

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA EMISIÓN DE OLIGÓMEROS π -
CONJUGADOS (*PPV* Y *PPV-OH*)**

CÉSAR AUGUSTO LUNA CÁCERES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA EMISIÓN DE OLIGÓMEROS π -
CONJUGADOS (*PPV* Y *PPV-OH*)**

CÉSAR AUGUSTO LUNA CÁCERES

Trabajo de grado para optar el título de Químico

Director:

**CRISTIAN BLANCO TIRADO
QUÍMICO Ph. D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

*“Nunca consideres el estudio como una obligación,
sino como una oportunidad para penetrar
en el bello y maravilloso mundo del saber.”*

Albert Einstein

*“En el pensamiento científico
siempre están presentes elementos de poesía.
La ciencia y la música actual
exigen de un proceso de pensamiento homogéneo.”*

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres, hermanos y familiares, por su apoyo incondicional. También, agradezco a mi novia, por convertirse en un pilar de mi vida. Un reconocimiento al grupo GIFTEX (Grupo de Investigación en Fisicoquímica Teórica y Experimental), especialmente a mis compañeros Jorge Quintero, Marco Blanco y Ericsson Gomez, por sus aportes tanto en lo profesional como en lo personal. Igualmente al profesor Cristian Blanco, por ser un excelente guía en este proyecto, y por brindarme la oportunidad de demostrar mis capacidades profesionales. Al profesor César Sierra, por sus aportes brindados, y a todas las personas que de una o otra forma colaboraron en este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

	pg.
INTRODUCCIÓN.....	12
1 MARCO TEÓRICO.....	14
1.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE SISTEMAS POLIMERICOS π - CONJUGADOS.....	14
1.2 ALTERACIÓN DE LA FOTO-EMISIÓN.....	15
1.3 ESTUDIOS TEÓRICOS.....	19
1.4 TEORÍA DE BANDAS ELECTRÓNICAS Y CÁLCULOS TEÓRICOS.....	20
1.4.1 Red cristalina.....	21
1.4.2 Grupos espaciales.....	22
1.5 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD (<i>DFT</i>).....	23
1.5.1 Periodicidad y super-celdas.....	25
1.5.2 Espacio recíproco o <i>k</i>	25
1.5.3 Teorema de <i>Bloch</i>	27
1.6 EXCITACIÓN ÓPTICA.....	28
1.7 OLIGÓMEROS.....	28
2 METODOLOGÍA.....	33
2.1 ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA CONDENSADA DE LA <i>PPV</i>	33
2.2 ESTUDIO DE LA CADENA AISLADA DE LA <i>PPV</i>	34
2.3 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTRÓNICO DE LA ESTRUCTURA CONDENSADA DEL <i>PPV-OH</i>	34
2.4 CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE BANDAS DE LA ESTRUCTURA CONDENSADA DEL <i>PPV-OH</i> SIN <i>DMSO</i> ADSORBIDO.....	35
2.5 CONSTRUCCIÓN DE MAPAS DE CONTORNO.....	35
3 RESULTADOS.....	36
3.1 ANÁLISIS DE LA <i>PPV</i> CONDENSADA.....	36

	pg.
3.2 ANÁLISIS DE LA <i>PPV</i> AISLADA.....	39
3.3 ANÁLISIS DEL <i>PPV-OH</i>	41
3.4 ANÁLISIS DEL <i>PPV-OH</i> SIN <i>DMSO</i>	50
3.5 CORRECCIÓN ÓPTICA.....	53
4 CONCLUSIONES.....	57
5 RECOMENDACIONES.....	58
6 BIBLIOGRAFÍA.....	59

LISTA DE FIGURAS

	pg.
Figura 1. Estructuras básicas de algunos sistemas π -conjugados.....	14
Figura 2. Sustitución de la PPV.....	15
Figura 3. Sustitución del cromóforo tipo PPV.....	17
Figura 4. Interacción intramolecular del PPV-OH.....	17
Figura 5. a) PPV-OH y b) CPPV-OH.....	18
Figura 6. Esquema del diagrama de bandas de energía.....	21
Figura 7. Celda unidad y sus parámetros.....	22
Figura 8. Representación de la obtención del espacio recíproco.....	26
Figura 9. Celda unidad del cristal de PPV.....	29
Figura 10. Operaciones de simetría de la monómero del PPV.....	30
Figura 11. Celda unidad del PPV-OH.....	31
Figura 12. Espectro UV-vis del a) PPV-OH y del b) CPPV-OH, en cloroformo.....	32
Figura 13. Zona de Brillouin del sistema condensado de la PPV.....	37
Figura 14. Comparación de los diagramas de bandas electrónicas del PPV a) obtenidas en éste trabajo con b) las obtenidas por Gomes da Costa, Dandrea y Conwell.....	38
Figura 15. Zona de Brillouin del sistema aislado.....	39
Figura 16. Diagrama de bandas electrónicas de la PPV aislada.....	40
Figura 17. En el eje x se observa el cristal sobre la dirección z, y en el eje y la densidad se distribución electrónica.	41
Figura 18. Zona de Brillouin para el sistema del PPV-OH con y sin DMSO.....	42
Figura 19. Diagrama de bandas electrónicas del PPV-OH.....	43
Figura 20. Interacciones dentro del cristal, a) y c) son entre cadenas (PH1 y PH3), b) solvente-cadena (PH2) y d) solvente-solvente (PH4).....	43
Figura 21. Planos CXE y YIZ de la zona de Brillouin.....	44
Figura 22. Mapa de contorno del plano Ω	45
Figura 23. Dirección del vector momento de la transición indirecta.....	45

	pg.
Figura 24. Comportamiento oblicuo de las bandas internas de valencia (en verde) con respecto a las de conducción (en amarillo).....	46
Figura 25. En la parte superior el plano X y en la inferior el Plano E	47
Figura 26. En la parte superior el plano Y y en la inferior el Plano Z	48
Figura 27. Band-Width para el PPV-OH con DMSO adsorbido.....	49
Figura 28. Celda unidad del PPV-OH sin DMSO.....	51
Figura 29. Diagrama de bandas electrónicas para el PPV-OH sin DMSO.....	52
Figura 30. Band-Width para el PPV-OH sin DMSO adsorbido.....	52
Figura 31. Espectro de absorción del PPV-OH en solución de cloroformo.....	54
Figura 32. Posibles transiciones para la PPV-OH.....	55
Figura 33. Comparación de las transiciones electrónicas del PPV-OH.....	56

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO TEÓRICO DE LA EMISIÓN DE OLIGÓMEROS π -CONJUGADOS (*PPV* Y *PPV-OH*).¹

AUTOR:

César Augusto Luna Cáceres²

PALABRAS CLAVES:

Sistemas π -conjugados, foto-emisión, estructura de bandas, band-gap.

RESUMEN

Los materiales foto-emisores tipo *PPV* (*poli-fenil vinileno*) con longitud de conjugación de tres monómeros^{2,3} muestran valores de emisión en la región visible del espectro. Sin embargo, cuando se sustituye un hidrógeno del anillo central del cromóforo por grupos alquilo,^{2,3} se ha demostrado experimentalmente que la ventana de emisión cambia, debido principalmente a los cambios en los ángulos diedros del cromóforo.

Con miras a comprender los mecanismos de emisión de estos polímeros hemos desarrollado simulaciones de mecánica cuántica para calcular su estructura de bandas. Los análisis de las estructuras de bandas de los monómeros y de los polímeros se llevaron a cabo utilizando el programa *ABINIT*.⁶ Para validar nuestros resultados iniciamos con el estudio de la estructura de bandas de la *PPV*⁷ seguido por el estudio de la molécula de interés *PPV-OH* (E,E-2,5-bis[2-hydroxi-etoxil]-1,4-bis[2-(3,4,5-trimetoxifenil-1,2-etenediel)]benceno. Los cálculos en *ABINIT* se fundamentan en la teoría *DFT* y consideran los electrones internos mediante pseudo-potenciales y los de valencia mediante ondas planas.

Nuestros resultados muestran que la foto-emisión de los polímeros no solo depende de la longitud del cromóforo en la cadena y de los ángulos de torsión generados a lo largo de la cadena del polímero, sino también de las interacciones intermoleculares. Nuestros resultados también muestran que el "*band gap*" es inversamente proporcional a la fortaleza de las interacciones entre cadenas.

1 Tesis de pregrado (Trabajo de investigación)

2 Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander. Director: Cristian Blanco Tirado, Químico Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: A THEORETICAL STUDY ABOUT THE PHOTO-EMISSION OF π -COJUGATED SYSTEMS (PPV AND PPV-OH).³

AUTHOR:

César Augusto Luna Cáceres⁴

KEY WORDS:

Pi cojugated systems, photo-emission, band structure, band-gap.

ABSTRACT

The photo-emissors materials like *PPV* (*poly-phenylenevinylene*), with a conjugation length of three monomers,^{2,3} show an emission on the UV-vis range. However, it is proved experimentally that the emission window changes when a hydrogen of the chromophore's central ring is replaced by groups such as alkyl groups.^{2,3} This occurs mainly because of the changes on the chromophore's dihedral angles.

With the aim of understanding the emission mechanisms of these kind of polymers, we have developed a series of simulations on quantum mechanic, in order to calculate the band structure. The analysis of the band structures of monomers and polymers were solved using a software named *ABINIT*.⁶ The methodology used to validate our results consists in studying the band structure of the *PPV*,⁷ and the molecule which is the most interest to us, *PPV-OH* (*E,E-2,5-bis[2-hydroxyethoxy]-1,4-bis[2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2-ethenediyl]benzene*).

The *ABINIT* calculations were based on the DFT theory, and it considers the core electrons through pseudopotentials as well as the valence electrons through plane waves.

Our results show that the photo-emission characteristics of these polymers depend not only of the longitude of the chromophore in the chain, but also of the intermolecular interactions. Likewise, they explain that the '*band-gap*' is inversely proportional to the strength of the interactions between the chains.

3 Chemical Degree Thesis (Research work).

4 Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad industrial de Santander. Adviser: Cristian Blanco Tirado, Química Ph.D.

INTRODUCCIÓN

Los sistemas poliméricos π -conjugados se utilizan para la producción de dispositivos electrónicos tales como LED (*light-emitting diode*), FET (*Field-Effect Transistor*), celdas foto-voltáicas entre otros elementos electro-luminiscentes.⁸ Estos sistemas combinan las propiedades de los semiconductores cristalinos inorgánicos con las ventajas que ofrecen los plásticos para ser moldeados y procesados en el recubrimiento de grandes superficies.⁹ Este es el caso del *PPV*,¹⁰ el cual se utiliza en la construcción de diodos foto-emisores en la región verde-amarillo del espectro visible. La foto-emisión se puede modificar mediante la inclusión de grupos electro-atrayentes o electro-donadores en la cadena polimérica.⁴ Otra forma de variar esta propiedad es limitar la longitud de conjugación del cromóforo sintetizando bloques de copolímeros separados por segmentos de polimetileno.²

Por ejemplo, el *Poli[1,8-octanodioxi-2,6-dimetoxi-1,4-fenil-1,2-(E)-etenodiel-2,5-(2-hidroxietoxi)-1,4-fenil-1,2-(E)-etenodiel-3,5-dimetoxi-1,4-fenileno]* (*CPPV-OH*) es un polímero tipo *PPV*,³ cuyas modificaciones estructurales hacen que la foto-emisión ocurra en la región amarilla del espectro visible. Se cree que el corrimiento, en la emisión de este polímero, se debe a la formación de un puente de hidrógeno entre el grupo *alcóxido* y una parte de la cadena polimérica. Sin embargo esta hipótesis no se ha podido comprobar experimentalmente, debido a que el polímero es amorfo. Por esta

razón consideramos que el estudio teórico computacional de la estructura de bandas de los polímeros π -conjugados es útil en la determinación de la relación estructura-actividad foto-emisora.

En este trabajo se determinó la estructura de bandas de sistemas poliméricos conjugados *CPPV-OH* mediante el uso de la mecánica cuántica. Nuestros resultados muestran que la emisión de los polímeros depende fundamentalmente de la interacción entre las cadenas laterales de los cromóforos. A continuación se presenta el estado del arte en el cual se enmarca este trabajo.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE SISTEMAS POLIMERICOS π -CONJUGADOS.

Los sistemas poliméricos π -conjugados presentan una base estructural de enlaces sencillos, dobles y/o triples alternados,⁸ básicamente con presencia de anillos aromáticos (*Figura 1*),¹¹ los cuales deben sus propiedades semiconductoras y foto-electrónicas a la deslocalización de los electrones π del sistema, formando nubes electrónicas por encima y por debajo de la estructura conjugada.

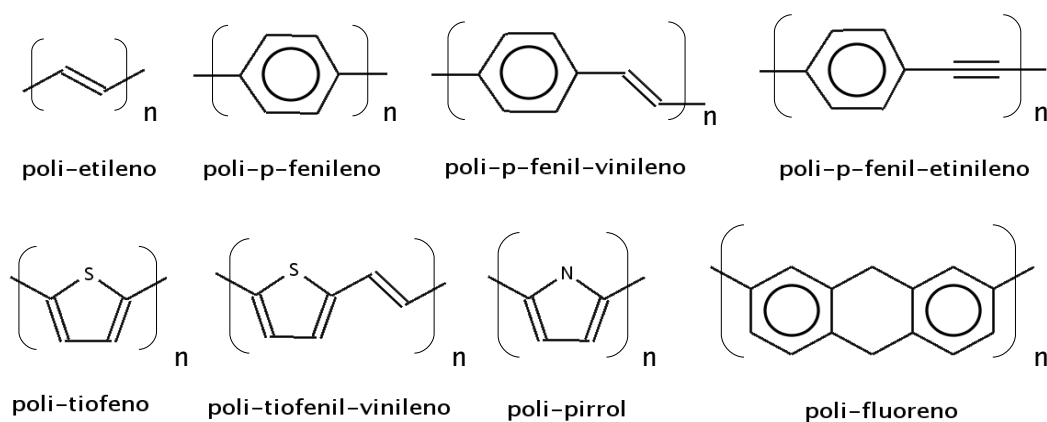


Figura 1. Estructuras básicas de algunos sistemas π -conjugados.⁸

La excitación de los enlaces π de la cadena principal se logra incidiendo un haz de fotones al sistema, lo cual promueve estos electrones a niveles de energía más elevados.^{12,13} La relajación de estos electrones se puede observar experimentalmente mediante la obtención de los espectros de

fluorescencia o fosforescencia. El acoplamiento entre las cadenas tiene una gran importancia en el comportamiento óptico y electrónico de estos materiales,⁷ el cual está controlado por fuerzas débiles del tipo moleculares, debidas a los grupos sustituyentes de la cadena principal, tales como puentes de hidrógeno.

