, 2006. 6: p. 10.
2. Derosa, P.A., V.R. Tarigopula, and J.M. Seminario, *Molecular electronics: Analysis and design of switchable and programmable devices using ab initio methods*, in *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, M. Dekker, Editor. 2004, Marcel Dekker: New York. p. 18.
3. Emberly, E.G. and G. Kirczenow, *Theory of electrical conduction through a molecule*, in *Molecular Electronics: Science and Technology*. 1998. p. 54-67.
4. Bautista, E.J., *Análisis ab initio del transporte de electrones a través de oligoglicinas*, in *Ingeniería Química*. 2007, Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga, Colombia. p. 35.
5. Rangel, N.L., *Modelamiento molecular, una herramienta para predecir propiedades fundamentales*, in *Ingeniería Química*. 2006, Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga, Colombia. p. 32.
6. Zahid, F., M. Paulsson, and S. Datta, *Electrical conduction through molecules*, in *Advanced Semiconductors and Organic Nano-Techniques* H. Morkoc, Editor. 2003, Academic press.
7. Heurich, J., et al., *Electrical transport through single-molecule junctions: From molecular orbitals to conduction channels*. Physical Review Letters, 2002. 88(25).
8. Walczak, K., *Importance of quantum interference in molecular-scale devices*. p. 6.
9. Datta, S., *Quantum Transport: Atom to transistor*. I ed. 2005, New York: Cambridge University Press. 404.
10. Sotelo, J.C., et al., *Field-induced conformational changes in bimetallic oligoaniline junctions*. Physicl Review A, 2007. 75: p. 13.
11. Ortiz, D.O. and J.M. Seminario, *Direct approach for the electron transport through molecules*. Journal of Chemical Physics, 2007. 127: p. 3.
12. Derosa, P.A. and J.M. Seminario, *Electron transport through single molecules: Scattering treatment using density functional and green function theories*. Journal of Physical Chemistry B, 2001. 105(2): p. 471-481.
13. Seminario, J.M. and L.M. Yan, *Ab initio analysis of electron currents in thioalkanes*. International Journal of Quantum Chemistry, 2005. 102(5): p. 711-723.
14. Lee, M.H., G. Speyer, and O.F. Sankey, *Theory of electron transport through single molecules of polyaniline*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2007. 19(21): p. -.
15. Frisch, M.J., et al., *Gaussian-2003, Revision C.2*. 2003, Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA.
16. Becke, A.D., *Density Functional Theories in Quantum-Chemistry - Beyond the Local Density Approximation*. Acs Symposium Series, 1989. 394: p. 165-179.

17. Becke, A.D., *Density-Functional Thermochemistry .2. The Effect of the Perdew-Wang Generalized-Gradient Correlation Correction*. Journal of Chemical Physics, 1992. 97(12): p. 9173-9177.
18. Becke, A.D., *Density-Functional Thermochemistry .1. The Effect of the Exchange-Only Gradient Correction*. Journal of Chemical Physics, 1992. 96(3): p. 2155-2160.
19. Becke, A.D., *Density-Functional Thermochemistry .3. The Role of Exact Exchange*. Journal of Chemical Physics, 1993. 98(7): p. 5648-5652.
20. Becke, A.D., *Density-functional thermochemistry*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1996. 212: p. 112-COMP.
21. Becke, A.D., *Density-functional thermochemistry .4. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing*. Journal of Chemical Physics, 1996. 104(3): p. 1040-1046.
22. Becke, A.D., *Density-functional thermochemistry .5. Systematic optimization of exchange-correlation functionals*. Journal of Chemical Physics, 1997. 107(20): p. 8554-8560.
23. Becke, A.D., *Density-functional theory: Where do we go from here?* Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1997. 213: p. 248-PHYS.
24. Foresman, J.B. and M.J. Frisch, *Exploring chemistry with electronic structure methods*. Second ed. 1996, Pittsburg: Gaussian, Inc. 302.
25. Frisch, M.J. and J.B. Foresman, *Gaussian 03 User's Reference*. 2003, Pittsburgh PA: Gaussian Inc
26. Leach, A.R., *Molecular Modeling: Principles and applications*. Second ed. 2001, London: Prentice Hall. 744.
27. Rocha, P.A., *Modelamiento y simulación molecular utilizando paquetes computacionales como instrumento de cálculo de diferentes propiedades energéticas y eléctricas para la predicción del comportamiento de diferentes clases de moléculas*, in *Ingeniería Química*. 2006, Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga, Colombia. p. 92.
28. Roetti, C., *Quantum-Mechanical Ab-initio calculation of the properties of Crystalline materials*, ed. C. Pisani. Vol. 67. 1996, Berlin: Springer-Verlag.
29. Ning, Z., et al., *First-principle calculation of the transport properties of molecular wires between Au clusters under equilibrium*. Physical Review B, 2005. 72: p. 7.
30. Reed, M.A., et al., *Conductance of a molecular junction*. Science, 1997. 278: p. 3.
31. Lee, N.S., H.K. Shin, and Y.S. Kwon, *Study on NDR property of nitro-Benzene SAMs by using UHV-STM*. Current Applied Physics, 2007. 7(5): p. 485-489.

www.gaussian.com

ANEXO 1.