1.2 ALTERACIÓN DE LA FOTO-EMISIÓN.

Por las características químicas y estructurales del *PPV*,¹⁰ su facilidad de fabricación y su emisión de luz en la región verde-amarillo del espectro visible, es usado en la construcción de dispositivos emisores de luz. La foto-emisión se asocia principalmente a la estructura básica de este sistema,⁸ es decir que cambios estructurales de la cadena polimérica deben permitir el ajuste de la frecuencia de la foto-emisión del polímero.² Una forma de modificar la estructura básica de este sistema es intercambiar uno de los hidrógenos del grupo *fenil*, de la cadena polimérica, por un grupo *alcóxido* (*Figura 2*).¹⁶

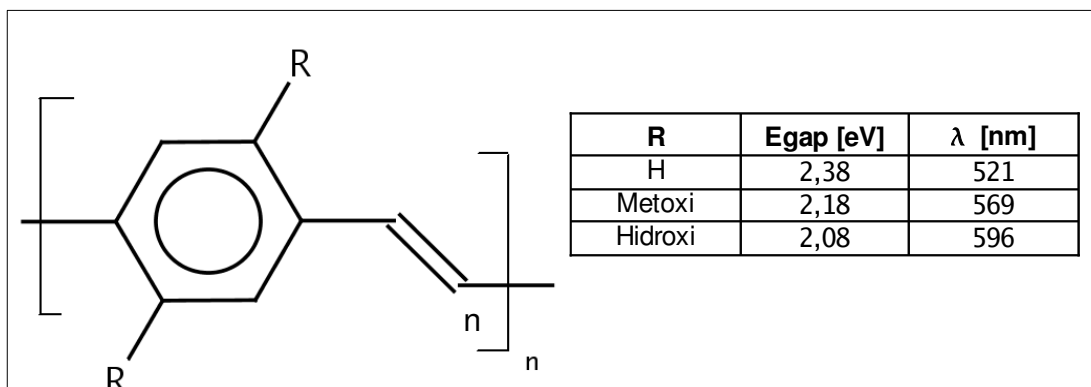


Figura 2. Sustitución de la PPV.

Otra forma de variar la foto-emisión de los polímeros es variando la longitud de conjugación del cromóforo.¹ En estudios recientes *G. C. Claudios* y *E. R. Bittner* demostraron que el trímero de *PPV* tiene la mínima longitud requerida para producir el fenómeno de foto-emisión.¹⁴ La longitud de la conjugación de las cadenas se logra sintetizando bloques de monómeros separados por segmentos de *poli-metileno*.² Estos autores demostraron igualmente que la planaridad de la molécula juega un papel importante en la foto-emisión del polímero, debido a que los sustituyentes sobre el anillo aromático crean cierto impedimento estérico.

Al unir trímeros de *PPV*, por medio de una cadena carbonada de ocho miembros, e incluir grupos *metoxi* en los anillos terminales del cromóforo, para aumentar su solubilidad, se obtiene un sistema que emite en la región azul del espectro visible ($\lambda=370$ nm).¹ Por otra parte, al incluir grupos *alquil* en el anillo central de este cromóforo, tales como el *n-hexil* y el *isopropil*,⁵ se observa un desplazamiento de la emisión hacia el azul en el espectro con respecto al anterior (*Figura 3*). Actualmente se cree que este corrimiento se debe al cambio del ángulo diedro del sistema, el cual se altera por la inclusión de estos grupos en el anillo central. La variación del ángulo de torsión oscila desde 25° hasta 30°, y desde 40° hasta 50°, para los dos casos anteriores, respectivamente.

De estos estudios se concluye que la inclusión de las ramificaciones laterales inhibe la conjugación del sistema.

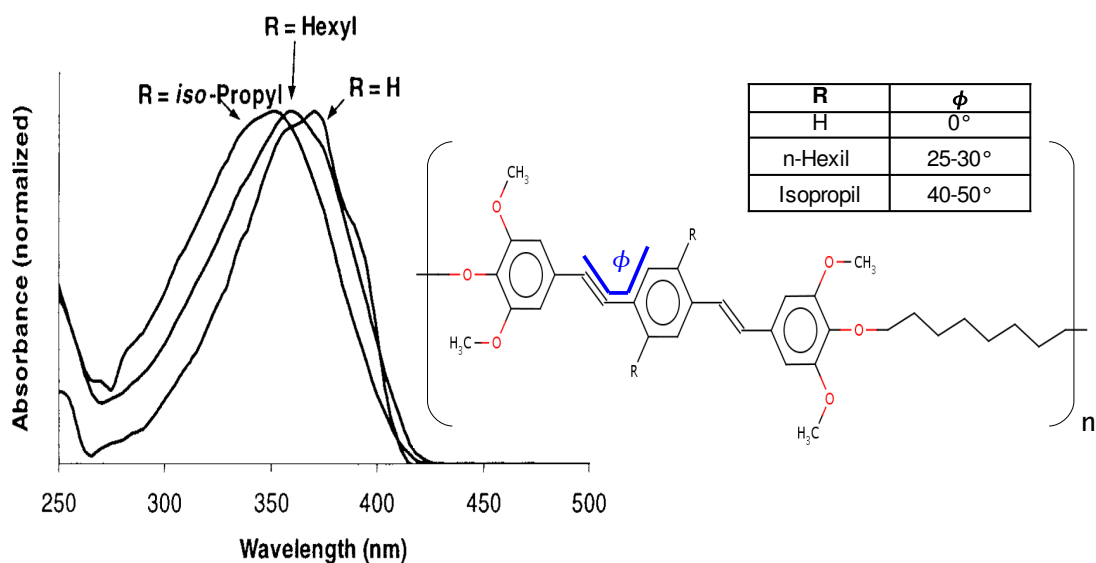


Figura 3. Sustitución del cromóforo tipo PPV.

Por otro lado, *Sierra* y *Lahti* cambiaron los grupos *alquil* por grupos *hidroxietoxi* (CPPV-OH).³ Este cambio produjo un corrimiento hacia el rojo ($\lambda = 380$ nm). Los autores explican la emisión a mayores longitudes de onda como el resultado de una mayor planaridad del polímero, a pesar de la cadena lateral, como consecuencia de la posible formación de un puente de hidrógeno entre un *H* de grupo *vinil* y un *O* del grupo sustituyente (*Figura 4*).

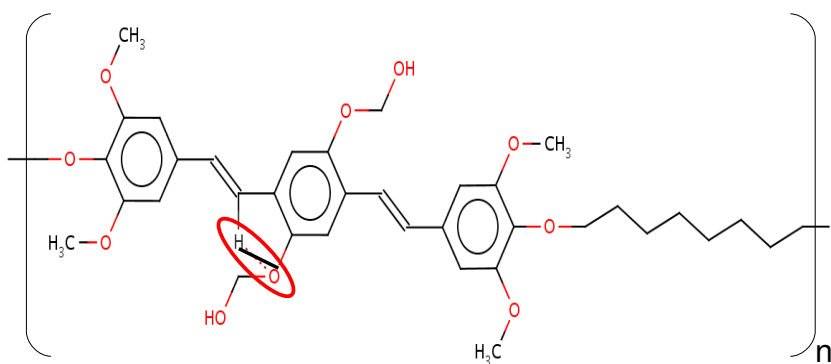


Figura 4. Interacción intramolecular del PPV-OH.

Desafortunadamente, la síntesis de este tipo de polímeros produce cristales amorfos a partir de los cuales es imposible determinar la estructura del material mediante técnicas convencionales como rayos X. Hasta la fecha no existe un reporte en la literatura que brinde información sobre el valor experimental del ángulo diedro para este polímero en particular. Aun así, *Sierra y Lathi* sintetizaron un oligómero análogo al polímero (*PPV-OH*) con el fin de obtener información estructural del cromóforo por medio de rayos X (*Figura 5*). Experimentalmente los autores encontraron que el oligómero muestra un comportamiento foto-emisor semejante al *CPPV-OH* en la región visible ($\lambda = 390 \text{ nm}$). La cristalización se llevó a cabo en presencia de *dimetilsulfóxido* (DMSO) y los cristales se analizaron mediante rayos X. A partir de estos espectros se concluyó que el ángulo de torsión entre los grupos *fenil* es de 3.54° .³

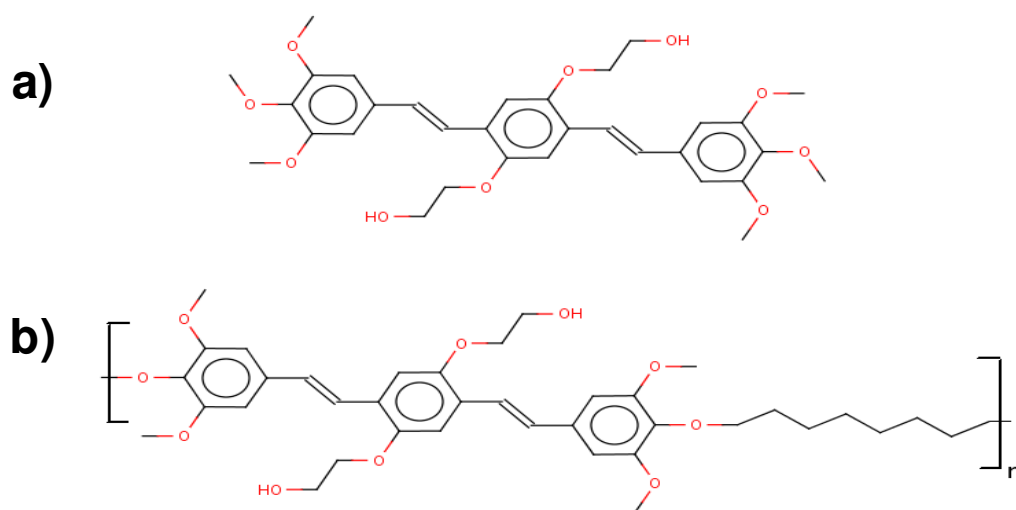


Figura 5. a) *PPV-OH* y b) *CPPV-OH*.

Con base en estos resultados se puede pensar que el corrimiento de la emisión de los polímeros sustituidos está fuertemente influenciada no solo por la planaridad de la cadena principal, sino también por las interacciones intramoleculares de la cadena principal con la del sustituyente lateral. Sin embargo, como veremos mas adelante, nuestros resultados sugieren que el puente de hidrógeno se forma, preferiblemente, entre las diferentes cadenas de polímeros.

1.3 ESTUDIOS TEÓRICOS DE POLÍMEROS FOTO-EMISORES

Como vimos anteriormente, no todos los sistemas π -conjugados cristalizan de manera ordenada; sin embargo, debido a su naturaleza polimérica es posible utilizar herramientas teóricas en fase condensada para estudiar las propiedades electrónicas de estos materiales. Es ideal contar con información estructural del material (parámetros de celda. Grupo espacial, entre otros).

Por ejemplo, entre los estudios reportados para el *PPV* se destacan los de *P. Gomes da Costa, R. G. Dandrea y E. M. Conwell*,⁷ *Guang Zheng, S. J. Clark, S. Brand y A. Abram*⁸ en los cuales se muestra la importancia que tiene el acoplamiento entre cadenas, y como el desdoblamiento de las bandas electrónicas está relacionado con la fuerza de interacción intermolecular. Trabajos realizados con sistemas conjugados, también demuestran la importancia del acoplamiento entre cadenas, este es el caso del *PPP (poli-para-fenileno)*, el cual presenta interacciones débiles tipo *van der Waals*.⁹

La diferencia que existe en el valor de la foto-emisión, entre los valores experimentales y teóricos, se ajusta por medio de correcciones ópticas,⁷ o por la aproximación *GW*.¹⁷ Esta última muestra un valor cercano al experimental, para el caso del cristal de *PPV* y *poli-tiofeno*.¹⁷

1.4 TEORÍA DE BANDAS ELECTRÓNICAS Y CÁLCULOS TEÓRICOS.

Los sistemas conjugados poseen propiedades electrónicas de gran interés en la industria, i.e. foto-emisión, debido a la alta potencialidad de estos compuestos en la construcción de dispositivos emisores de luz. La teoría de bandas facilita la comprensión del comportamiento electrónico de este tipo de sólidos,¹⁸ ya que implementa modelos mecano-cuánticos que describen las propiedades macroscópicas de los sistemas sólidos,¹⁹ combinando las propiedades periódicas y el comportamiento electrónico de los sistemas cristalinos.²⁰

Esta teoría ofrece un esquema de bandas apropiado para materiales conductores, semiconductores y aislantes (*Figura 6*). En los compuestos conductores, las bandas de valencia y de conducción están superpuestas, de esta forma, la banda de conducción se encuentra prácticamente ocupada. En los materiales aislantes y semiconductores, la banda de valencia está completamente ocupada, y la de conducción está totalmente vacía. La diferencia energética entre estas dos bandas se conoce como *band-gap* (E_g).¹⁸

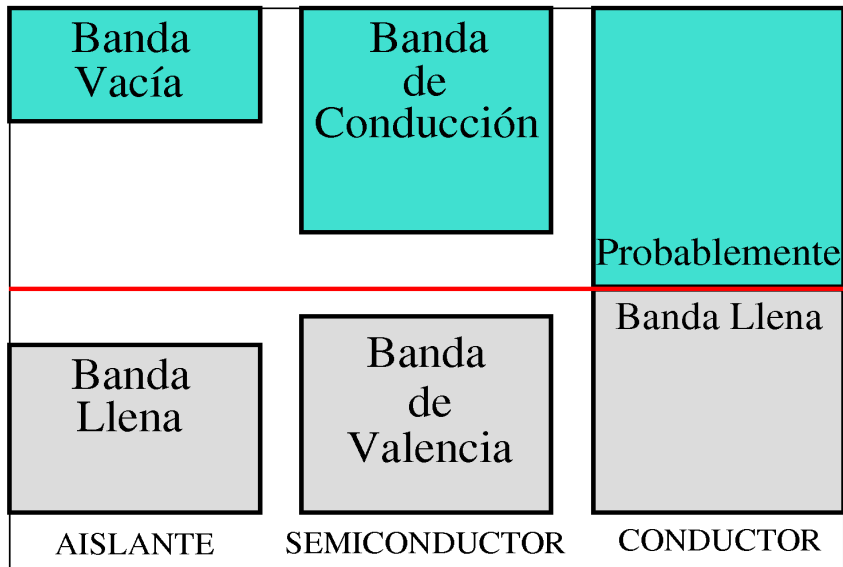


Figura 6. Esquema del diagrama de bandas de energía.

La clasificación de un compuesto como semiconductor o aislantes depende del valor del *band-gap*; para semiconductores se encuentra en el orden de 1 eV, mientras que para aislantes este valor es más elevado. Por ejemplo, para el caso del Si presenta un E_g de 1.1 eV y para el SiO_2 el E_g es de 8 eV.¹⁹

1.4.1 Red cristalina.

La estructura cristalina de estos materiales es de vital importancia en su estudio, ya que ésta contiene todas las propiedades periódicas del sistema. Dicha estructura está determinada por una celda unidad, compuesta por tres vectores unitarios (**a**, **b** y **c**) que poseen las propiedades traslacionales del sistema, y tres ángulos (α , β y γ) entre dichos vectores (*Figura 7*).¹⁸

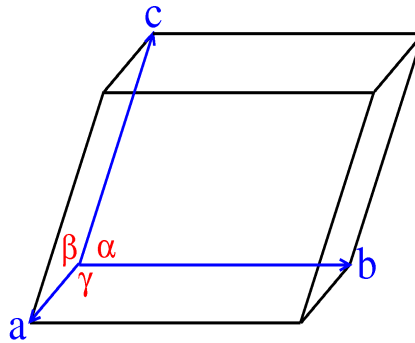


Figura 7. Celda unidad y sus parámetros.¹⁸

Los vectores traslacionales se pueden definir como:

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$$

Donde n_i son números enteros, \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} son los vectores traslacionales, y \mathbf{r} hace referencia al vector traslación dependiente de \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} .

Las propiedades periódicas están representadas por elementos de simetría contenidos en la celda unidad, y al combinarse estos elementos crean grupos o conjuntos de operaciones simétricas que definen el sistema periódico.

1.4.2 Grupos espaciales.

Los grupos espaciales poseen todas las características simétricas de un sistema cristalino. Estos están conformados tanto por operaciones de simetría puntuales y especiales como por el tipo de red de *Bravais*.

Las operaciones de simetría puntuales se destacan por no ejecutar operadores traslacionales al objeto; entre éstas se encuentran, el *plano de reflexión* (m), el *eje de rotación* (R), y el *punto de inversión*. Para el caso de

las operaciones de simetría especiales se incluye una componente traslacional, la cual desplaza al objeto una determinada cantidad después de ejecutar una operación puntual; entre éstas operaciones tenemos el *plano de deslizamiento* y el *eje helicoidal* o *tornillo*.

La *PPV* pertenece al grupo espacial $P2_1/n$ monoclinico. El primer termino P hace referencia al tipo de red de Bravais (Primitiva). El segundo termino $2_1/n$ implica que el polímero presenta un eje helicodal 2_1 y un plano de deslizamiento tipo n perpendicular a la primera operación de simetría.

1.5 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD (DFT).

En la Teoría del Funcional de Densidad se busca el estado de menor energía interna de un sistema molecular, teniendo en cuenta los efectos de intercambio y correlación de los electrones.²⁰

Kohn y *Sham*,²¹ propusieron un conjunto de funciones auto-consistentes mono-electrónicas (*Ecuación 1*), las cuales remplazan el problema poli-electrónico, creando el funcional de energía total para un conjunto de estados electrónicos ψ_i doblemente ocupados.

$$E[\{\psi_i\}] = 2 \sum_i \int \psi_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i \right] d^3 r + \int V_{ion}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3 r + \frac{e^2}{2} \frac{\int n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' \\ + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + E_{ion}([\mathbf{R}_I])$$

Ecuación 1. Función auto-consistente de Kohn-Sham

Donde E_{ion} es la energía de Coulomb asociada con la interacción entre el núcleo (o ion) y la posición $[\mathbf{R}_I]$, V_{ion} es el potencial estático ion-electrón, $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ es el funcional de intercambio y correlación, y $n(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica dada por²⁰

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

Para minimizar la funcional de energía de *Kohn-Sham* es necesario determinar el conjunto de funciones ψ_i , lo cual se hace de una forma auto-consistente²⁰

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

donde ψ_i es la función de onda del estado electrónico i , ε_i es el valor propio de *Kohn-Sham*, y V_H es el potencial de *Hartree* de los electrones dado por²⁰

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r'$$

El potencial de intercambio y correlación se obtiene al derivar la energía de intercambio y correlación:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$$

1.5.1 Periodicidad y super-celdas.

En general, los cálculos mecano cuánticos de sistemas periódicos son lentos, por lo tanto costosos computacionalmente, debido a que poseen un número muy grande de electrones. Una forma de agilizar estos cálculos, si el sistema es cristalino, es aprovechar las propiedades periódicas del sistema, mediante la consideración de la periodicidad de la celda unidad, para realizar los cálculos sobre un número finito de estados electrónicos determinados por los puntos k , correspondientes a la transformación de espacio real en espacio recíproco.

Para lograr esto es indispensable realizar los cálculos en una zona de alta simetría llamada *zona de Brillouin*. Los electrones internos se modelan utilizando pseudopotenciales, mientras que los electrones de valencia son representados por ondas planas mediante el teorema de *Bloch*.²⁰

1.5.2 Espacio recíproco o k .

Cada vector traslacional de la celda unidad de un sistema periódico posee un plano de simetría perpendicular a dicho vector, estos planos se denotan con los índices de *Miller* ($h k l$). Cada índice posee un conjunto de planos paralelos con una distancia d entre ellos, los cuales son atravesados por un vector normal.¹⁸

Para crear el espacio recíproco, asignamos una magnitud de $1/d$ a cada vector normal al conjunto de planos paralelos, generando un punto especial k en el espacio recíproco por cada vector (*Figura 8*). Los puntos de color verde

representan los puntos especiales k , las flechas de color azul los vectores perpendiculares a los planos de simetría, y las líneas rojas los planos de simetría del cristal. De esta forma un conjunto de planos paralelos con determinado índice de *Miller* es un punto especial en el espacio recíproco.¹⁸ El espacio recíproco está definido por vectores traslacionales, los cuales varían dependiendo del tipo de red en el espacio real, y están definidos como:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi(\mathbf{b} \times \mathbf{c})}{\Omega_o} \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi(\mathbf{a} \times \mathbf{b})}{\Omega_o} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi(\mathbf{c} \times \mathbf{a})}{\Omega_o}$$

El volumen de la celda unidad en el espacio real se denota como Ω_o ,¹⁸ y se calcula con un triple producto escalar entre los vectores traslacionales.

$$\Omega_o = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$$

La celda unidad en este espacio es conocida como la primera zona de *Brillouin*, la cual posee una alta simetría y suministra una visión completa de la estructura electrónica.

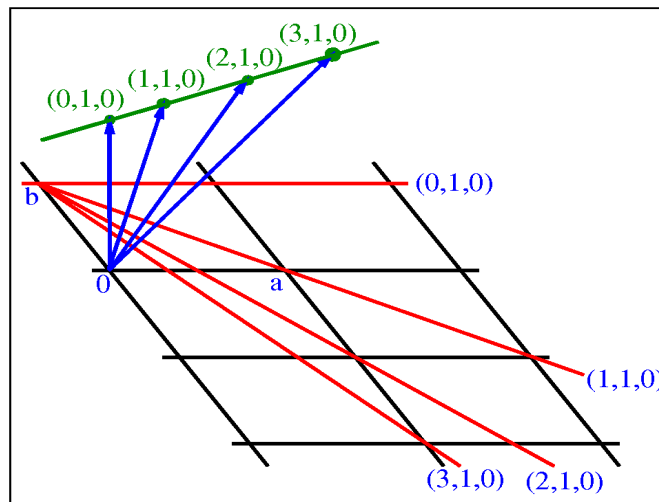


Figura 8. Representación de la obtención del espacio recíproco.

1.5.3 Teorema de Bloch.

La función de onda electrónica para un sólido periódico se puede descomponer como el producto de dos partes, la primera incluye la periodicidad de la celda unidad, mientras que la segunda incluye la forma ondulatoria.²⁰

$$\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_i(\mathbf{r})$$

\mathbf{k} es cualquier punto en el espacio recíproco, $f_i(\mathbf{r})$ es la parte periódica de la función ψ_i y se puede representar exactamente en términos de ondas planas como una serie de Fourier.¹⁸

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_g c_{i,g} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}$$

De esta manera la función de onda electrónica toma la siguiente forma

$$\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}}$$

Solamente para los puntos \mathbf{k} determinados por las condiciones límite, nombradas anteriormente, existen estados electrónicos permitidos. Este método permite crear potenciales electrónicos para calcular los diferentes estados de energía de un conjunto especial de puntos \mathbf{k} en la zona de Brillouin, y de esta forma obtener el diagrama de bandas de energía electrónica.¹⁸

La introducción de una energía de corte (*ecut*) permite truncar la expansión de las ondas planas, considerando las ondas con menor energía cinética que el *ecut*.¹⁸

1.6 EXCITACIÓN ÓPTICA.

La excitación óptica se produce cuando un electrón de la última banda de valencia absorbe un fotón, y a su vez este electrón es promovido a la banda de conducción de menor energía, dando como resultado la creación de un hueco en la banda de valencia.²² A éste fenómeno se le conoce como el par hueco-electrón.

La conservación del momento para este fenómeno se puede expresar como $\hbar \vec{k}' = \hbar \vec{k} + \hbar \vec{q}$,¹⁷ donde \vec{k} y \vec{k}' son los vectores correspondientes a los estados iniciales y finales de la transición electrónica, respectivamente. Se le llama transición directa o vertical²² cuando los dos vectores \mathbf{k} son iguales, $\vec{k}' = \vec{k}$, y la transición ocurre entre las bandas frontera.

Si el sistema está expuesto a cualquier tipo de excitaciones, se tiene que $\vec{q} = \vec{k}_p$, donde \vec{k}_p es el vector de la pseudo-partícula presente, y por tanto la conservación del momento se convierte en $\hbar \vec{k}' = \hbar \vec{k} + \hbar \vec{k}_p$, con valores no nulos de la probabilidad de absorción con $\vec{k} \neq \vec{k}'$.²² Este tipo de transición es indirecta, ya que sucede entre dos puntos k y las bandas frontera.

1.7 OLIGÓMEROS

Nuestro estudio se centró en un sistema π -conjugado tipo *PPV*. Para validar nuestros resultados se calculó la estructura de bandas del *PPV* y se comparó con los resultados obtenidos anteriormente por otros investigadores.⁷

El *PPV* posee un sistema cristalino monoclinico, y una celda unidad primitiva, representada por los siguientes parámetros de celda (*Figura 9*): $\mathbf{a} = 8.070 \text{ \AA}$;

$\mathbf{b} = 6.050 \text{ \AA}$; $\mathbf{c} = 6.531 \text{ \AA}$ y $\alpha = 123^\circ$, con un grupo espacial $P2_1/n$,⁵ caracterizado por poseer un punto de inversión, un plano de deslizamiento tipo n y un eje *helicoidal* 2_1 . La celda unidad está compuesta de 28 átomos (16 carbonos y 12 hidrógenos), distribuidos en un monómero en la parte central de la celda y dos mitades del monómero ubicadas a cada lado de la celda.

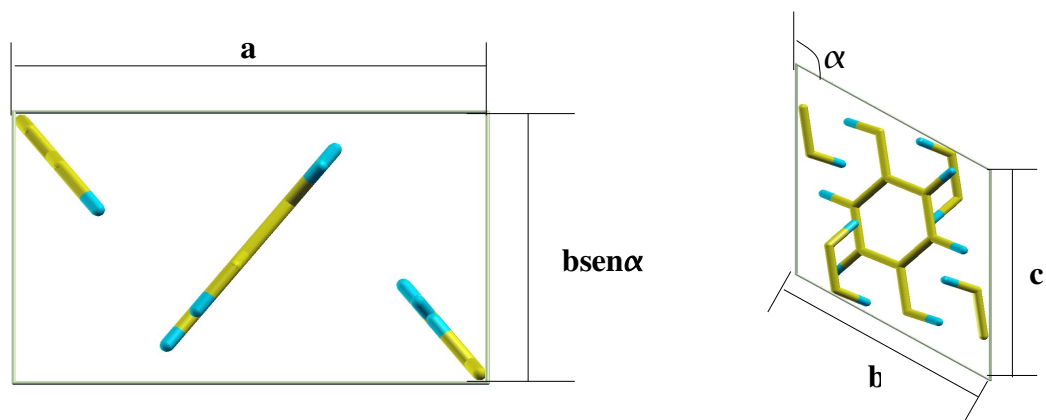


Figura 9. Celda unidad del cristal de PPV.

Con miras a desarrollar, en lo posible, una herramienta predictiva, decidimos estudiar la estructura de bandas de una cadena polimérica de la *PPV* aislada. El objetivo era observar el efecto de las interacciones débiles tipo *Van der Waals* sobre las estructura de bandas del polímero. En este estudio se utilizaron las operaciones de simetría del monómero, las cuales son un plano de *reflexión*, un eje de *rotación* de orden 2, un punto de *inversión* y la identidad (*Figura 10*).

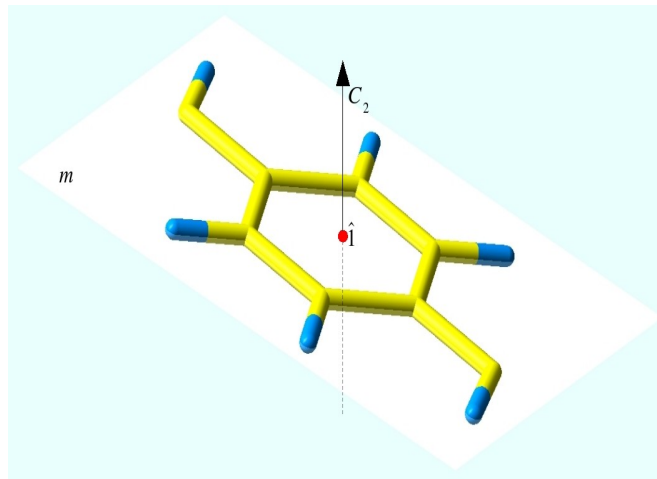


Figura 10. Operaciones de simetría de la monómero del PPV.