QUÍMICA COMPUTACIONAL

A finales del siglo XVII, Isaac Newton diseñó la mecánica clásica como un conjunto de leyes de movimiento de objetos macroscópicos, sin embargo a principios del siglo XX, físicos encontraron que esta teoría no describía apropiadamente el comportamiento de partículas muy pequeñas como electrones o moléculas. De esta forma, estas partículas empezaron a ser descritas por un conjunto de leyes denominado mecánica cuántica.

El eje central de dicha teoría es la ecuación descubierta en 1926 por el físico austríaco Erwin Schrödinger, conocida como la Ecuación de Schrödinger **(3)**, la cual describe el movimiento de los electrones a una posición determinada de los núcleos atómicos R .

$$H(r,R)\Psi(r,R) = E(R)\Psi(r,R) \quad \mathbf{(3)}$$

En esta ecuación, $H(r,R)$ representa el operador Hamiltoniano que reúne las energías cinéticas de núcleos y electrones, las interacciones de atracción núcleo-electrón y las interacciones de repulsión electrón-electrón y núcleo-núcleo; $\Psi(r,R)$ es la función de onda y describe el estado del sistema a través de las coordenadas de los electrones, sin embargo es preciso aclarar que la mecánica cuántica es de naturaleza estadística y por consiguiente la función de onda denota un conjunto de probabilidades donde pueden ser encontrados los electrones del sistema; a partir de la función de onda también se pueden determinar propiedades como la densidad electrónica (*probability density*) cuya distribución espacial representa los orbitales moleculares; el momento dipolar y el potencial electrostático molecular. $E(R)$ es la energía del sistema y determina las estructuras de equilibrio (geometrías estables), los estados de transición en una reacción química, las coordenadas normales de vibración y las frecuencias vibracionales las cuales son el criterio final de estabilidad.

La ecuación **(3)** es independiente del tiempo por lo tanto sus soluciones corresponderán a estados estacionarios del sistema; analíticamente **(3)** puede ser resuelta para el caso de Hidrógeno y con cierta dificultad para Helio, sin embargo la función de onda de moléculas poliatómicas depende de varios parámetros como las distancias de enlace, ángulos de enlace

y ángulos diedros de rotación lo que hace muy complicado el proceso de solución; debido a esto, se han diseñado métodos de aproximación para resolver (3) y calcular propiedades moleculares; estos métodos básicamente son cuatro: métodos de mecánica molecular, métodos semiempíricos, métodos *ab initio* y método del funcional de densidad (DFT: *Density functional theory*).

Métodos ab initio

Un cálculo *ab initio* (del latín “desde el comienzo”) usa un Hamiltoniano muy preciso basándose en las leyes de la mecánica cuántica y los únicos datos experimentales que tiene en cuenta son los valores de algunas constantes físicas fundamentales, claro, no hay que olvidar que *ab initio* no significa 100% exactitud pues estos métodos están fundamentados en la aproximación de Hartree-Fock, en donde el término de repulsión electrón-electrón del operador H se considera como la interacción entre cada electrón y una nube que representa a los demás electrones; para la solución numérica se emplea el método iterativo del campo autoconsistente SCF (*self-consistent field*).

Métodos DFT

Los métodos DFT (*density functional theory*) parten de la teoría de Hartree-Fock (el método *ab initio* más simple) pero la diferencia es que si tienen en cuenta la correlación electrónica, de esta forma se convierten en una alternativa para obtener resultados con la exactitud de métodos *ab initio* costosos pero a un gasto computacional menor. La base de estos métodos es el teorema de Hohenberg y Kohn, quienes en 1964 probaron que la energía del estado fundamental o basal de moléculas, la función de onda, y otras propiedades moleculares y electrónicas están únicamente determinadas por la densidad de probabilidad electrónica en el estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$, una función de solo tres variables. En este orden de ideas, DFT no calcula la función de onda molecular, sino la densidad de probabilidad electrónica molecular.

Densidad de probabilidad electrónica:

La densidad de probabilidad electrónica se interpreta como la probabilidad de encontrar un electrón en un punto del espacio, $\rho(r)$. Se define como:

$$\rho(r) = N \int \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) d\tau_1 \dots d\tau_N \quad (4)$$

$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ y $\psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N)$ son la función de onda y su conjugada, y N es el número total de electrones.

La densidad de probabilidad electrónica también se puede definir en función de los orbitales moleculares de la siguiente forma:

$$\rho(r) = \sum_j n_j |\phi_j(r)|^2 \quad (5)$$

ϕ_j representa los orbitales moleculares y n_j el número de electrones que ocupa el orbital j. Se puede inferir que determinar la densidad electrónica es determinar la población y forma de los orbitales moleculares.

El hecho de que la energía del estado basal sea un funcional de la densidad de probabilidad electrónica se representa matemáticamente como $E_0 = E_0[\rho_0]$, donde funcional hace referencia a una magnitud función de otra función.

Funciones Base

Las funciones base son representaciones matemáticas de los orbitales moleculares en un sistema molecular. Tanto los métodos Hartree-Fock como los DFT utilizan la densidad de probabilidad electrónica como una superposición de orbitales moleculares y para los cálculos usan esta superposición como una combinación lineal de funciones base.

Para iniciar el modelamiento de un sistema en *Gaussian 03* es necesario especificar el nivel de teoría que se quiere usar, teniendo en cuenta que si se desea mayor exactitud en los resultados, el costo computacional va a ser mayor. Este nivel de teoría corresponde al método y a la función base, cuya elección depende en gran medida de la naturaleza del sistema.