El sistema de mayor importancia para este trabajo es el *PPV-OH*, con el cual se evalúa la inclusión del grupo sustituyente *alcoxilo* a la matriz *PPV*. Este compuesto fue sintetizado y cristalizado en presencia de *dimetilsulfóxido* por el grupo de investigación de macromoléculas de la *Universidad Nacional de Colombia (UNAL)*. Los análisis de Rayos X muestran que la *PPV-OH* presenta un sistema cristalino monoclinico, y una celda unidad primitiva, con un grupo espacial $P2_1/n$ (Figura 11), y con parámetros de celda: $\mathbf{a} = 5.3009 \text{ \AA}$; $\mathbf{b} = 24.0823 \text{ \AA}$; $\mathbf{c} = 13.0444 \text{ \AA}$ y $\beta = 90.358^\circ$.

El *CPPV-OH* es un nuevo compuesto con propiedades foto-emisoras en la región amarilla del espectro visible.³ Como mencionábamos anteriormente, se cree que este corrimiento, de la longitud de onda, a la cual emite el polímero, se debe a que los sustituyentes promueven la planaridad del sistema, es decir las interacciones moleculares mantienen el ángulo diedro

cercano a cero. Este estudio parte de la hipótesis que este efecto se debe principalmente a la interacción entre cadenas, y no a los efectos geométricos causados por estas interacciones, ya que en el caso de los sistemas con características estructurales semejantes, se evidencia que el ángulo diedro no desplaza lo suficiente la foto-emisión para salir de la región azul del espectro.^{1, 2} Considerando que el polímero *CPPV-OH* es análogo al *PPV-OH*, ya que posee el mismo cromóforo y el mismo comportamiento foto-emisor en el visible (*Figura 12*),³ consideramos que este estudio teórico nos permite determinar efectivamente cual es el papel que juega el sustituyente en el corrimiento de las señales de emisión.

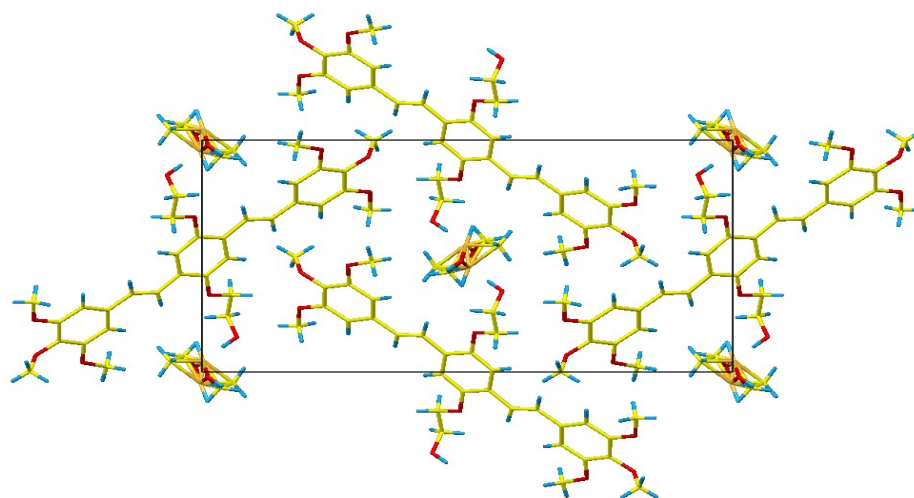


Figura 11. Celda unidad del *PPV-OH*.

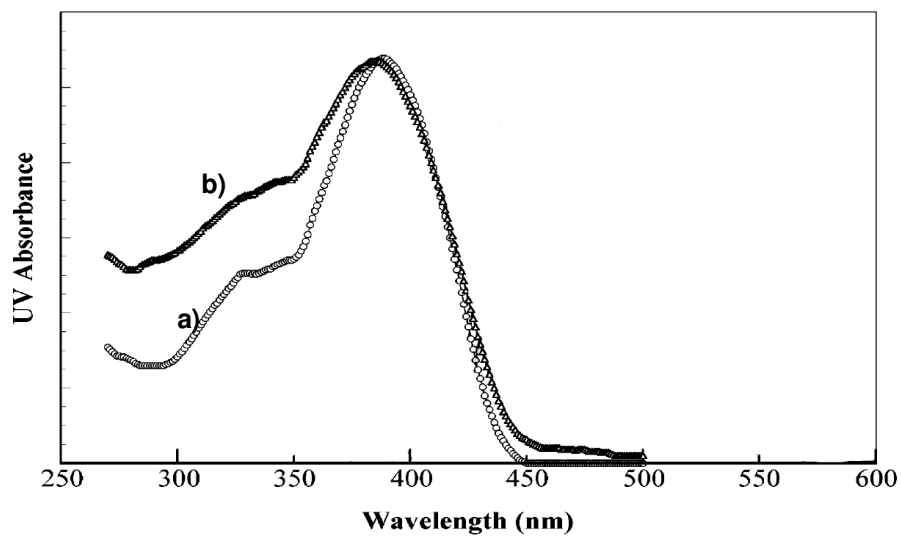


Figura 12. Espectro UV-vis del a) PPV-OH y del b) CPPV-OH, en cloroformo.³

2. METODOLOGÍA

Las simulaciones se llevaron a cabo utilizando el programa *Abinit*.⁶ Inicialmente se construyó el *Hamiltoniano* con base en la estructura del material. Posteriormente se definió las operaciones de simetría con miras a desarrollar los cálculos en el espacio recíproco. Para describir los electrones de los niveles internos de energía se utilizaron los pseudo-potenciales de *Troullier Martins*, ya que estos pseudo-potenciales se comportan bien para átomos que no son altamente electronegativos.²³ Para representar los electrones de la capa de valencia se utilizaron ondas planas.²⁰ La sumatoria de ondas planas se truncó, dependiendo del material, para evitar sobrecalcular energías por encima del valor de convergencia.

2.1 ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA CONDENSADA DE LA PPV.

Se construyó la celda unidad del cristal con ayuda de los datos cristalográficos reportados y su correspondiente grupo espacial.⁷

La construcción del diagrama de bandas electrónicas consta de desplazamientos entre los puntos k pertenecientes a las primera zona de *Brillouin*, y en cada punto de este desplazamiento se calcularon las energías de cada banda. El sistema de bandas del PPV consta de 38 bandas de valencia y 6 bandas de conducción. Para el caso del cristal de *PPV* la ruta para la construcción del diagrama es la misma que utilizó *P. Gomes da*

Costa.⁷

2.2 ESTUDIO DE LA CADENA AISLADA DE LA PPV.

Debido a que no siempre se cuenta con los datos cristalográficos de los polímeros decidimos investigar la estructura de bandas para una sola cadena del PPV.

Para el análisis con una cadena polimerizada aislada del *PPV*, se determinó la convergencia de la magnitud de los vectores traslacionales que no son paralelos a la dirección de polimerización de la cadena, para obtener un sistema netamente aislado en estas direcciones.

Los puntos *k* empleados para la construcción del diagrama de bandas fueron seleccionados a partir de la zona de *Brillouin*, la cual fue previamente construida con los datos de la celda unidad obtenidos de la optimización de los vectores traslacionales.

2.3 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTRÓNICO DE LA ESTRUCTURA CONDENSADA DEL *PPV-OH*.

La estructura condensada de este oligómero se usó para obtener el diagrama de bandas electrónicas de una forma semejante al caso de la *PPV* condensada. Para este caso se emplearon los pseudo-potenciales de *Hartwigsen-Goedecker-Hutter* para los átomos de oxígeno y azufre, ya que estos pseudo-potenciales presentan un buen comportamiento en sistemas moleculares que contienen heteroátomos.²⁴ Mientras que para los átomos de carbono e hidrógeno, fueron utilizados nuevamente, como en el caso de la

PPV, los pseudo-potenciales de *Troullier Martins*.²³

De igual forma, se empleo la misma metodología que con la *PPV* para elegir el camino más apropiado de puntos *k* en la construcción de *zona de Brillouin* y el diagrama de bandas de energía electrónica.

2.4 CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE BANDAS DE LA ESTRUCTURA CONDENSADA DEL *PPV-OH* SIN *DMSO* ADSORBIDO.

Se tomó la celda unidad del apartado anterior, y se eliminaron las moléculas de *DMSO* en la celda, de tal forma que se conserva la distribución espacial del compuesto de interés. Los vectores de onda requeridos para la construcción del diagrama de bandas, fueron los mismos que se emplearon en el sistema que contiene el solvente (*DMSO*).

2.5 CONSTRUCCIÓN DE MAPAS DE CONTORNO.

Con los archivos de densidad electrónica obtenidos para todos los sistemas se construyeron mapas de contorno de la distribución de la densidad electrónica. Estos mapas se generan utilizando la herramienta *cut3d* incluida en el programa *Abinit*. Para la construcción de los mapas, se seleccionaron los puntos *k* o vectores de onda mas representativos de cada sistema.

3. RESULTADOS

Con el objetivo de evaluar el desempeño del programa utilizado (*Abinit*), se estudio el comportamiento electrónico del *PPV*, y se comparó con los datos reportados en la literatura.⁷ La estructura de bandas, de la *PPV*, obtenida con el programa *Abinit* es cualitativamente igual a la obtenida previamente por los investigadores.

3. 1. Análisis de la *PPV* condensada.

Para analizar la *PPV* condensada, se usó su estructura cristalina, con valores de celda $\mathbf{a} = 8.070 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 6.050 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 6.531 \text{ \AA}$ y $\alpha = 123^\circ$, y grupo espacial $P2_1/n$.⁷ El sistema se simuló con un *ecut* de 40 *Hartree*. Este valor se obtuvo después de hacer un análisis de convergencia de la energía del sistema con respecto al valor de *ecut*. Con los anteriores parámetros (valores de celda unidad, grupo espacial y *ecut*) se obtuvo el potencial periódico para la *PPV* condensada, con el cual se construyó la *zona de Brillouin* (*Figura 13*). Basado en esta zona se calculó la energía de bandas electrónicas (*Figura 14*), donde se utilizó el mismo desplazamiento sobre los puntos \mathbf{k} reportados por *P. Gomes da Costa, R. G. Dandrea y E. M. Conwell*.⁷

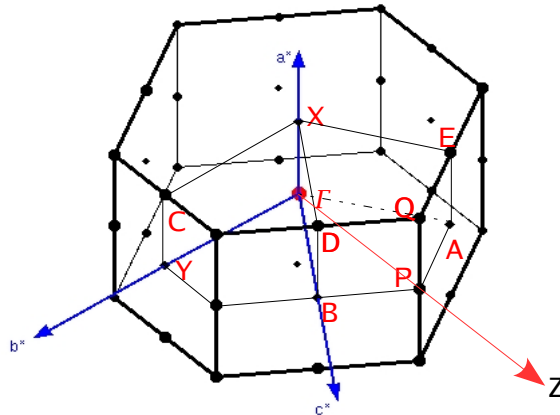


Figura 13. Zona de Brillouin del sistema condensado de la PPV.

Para los cálculos de bandas electrónicas se implementaron las 38 bandas de valencia del sistema cristalino y 6 bandas de conducción adicionales. La diferencia mínima de energía entre la última banda de valencia (banda de color rojo) y la primera banda de conducción (banda de color azul) se conoce con el nombre de *band-gap*, y es de 1.33 eV. Este valor se halla entre los vectores de onda **D** y **B** (Figura 14), siendo este valor muy cercano al reportado por *P. Gomes da Costa* (1.19 eV).⁷

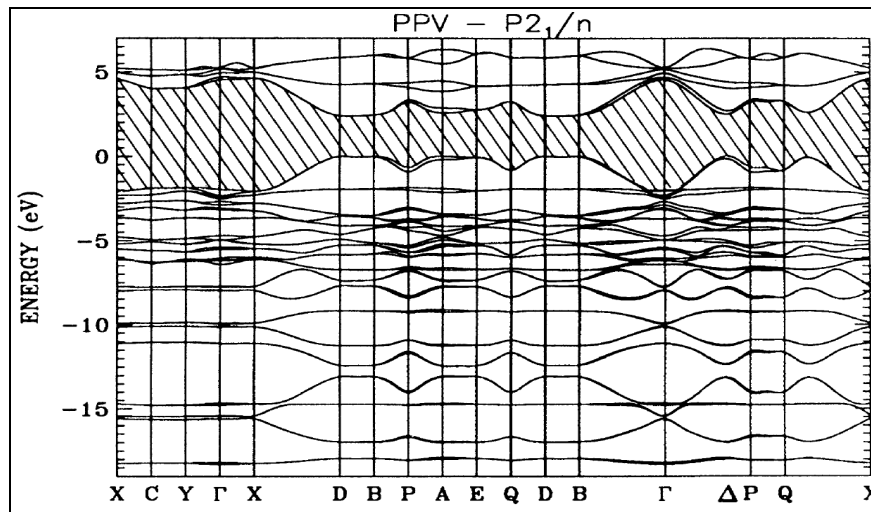
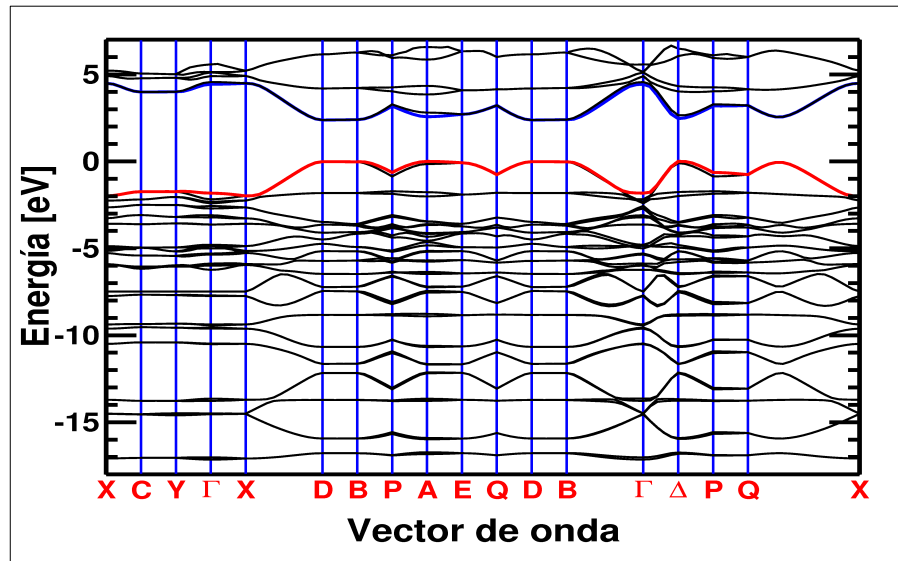


Figura 14. Comparación de los diagramas de bandas electrónicas del PPV a) obtenidas en éste trabajo con b) las obtenidas por Gomes da Costa, Dandrea y Conwell.⁷

La corrección óptica fue realizada a la estructura de bandas electrónicas, la cual consiste en: (i) ajustar la última banda de valencia con el cero de la escala de energía, y (ii) desplazar hacia arriba las bandas de conducción la cantidad restante para el valor E_{gap} experimental. El valor E_{gap} pasa de 1.33 eV a 2.4 eV para este sistema.

El comportamiento de las bandas electrónicas es semejante para los dos

casos, y el valor del E_{gap} es muy cercano. Ésto indica el buen comportamiento del programa para el análisis electrónico de este tipo de sistemas poliméricos.

3.2 ANÁLISIS DE LA PPV AISLADA.

El aislamiento de las cadenas polimerizadas se consiguió con los valores de celda $a = 21.175 \text{ \AA}$, $b = 28.245 \text{ \AA}$ y $c = 6,531 \text{ \AA}$, donde los ángulos entre los ejes traslacionales son de 90° . Para realizar estos cálculos se utilizaron las operaciones de simetría del monómero, las cuales son un plano de reflexión, un eje de rotación de orden dos, un punto de inversión y la identidad, dando como resultado el grupo espacial $P2/m$ y a una celda monoclinica. El valor del $ecut$ óptimo para este sistema es de 30 *Hartree*. Con estas variables optimizadas se construyó la zona de Brillouin (Figura 15) para este sistema π conjugado.

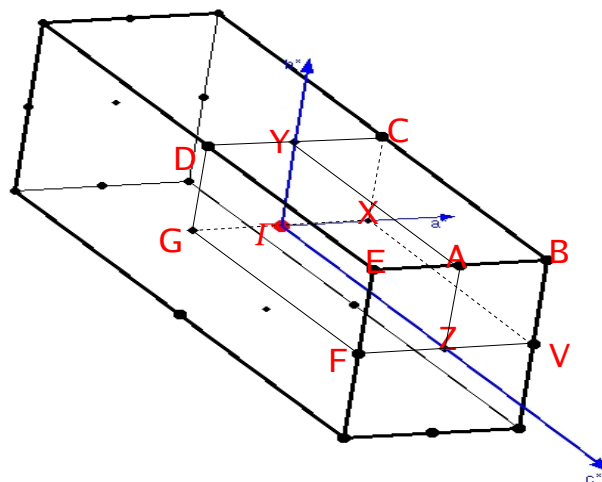


Figura 15. Zona de Brillouin del sistema aislado.

Este sistema está constituido por 19 bandas de valencia, donde la última se puede apreciar en la figura 22 con color rojo, y se simuló con 6 bandas de conducción, siendo de color azul la primera banda en la diagrama (Figura 16).

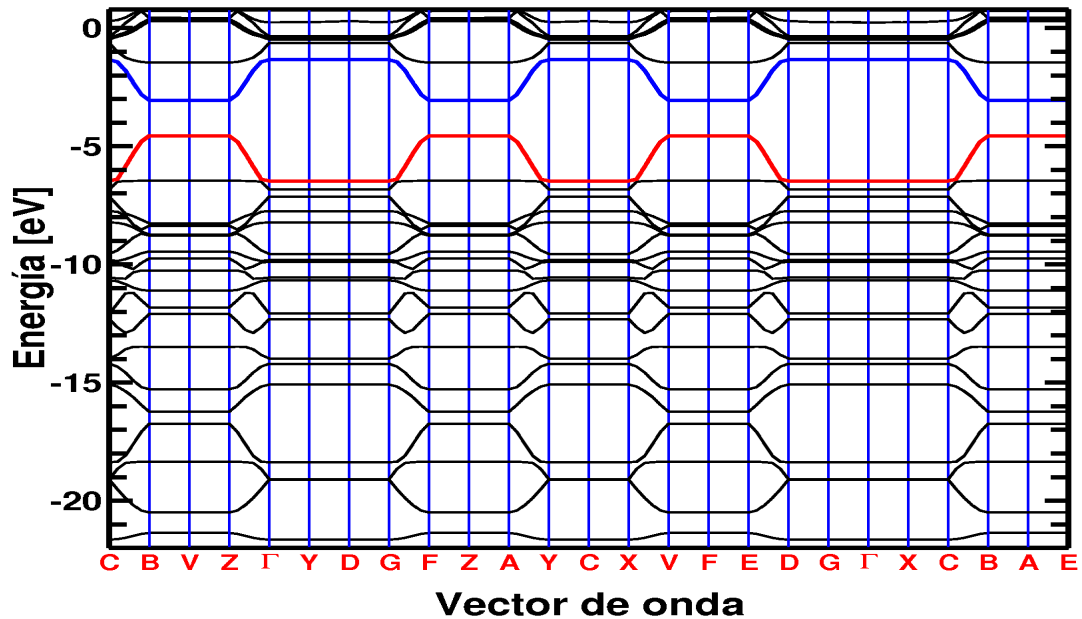


Figura 16. Diagrama de bandas electrónicas de la PPV aislada.

Las bandas poseen mayor simetría al eliminar las interacciones entre las cadenas. Los vectores de onda, o puntos k , pertenecientes a la cara perpendicular al eje c^* de la zona de Brillouin (vectores de onda **A**, **B**, **E**, **F**, **V** y **Z**), presentan menor diferencia de energía entre la última banda de valencia y la primera de conducción, debido a la única interacción presente en el sistema aislado (Figura 17). Esta es la dirección de polimerización de los monómeros, donde el valor del *band-gap* para estos puntos es de 1.50 eV, el cual es mayor, pero no muy lejano, al calculado para el sistema

condensado ($\delta=0.17$ eV). Al realizar la corrección óptica se tiene un valor de 2.57 eV. Este resultado sugiere que es posible determinar la estructura de bandas del sistema cristalino de estos polímeros a partir de una sola cadena del material.. Este resultado es muy útil porque nos permite hacer múltiples variaciones en las cadenas laterales del polímero y determinar *a priori* su comportamiento espectroscópico sin desarrollar la síntesis previamente.

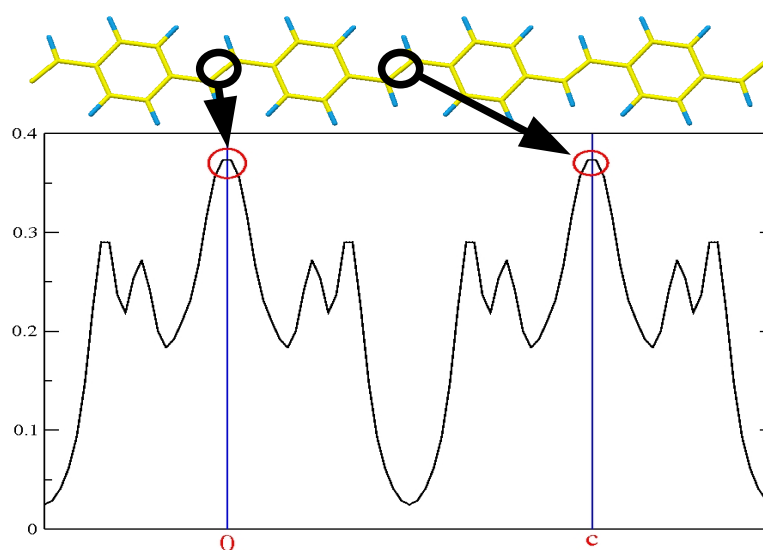


Figura 17. En el eje *x* se observa el cristal sobre la dirección *z*, y en el eje *y* la densidad se distribución electrónica.

3.3 ANÁLISIS DEL *PPV-OH*.

Los cristales del oligómero *PPV-OH* se obtuvieron experimentalmente en presencia de *DMSO* y los cristales de este material se analizaron por rayos X.³ Debido al tamaño de la celda unitaria de este material, la convergencia del ecut se hizo con base en el número de ondas planas necesarias para representar adecuadamente los electrones de valencia del sistema. En este

se mantuvo el valor del ϵ_{cut} en 10 *Hartrees*. La zona de Brillouin aparece en la *Figura 18*. De todos los k puntos utilizados para llevar a cabo las simulaciones, se seleccionaron aquellos mas representativos para la construcción del diagrama de bandas electrónicas.

El sistema posee 278 bandas de valencia, donde la última esta resaltada con color rojo en la *Figura 19*, y se adicionaron 25 bandas de conducción para la simulación, siendo la primera de estas bandas la de color azul en la misma

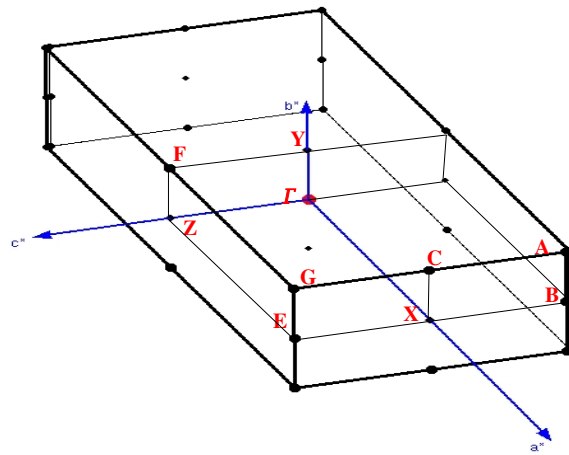


figura. **Figura 18.** Zona de Brillouin para el sistema del PPV-OH con y sin DMSO.

El diagrama de bandas electrónicas no presenta alta simetría, en comparación a la *PPV* (condensada y aislada), debido al aumento de interacciones en el sistema (tanto en fuerza, como en cantidad), pasando de fuerzas débiles (*Van der Waals*) a puentes de hidrógeno. Estas interacciones moleculares ocurren entre sistemas π -conjugados, al igual que entre interacciones *DMSO-DMSO* y *DMSO-oligómero* (*Figura 20*).

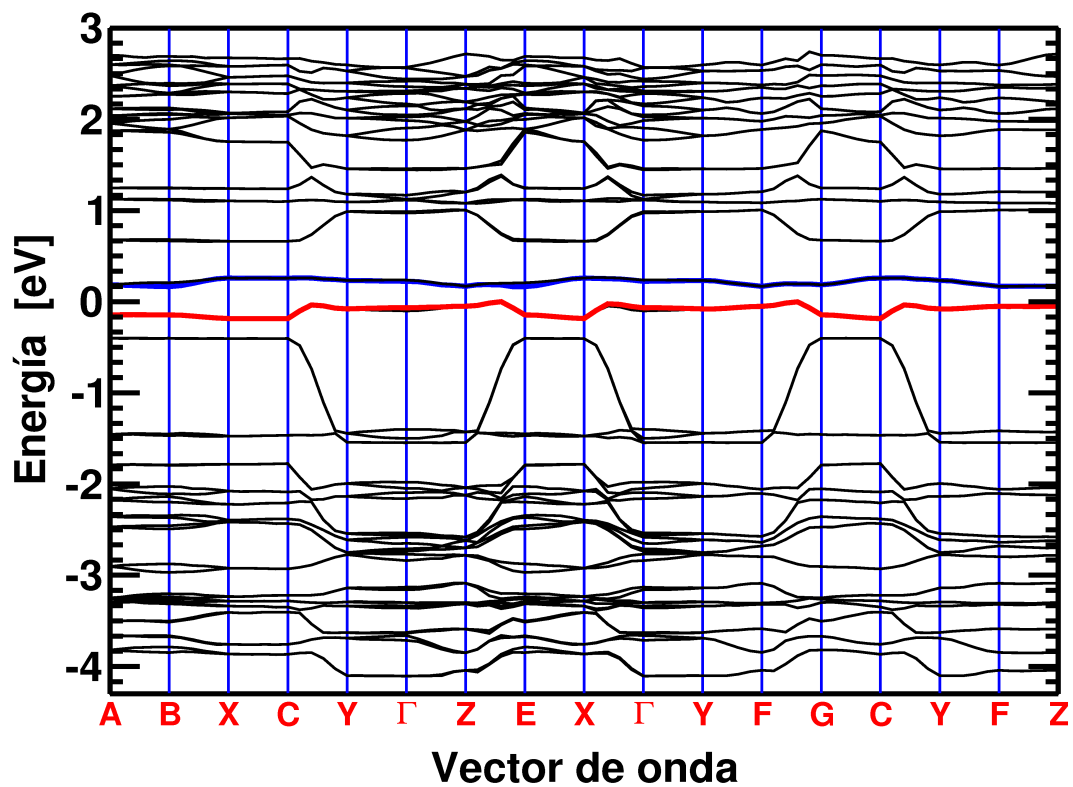


Figura 19. Diagrama de bandas electrónicas del PPV-OH.

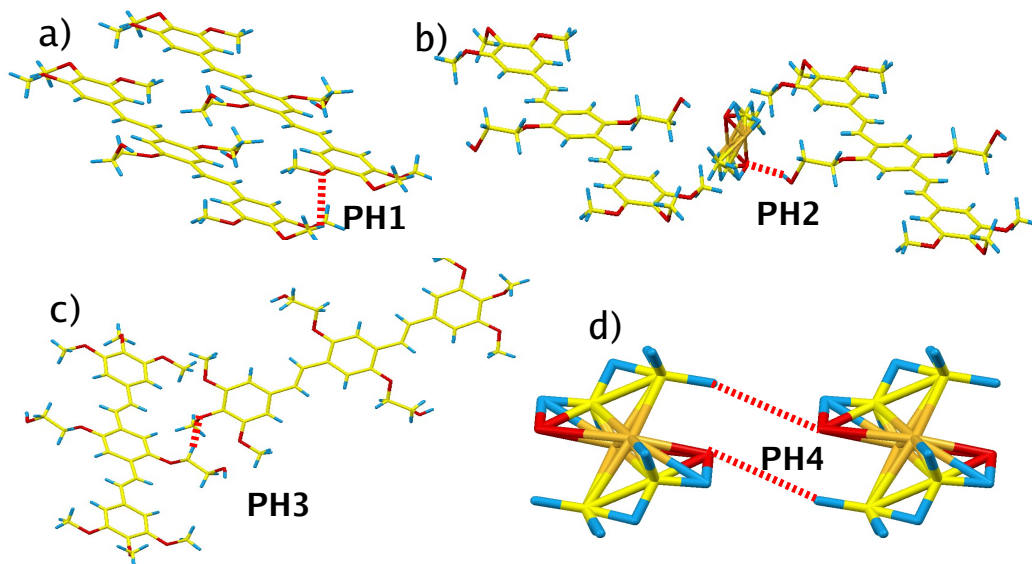


Figura 20. Interacciones dentro del cristal, a) y c) son entre cadenas (PH1 y PH3), b) solvente-cadena (PH2) y d) solvente-solvente (PH4).

El valor E_{gap} para el sistema cristalino, calculado de forma indirecta, es de 0,17 eV. El E_{gap} se encuentra entre los planos Ω y E . E es un punto especial de la zona de Brillouin, mientras que Ω es un vector en la dirección ZE (Figura 16). Este comportamiento también se ve en las direcciones YC , IX y FG , haciendo referencia al paso de un punto especial k , que pertenece al plano CXE , hacia un punto especial contenido en el plano YIZ (Figura 21).

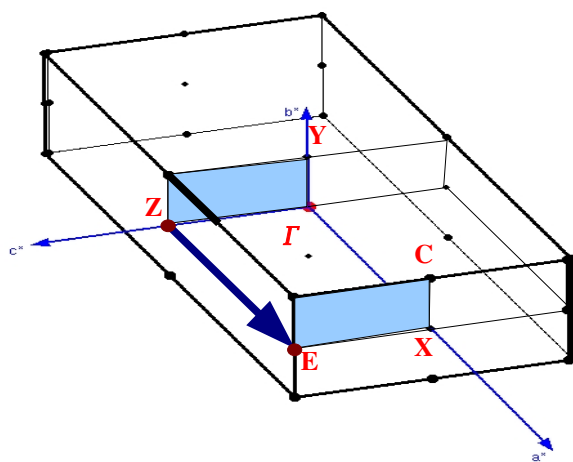


Figura 21. Planos CXE y YIZ de la zona de Brillouin.

En el plano Ω se observa la interacción entre un gran número de oligómeros conjugados, al igual que la interacción de molécula de DMSO con varios sistemas poliméricos (Figura 22). Debido a estas interacciones en la última banda de valencia, se presenta un incremento de energía en el punto Ω , lo cual se aprecia en forma de hombro en la dirección ZE (Figura 23). A pesar de este hombro, el comportamiento de estas bandas es cuasi lineal en comparación con las bandas internas del sistema.

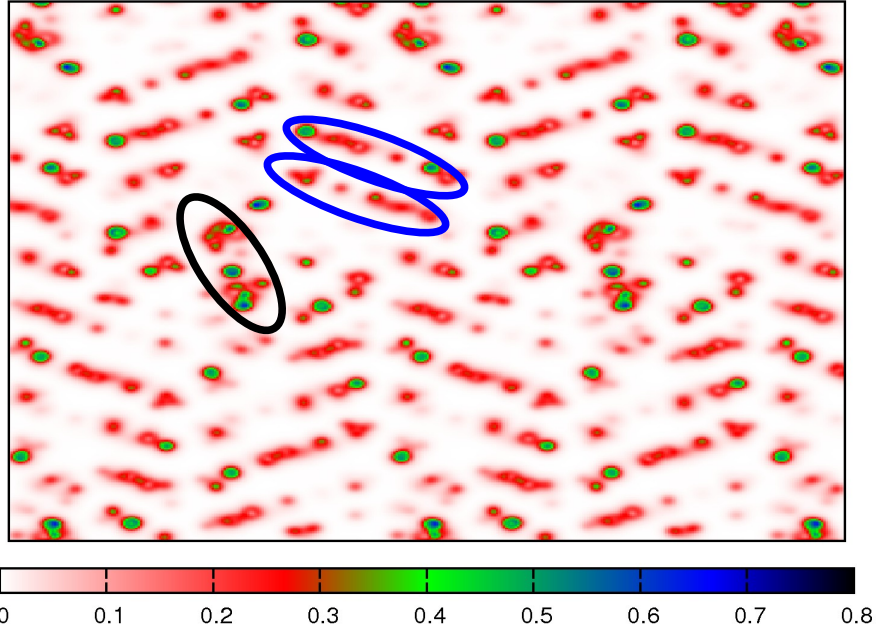


Figura 22. Mapa de contorno del plano Ω . En círculos azules se representan las cadenas y en negro el DMSO.

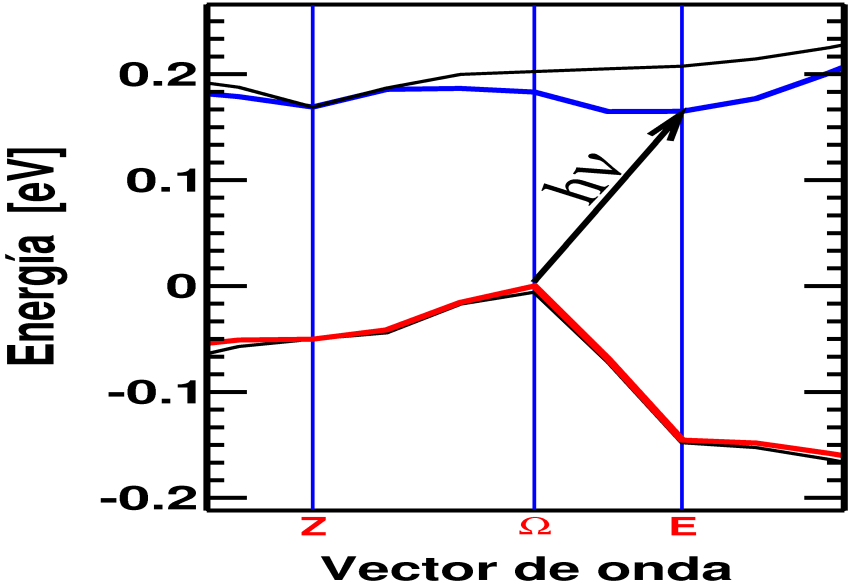


Figura 23. Dirección del vector momento de la transición indirecta.

Se puede apreciar de la estructura de bandas electrónicas, que hay un comportamiento cuasi simétrico de las bandas de valencia 275 y 276 respecto a las bandas de conducción 281 y 282 (Figura 24). En las direcciones **ABXC**, **EX** y **GC** hay un acercamiento de las bandas de valencia y de conducción. Estos resultados sugieren que es energéticamente favorable la transición electrónica en la dirección de este vector de simetría. Al construir los planos correspondientes a los puntos k de estas direcciones, se observa el acoplamiento entre cromóforos y *DMSO* (Figura 25 y 26).

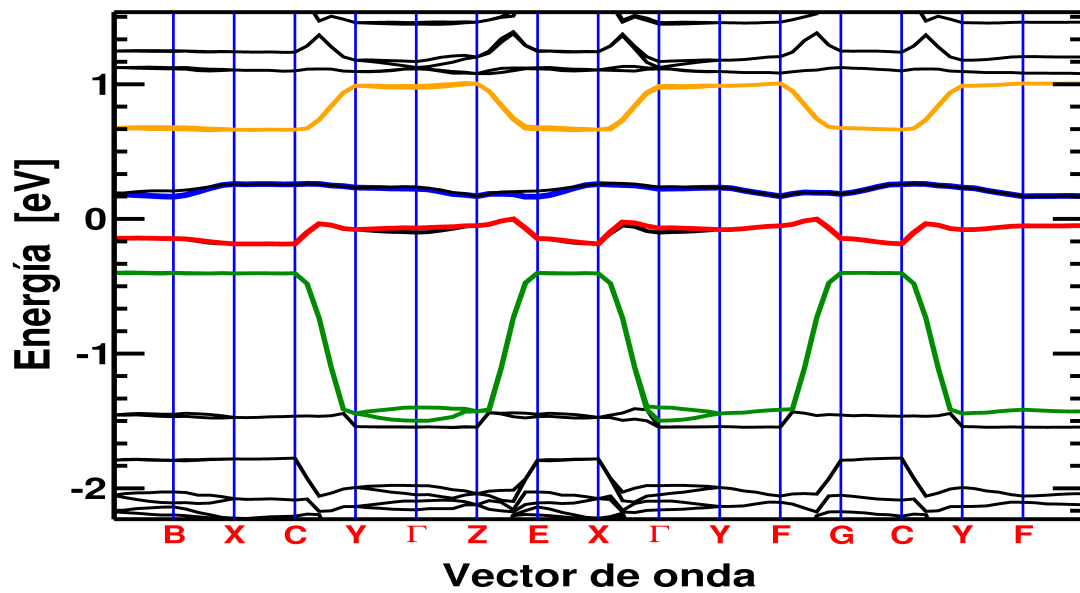


Figura 24. Comportamiento oblicuo de las bandas internas de valencia (en verde) con respecto a las de conducción (en amarillo).

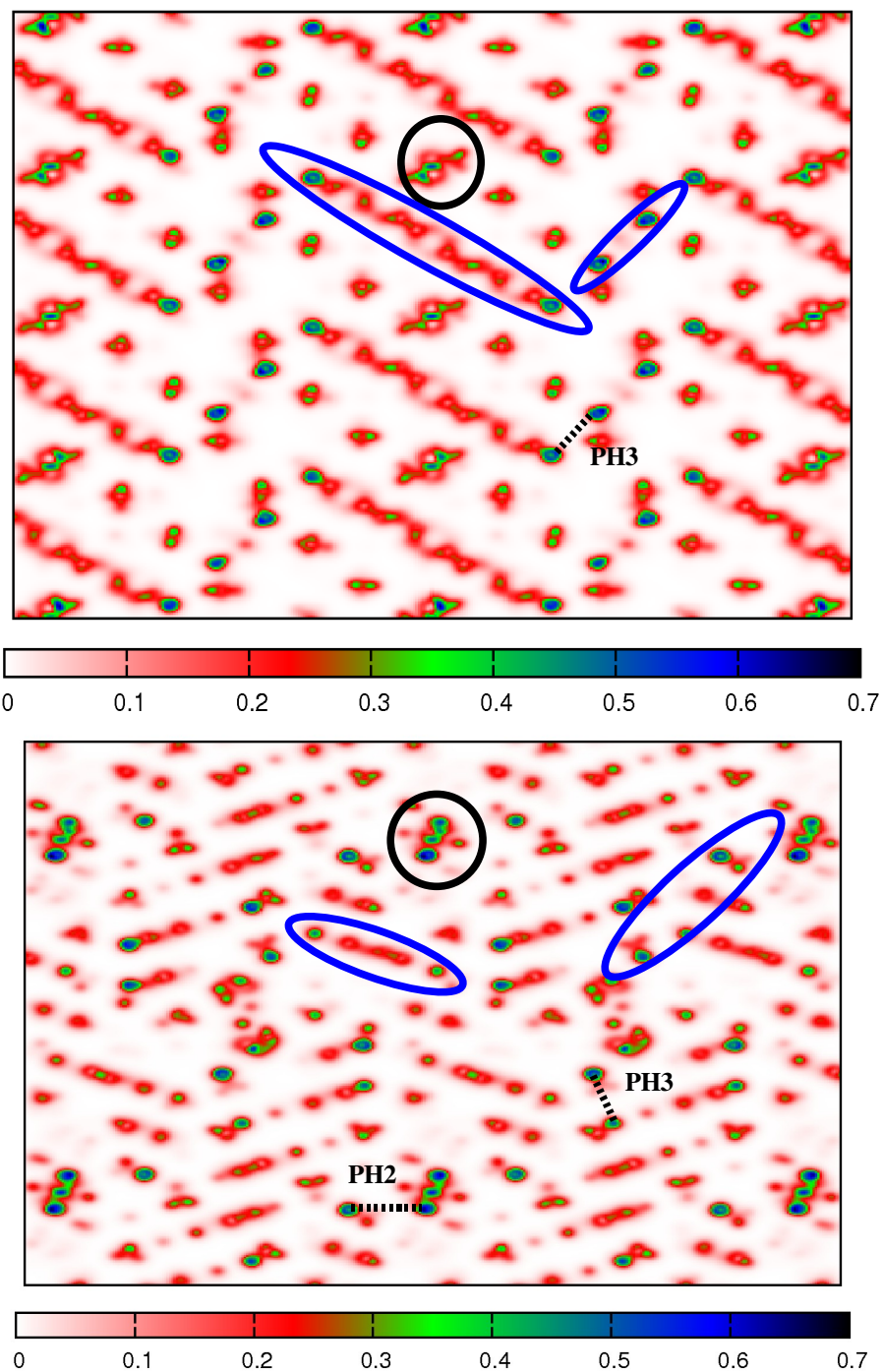


Figura 25. En la parte superior el plano X y en la inferior el Plano E. El DMSO en círculos negro y los cromóforos en círculos negro.

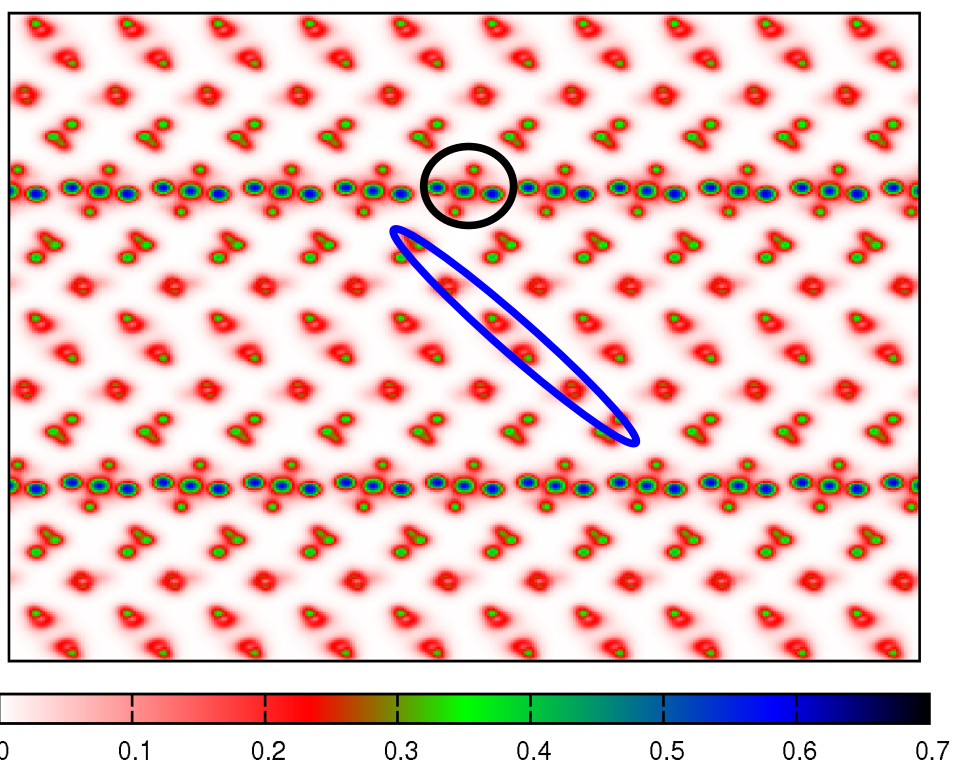
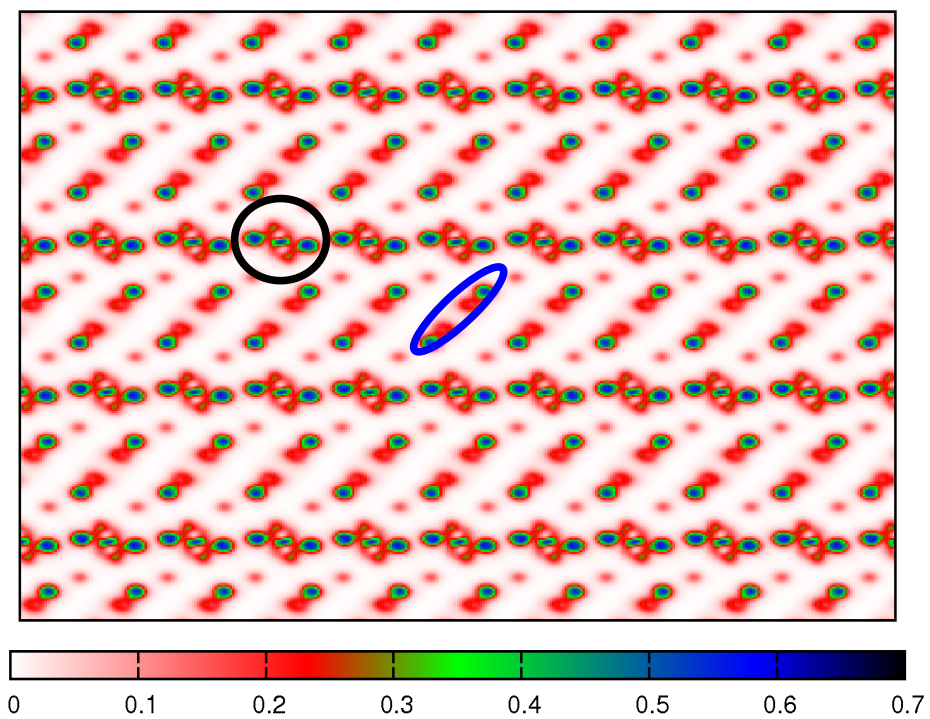


Figura 26. En la parte superior el plano Y y en la inferior el Plano Z. El DMSO en círculos negro y los cromóforos en círculos negros.

Es posible que este acercamiento entre bandas se deba, como se puede observar en ambas figuras, a las interacción puente de hidrógeno PH2. La semi-linealidad de las bandas frontera podría ser causada por las interacciones PH1 y PH3, ya que al evaluar los planos restantes, se encontró primordialmente el acoplamiento de tipo PH4 (*Figura 26*).

El degeneramiento de las bandas frontera es una medida de las fuerza de acoplamiento entre las cadenas de polímero presentes en el cristal.⁷ Este valor se halla de la diferencia de energía entre las bandas 277-278 y 279-280, que corresponden al *Band-Width* de valencia y conducción, respectivamente (*Figura 27*).

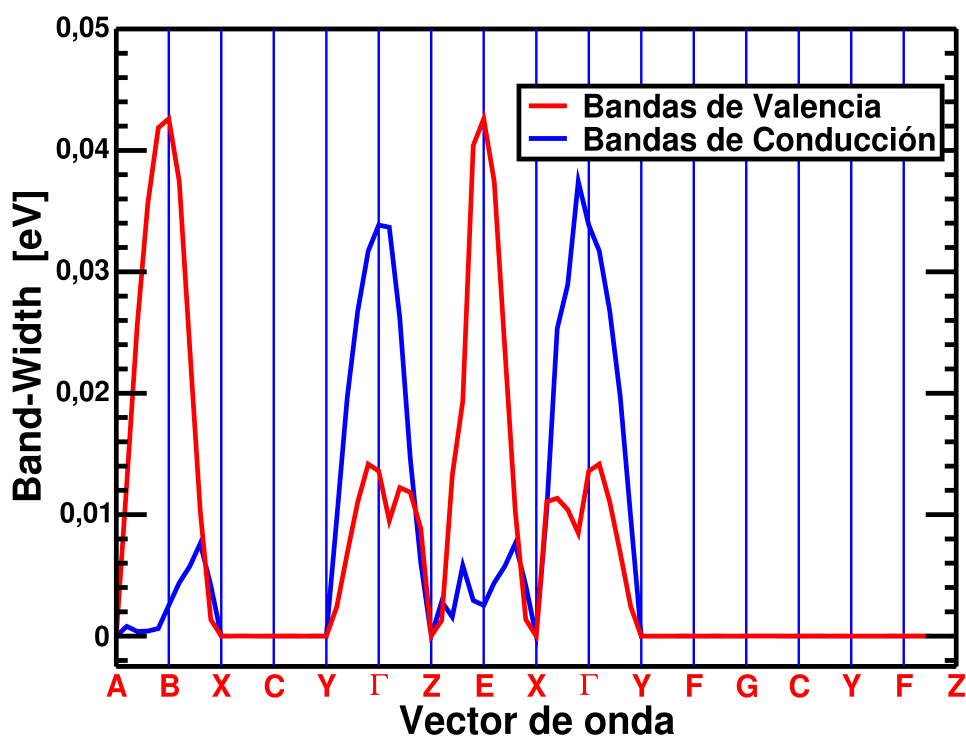


Figura 27. *Band-Width* para el PPV-OH con DMSO adsorbido.

El valor máximo del *Band-Width* se observa en los puntos **B** y **E** de las bandas de conducción, con un valor de 0.043 eV para ambos vectores. El valor de las banda valencia es de 0.0025 eV. El promedio de estos valores, que refleja la fortaleza del acoplamiento entre las cadenas del polímero, es de 0.023 eV. Este valor es un orden de magnitud menor que el obtenido para el *PPV* (0.24 eV) Este resultado sugiere que existe una una mayor fuerza de atracción entre las cadenas del *PPV-OH* y las moléculas de *DMSO* dispersas en la estructura cristalina del material. Nosotros creemos que la formación de puentes de hidrógeno es responsable del desdoblamiento de las bandas. Con miras a validar esta hipótesis decidimos eliminar el *DMSO* del cristal y recalculamos la estructura de bandas del polímero. Estos resultados se presentan a continuación.

3.4 ANÁLISIS DEL *PPV-OH* SIN *DMSO*.

A pesar de la eliminación del *DMSO* de la estructura cristalina, los parámetros de celda y el grupo espacial de esta nueva estructura son los mismos *que en el caso anterior*. Este sistema conserva la misma distribución espacial de las cadenas (*Figura 28*). Esto da como resultado la misma *zona de Brillouin*, razón por la cual se usaron los mismos puntos y direcciones en la construcción del diagrama de bandas electrónicas (*Figura 18*).

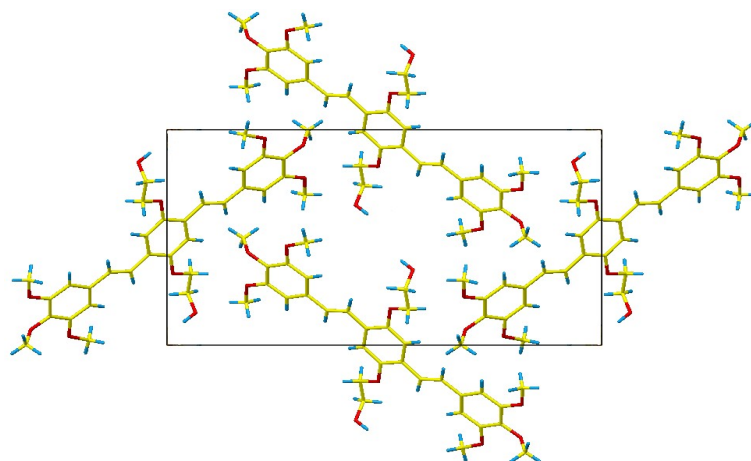


Figura 28. Celda unidad del PPV-OH sin DMSO.

En este caso se aprecia un comportamiento lineal de las bandas frontera en comparación con el caso anterior. El E_{gap} pasa de 0.17 eV a 1.70 eV para la transición en la dirección ΩE . Sin embargo para este caso se encontró una transición de menor energía en el vector Γ , la cual conserva la direccionalidad del punto k, y cuyo E_{gap} es 1.64 eV. Esto indica que la señal de adsorción presenta necesariamente un corrimiento hacia el azul con respecto a la señal del PPV-OH con DMSO. Posiblemente esto se deba a las interacciones intermoleculares entre los sustituyentes laterales de las cadenas, y no a las interacciones intramoleculares como sugieren Sierra y Lahti.³ La eliminación del DMSO no solo afecta la estructura de bandas, sino el desdoblamiento de las bandas de frontera. Este cambio se aprecia en las Figuras 29 y 30.

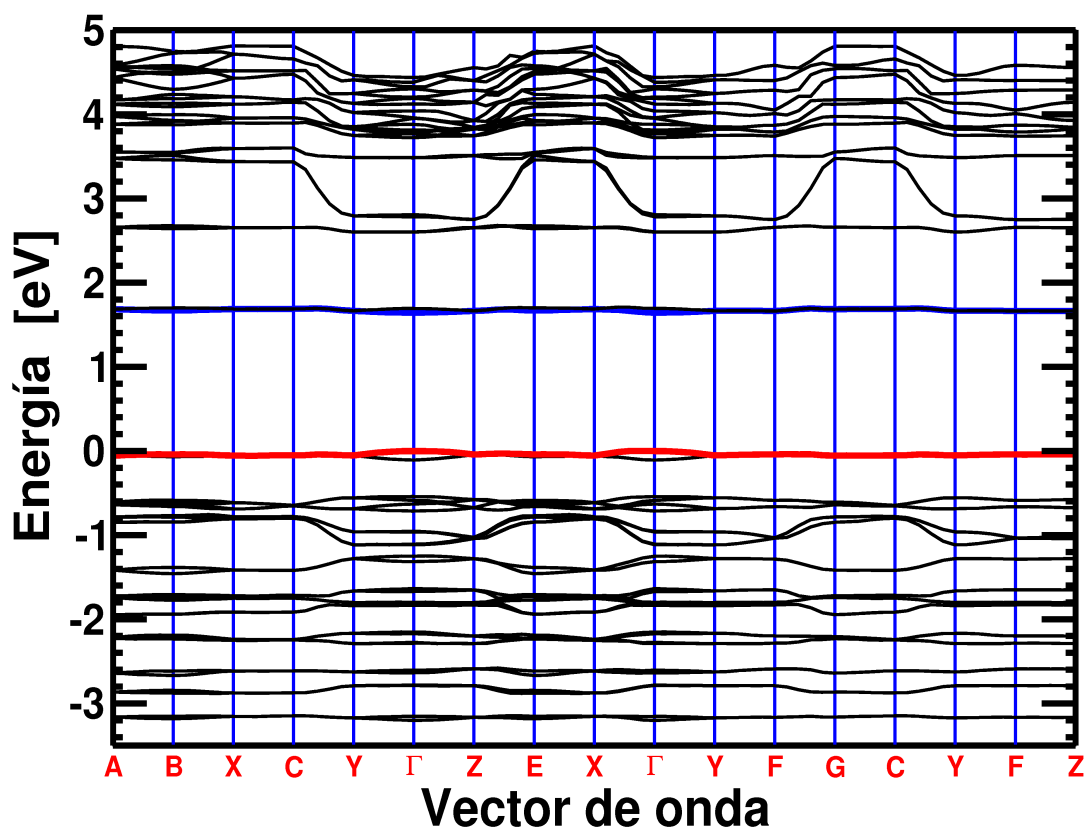


Figura 29. Diagrama de bandas electrónicas para el PPV-OH sin DMSO.

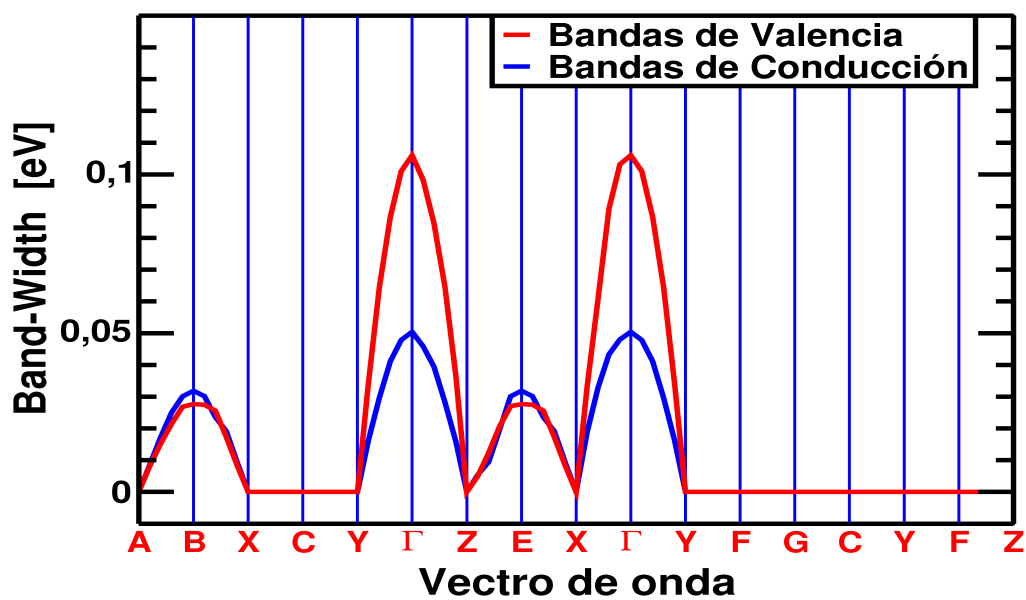


Figura 30. Band-Width para el PPV-OH sin DMSO adsorbido.

El máximo valor del *Band-Width* se encontró en las bandas de valencia hacia el punto *I* (*Figura 30*), el cual es de 0.106 eV, mientras que las bandas de conducción es de 0.050 eV. El promedio entre los valores de las bandas de conducción y de valencia para este punto es de 0.078 eV, el cual, comparado con el *PPV-OH - DMSO*, es de mayor energía. Esta observación refuerza la hipótesis de que es la interacción entre las cadenas laterales, y no la planaridad del polímero, lo que promueve el corrimiento hacia el rojo del espectro de absorción.

3.5 CORRECCIÓN ÓPTICA.

La corrección óptica se hizo con el propósito de comparar los resultados obtenidos con los valores experimentales. Esta corrección consiste en ajustar el diagrama de bandas hasta obtener el valor E_{gap} experimental. Lo ideal sería hacerlo con un espectro de absorción óptica para sólidos del *PPV-OH* con *DMSO*, pero debido al inconvenientes de tipo experimental, no es posible tener dichos valores. Por esta razón, se realizó la corrección respecto a los datos obtenidos de un espectro de absorción del *PPV-OH* en solución de cloroformo (*Figura 31*).³

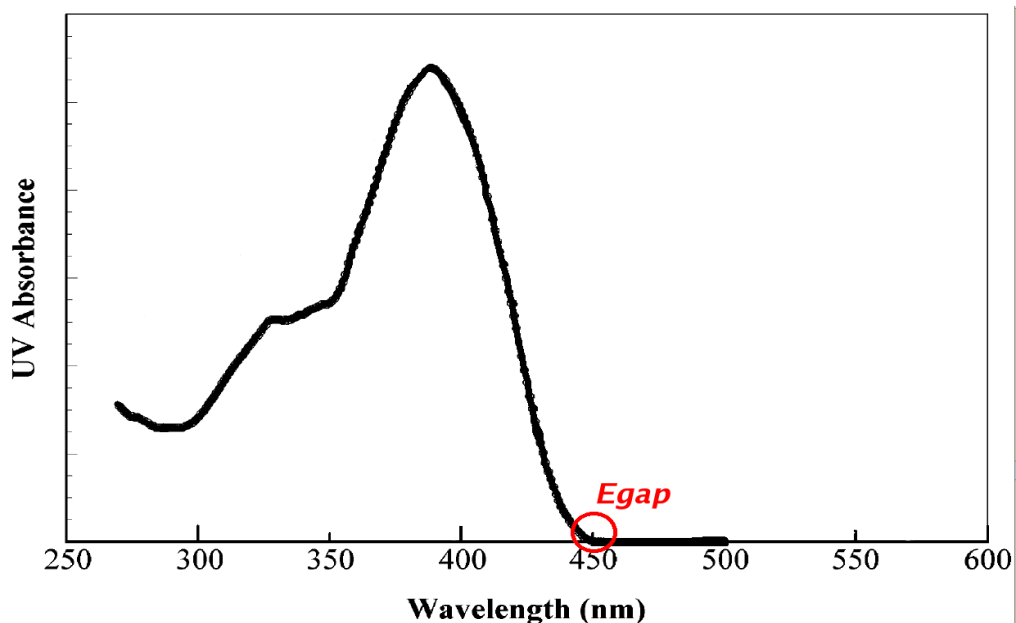


Figura 31. Espectro de absorción del PPV-OH en solución de cloroformo.³

El E_{gap} de los datos experimentales corresponde a una longitud de onda de 450 nm, la cual es equivalente a una energía de 3.22 eV. Para realizar la corrección, primero se ajusta la polaridad de las bandas, para lo cual, las bandas son desplazadas hasta que el máximo valor de energía de la última banda de valencia coincide con el cero de la escala de energía. Seguidamente, se desplazan las bandas de conducción, hasta que la primera de ellas tenga un valor mínimo de energía de 3.22 eV (Figura 29).

Transición	E sin corrección [eV]	E con corrección [eV]	λ [nm]
1	0,57	3,63	342
2	0,76	3,82	325
3	1,05	4,11	302

Tabla 1. Valor de las posibles transiciones del PPV-OH.

Las transiciones mostradas en la *Tabla 1*, presentan mayor energía que las evidenciadas en el espectro de absorción (*Figuras 32 y 33*). Sin embargo, se trata de un sistema diferente, ya que en nuestro sistema simulado, se incluía en los cálculos la presencia de *DMSO*, el cual altera de forma muy considerable el comportamiento de las bandas electrónicas. La forma ideal de comparar estos resultados, es con un espectro de absorción óptica para sólidos del sistema *PPV-OH* con *DMSO* adsorbido.

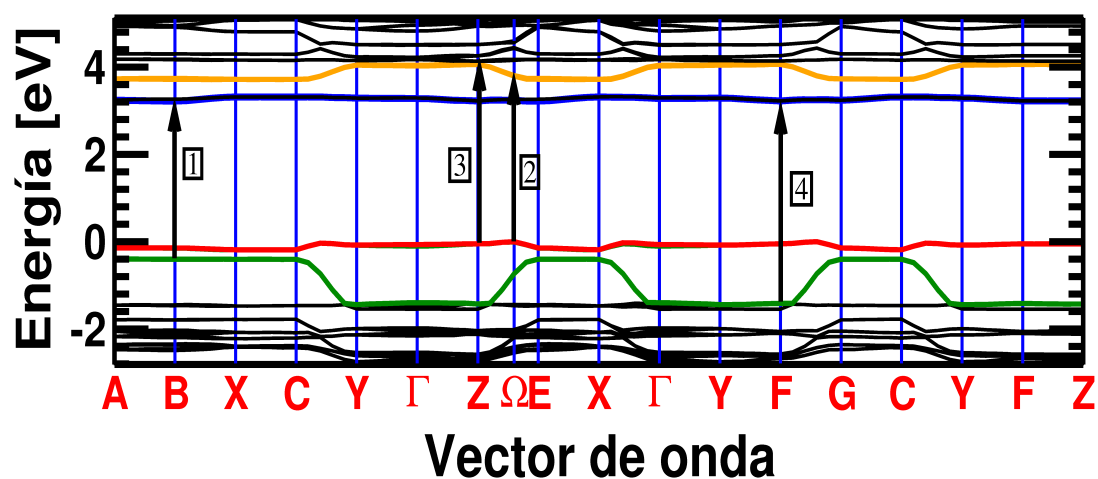


Figura 32. Posibles transiciones para la PPV-OH.

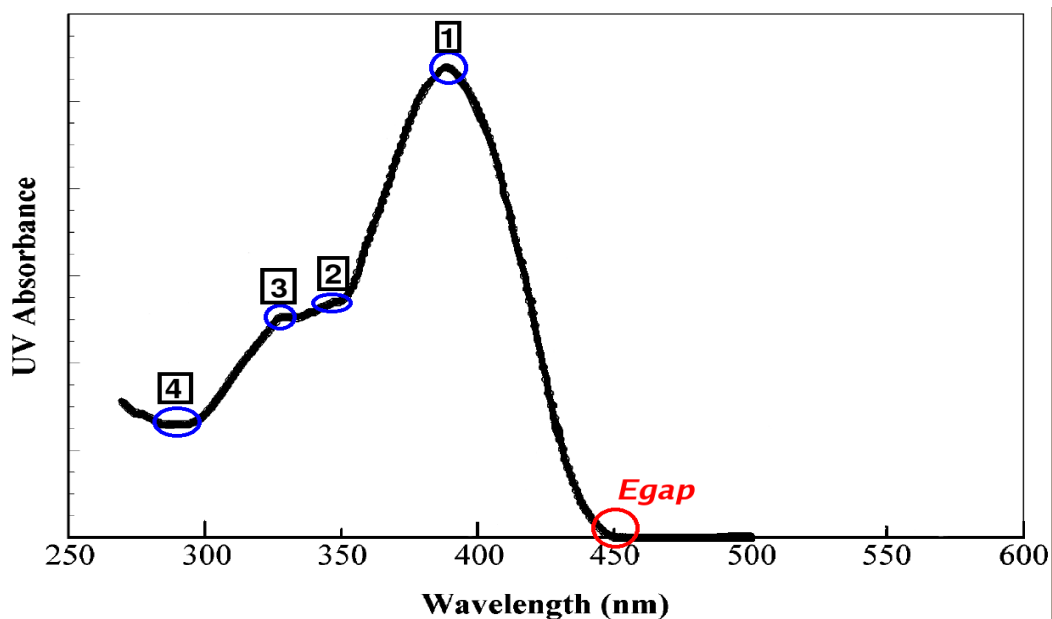


Figura 33. Comparación de las transiciones electrónicas del PPV-OH

Aun así, en la *Figura 32* se puede observar que el aumento de transiciones ocurre por la cercanía que presentan las bandas 281 y 282 con las bandas frontera. Este comportamiento depende, principalmente, de la interacción entre el *DMSO* con sí mismo y con el sustituyente del anillo central del cromóforo. Esto muestra que posiblemente el sustituyente es un factor muy importante en el comportamiento opto-electrónico del sistema, no por la interacción intramolecular como se concluye en la literatura,³ sino por la interacción intermolecular.

4 CONCLUSIONES

- El programa *abinit*⁴ es una buena herramienta computacional para el análisis de polímeros conjugados, ya que los resultados obtenidos para el *PPV* muestran el mismo comportamiento de las bandas electrónicas que el reportados en estudios previos.
- De forma similar, el análisis de la *PPV* aislada muestran que es posible predecir el valor de foto-emisión de compuestos que presenten interacciones entre cadenas tipo *Van der Waals*, utilizando tan solo las operaciones de simetría del monómero.
- Es posible que las interacciones entre cadenas sean el principal causante de las características foto-emisoras de cromóforos tipo *PPV*, con una longitud de conjugación de tres monómeros.
- El ángulo diedro no es el factor primordial en la foto-emisión de estos cromóforos, debido que la corta longitud de conjugación disminuye la tensión del sistema evitando el corte de conjugación. Podemos concluir que el valor de la *Energía gap* de sistemas tipo *PPV*, es inversamente proporcional a la fuerza de interacción entre éstos; de igual forma, estas interacciones son la característica principal que afecta los cambios en propiedades foto-emisoras del compuesto. De ser así, sería mas fácil, en futuros trabajos, el ajuste de este tipo de propiedades en este tipo de polímeros.

5 RECOMENDACIONES

- Verificar los datos obtenidos con el espectro de absorción óptica para sólidos del sistema estudiado, para relacionar cuantitativamente el comportamiento electrónico del sistema.
- Analizar de una forma cuantitativa la fuerza de interacción del cristal, para así garantizar que ésta sea inversamente proporcional a la *energía gap* del sistema. Una forma de conseguir esto es por medio de la teoría de átomos en moléculas (AIM), la cual está habilitada en el programa *abinit*.⁴
- Se recomienda realizar otro tipo de corrección al valor del E_{gap} , como lo es la corrección óptica *GW*, para así buscar una ruta de ajuste a la foto-emisión, sin la necesidad de recurrir a datos experimentales. De esta forma, se podría predecir la propiedad electrónica de los compuestos tipo *PPV*.
- Igualmente, realizar un análisis de las funciones de onda de los orbitales frontera, podría brindar nuevos puntos de vista para estudiar el comportamiento de la conjugación de los sistemas π -conjugados. También, emplear análisis de densidad de estados para determinar la importancia de los átomos del *DMSO* en el comportamiento electrónico de estos polímeros, así como saber cuáles átomos o fragmentos de la molécula se encuentran involucrados en las transiciones electrónicas, y predecir de esta forma cuáles serían los mejores sustituyentes para obtener determinadas características en un sistema dado.

6 BIBLIOGRAFÍA

1. Z. Yang, I. Sokolik, F. E. Karasz, *Macromolecules*, **1993**, 26, 1188-119.
2. Susan T. Pasco, Paul M. Lahti, Frank E. Karasz, *Macromolecules*, **1999**, 32, 6933-6937.
3. Cesar A. Sierra, Paul M. Lahti, *Chem. Mater*, **2004**, 16, 55-61.
4. Kretschmann H., Meier H., *J. Prakt. Chem.*, **1994**. 336, 247-254, 255-259.
5. Pasco S. T., Lahti P. M., Karasz F. E., *Macromolecules*, **1999**, 32, 6933.
6. ABINIT. ABINIT group. Copyright (C) 1998-2005, <http://www.gnu.org/copyleft/gpl.txt>.
7. P. Gomes da Costa, R. G. Dandrea, E. M. Conwell, *Phys. Rev. B*, **1993**, 1800-1810.
8. Guang Zheng, S. J. Clark, S. Brand, A. Abram, *J. Phys.: Matter*, **2004**, 16, 8609-8620.
9. Peter Puschning, Claudia Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev. B*, **1999**, 7891-7898.
10. Freek J. M. Hoeben, Pascal Jonkheijm, E. W. Meijer, Albertus P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1491-1546.
11. R. C. Cabriales Gómez, V. González, *Ingenierías*, **2004**, Vol. VII, No 4.

12. Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burn P. L., Holmes A. B., *Nature* **1990**, 347, 539,
13. E. W. Meijer, P. H. J. Schenning, *Nature Publishing Group*, **2002**, 419, 353-354.
14. Gil C. Claudio, Eric R. Bittner, *Chemical Physics*, **2002**, 276, 81-91.
15. R. L. de Sousa, J. L. A. Alves, H. W. Leite Alves, *Materials Science & Engineering C*, **2004**, 24, 601-605.
16. K. F. Voss, C. M. Foster, L. Smilowitz, D. Mihailović, S. Askari, G. Srdanow, Z. Ni, S. Shi, A. J. Heeger, F. Wudl, *Phys. Rev. B*, **1991**, 44, 5109-5118.
17. J. W. Van der Horst, P. A. Bobbert, M. A. J. Michels, *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 035206.
18. Alexander O. E. Animalu, *Intermediate quantum theory of crystalline solids*, Prentice-Hall, Inc., **1977**.
19. Lectures presented an international course at triestre from 10 january to 15 april 1972, *Electrons in Crystalline Solids*, International Atomic Energy Agency, Vienna, **1973**.
20. M. C. Payner, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.*, **1992**, 64, 1045 – 1097.
21. Díaz Graciela, Delgado José, *Simetría y Difracción en Cristales*, Laboratorio de Cristalografía, Universidad de los Andes, Merida-Venezuela, **2004**.
22. Lorenzo Pueyo, *Estructura Electronica de los Sólidos*, Departamento de Química Física Analítica, Universidad de Oviedo, **2005**.

23. N. Trouillier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B*, **1993 (1991)**, 74, 613.

24. C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 3641.