

Títol del treball:

**Entenent el comportament erràtic dels funcionals de bescanvi-correlació:
descomposició atòmica i diatòmica de propietats òptiques no-lineals**

Estudiant: Marc Montilla Busquets

Grau en Química

Correu electrònic: Marcmb365@hotmail.com

Tutor: Josep Maria Luis Luis

Cotutor*: Pedro Salvador Sedano

Empresa / institució: Universitat de Girona

Vistiplau tutor (i cotutor*):

Nom del tutor: Josep Maria Luis Luis

Nom del cotutor*: Pedro Salvador Sedano

Empresa / institució: Universitat de Girona

Correu(s) electrònic(s): josepm.luis@udg.edu;
pedro.salvador@udg.edu

*si hi ha un cotutor assignat

Data de dipòsit de la memòria a secretaria de coordinació: 25 de Maig de 2017

RESUM

Actualment la química computacional troba moltes aplicacions en diversos camps de la química pels acurats resultats teòrics que ofereix que permeten entendre i predir una àmplia varietat de fenòmens. Tot i això, encara hi ha alguns aspectes on la química computacional no és capaç d'obtenir resultats correctes sense recórrer a les eines més potents (com els càlculs *coupled cluster*, que són computacionalment molt cars i requereixen temps de càlcul molt llargs, fent-los inviablès per a molècules grans). Un d'aquests és el càlcul de les propietats òptiques no lineals (la resposta d'un sistema sotmès a una radiació d'intensitat suficientment elevada), càlculs pels quals la química computacional sempre obté utilitzant els mètodes DFT (*Density Functional Theory*, que és la millor alternativa amb temps i recursos de càlcul raonables) resultats molt superiors als esperats. Aquesta sobreestimació del resultat calculat és molt exagerada en la segona hiperpolaritzabilitat (γ) però l'error en els càlculs és prou gran com perquè s'observi fins i tot en la polaritzabilitat (α).

Per aquest motiu, es comença aquest treball amb l'objectiu de trobar la causa per la qual els valors calculats difereixen tant dels experimentals, estudiant específicament els primers oligòmers del poliacetilè, un polímer amb un sistema π conjugat en què aquest fenomen s'observa amb molta facilitat.

Com que aquesta investigació seria impossible analitzant exclusivament el valor total de la polaritzabilitat, on únicament s'observaria la tendència creixent però sense poder atribuir-li cap explicació, s'utilitzen en el treball mètodes que permeten desglossar la polaritzabilitat total d'una molècula en diversos fragments (que podrien ser els àtoms, o conjunts d'àtoms, o monòmers en el polímer...). Havent realitzat aquesta descomposició, serà possible estudiar per separat la tendència de cadascun d'aquests per tal de localitzar l'origen de la sobreestimació en els càlculs de la propietat total, permetent en futurs treballs analitzar quins termes matemàtics en els càlculs computacionals impliquen la desviació en el resultat final, i finalment possibilitant el disseny de funcionals optimitzats per tal que siguin capaços de calcular de forma correcta aquestes propietats.

RESUMEN

Actualmente la química computacional tiene muchas aplicaciones en distintos campos de la química por los buenos resultados teóricos que ofrece que permiten entender y predecir una amplia variedad de fenómenos. Aun así, todavía existen algunos aspectos donde la química computacional no es capaz de obtener resultados correctos sin utilizar sus mejores herramientas disponibles (como los cálculos *coupled cluster*, que son computacionalmente muy caros y requieren tiempos de cálculo muy largos, por lo que no son viables para moléculas grandes). Uno de estos es el cálculo de las propiedades ópticas no lineales (la respuesta de un sistema sometido a una radiación de intensidad suficientemente elevada), cálculos para los que la química computacional obtiene siempre utilizando los métodos DFT (Density Functional Theory, que es la mejor alternativa con tiempos y recursos de cálculo razonables) resultados muy superiores a los esperados. Esta sobreestimación del resultado calculado es muy exagerada en la segunda hiperpolarizabilidad (γ) pero el error en los cálculos es suficientemente grande como para que sea observable hasta en la polarizabilidad (α).

Por este motivo, se inicia este trabajo con el objetivo de encontrar el motivo por el cual los valores calculados difieren tanto de los experimentales, estudiando específicamente los primeros oligómeros del poliacetileno, un polímero con un sistema π conjugado en el cual se observa con mucha facilidad este fenómeno.

Dado que esta investigación sería imposible analizando exclusivamente el valor total de la polarizabilidad, donde únicamente se observaría la tendencia creciente pero sin poder darle ninguna explicación, se utilizan en el trabajo métodos que permiten descomponer la polarizabilidad total de una molécula en varios fragmentos (que podrían ser los átomos, o conjuntos de átomos, o los monómeros en el polímero...). Esta descomposición permitirá estudiar por separado la tendencia de cada uno de estos fragmentos para localizar el origen de la sobreestimación en los cálculos de estas propiedades, permitiendo en futuros trabajos analizar qué términos matemáticos en los cálculos computacionales llevan a la desviación observada en el resultado final, y finalmente posibilitando el diseño de funcionales optimizados para que sean capaces de calcular de forma correcta estas propiedades.

SUMMARY

Nowadays, computational chemistry has a lot of applications in different chemistry fields due to the accurate theoretical values it offers that make it possible to understand and predict a wide range of phenomena. However, there are still some aspects where computational chemistry is unable to obtain correct results unless it uses the best available tools (such as coupled cluster calculations, which are very computationally demanding and require long calculation times). One of them is the calculation of non-linear optical properties (the response of a system under a radiation of high intensity), calculations that result in values way higher than expected when calculated using DFT (Density Functional Theory) methods (which are the best available methods with reasonable calculation times and resources). This overestimation is very noticeable in calculations of the second hyperpolarizability (γ), but the error in these calculations is high enough for this to also be seen in polarizability (α).

For this reason, this work is started with the objective of finding the cause of the difference between calculated values and experimental values, studying specifically the first oligomers of polyacetylene, a polymer with a conjugated π system where this phenomenon is easily noticeable.

Because this investigation would be impossible analysing the total value of the polarizability, which would only show the increasing trend of this value but without giving enough information to find an explanation for it, we will be using methods that allow for a decomposition of the total polarizability of a molecule in the contributions of different fragments (which could be defined as the atoms, or groups of atoms, or the monomers in the polymer...). After this decomposition it will be possible to analyse the tendency of each of these fragments, trying to find the origin of the overestimation of the final result, and finding vital information for future works to analyse which mathematical terms in the computational calculations are responsible for the deviation observed in the final result, and finally making it possible to design optimized functionals that are capable of calculating these properties correctly.

ÍNDIX

1. INTRODUCCIÓ	1
1.1. ÒPTICA LINEAL I NO-LINEAL	1
1.2. DIFICULTATS DE LA QUÍMICA COMPUTACIONAL EN L'ÒPTICA NO-LINEAL	2
1.3. DESCOMPOSICIONS D'ENERGIA AMB EL PROGRAMA APOST-3D	3
1.4. BREU NOTA SOBRE LA SOSTENIBILITAT	5
2. OBJECTIVES.....	6
3. METODOLOGIA	7
3.1. DETALLS COMPUTACIONALS	7
3.2. DIFERÈNCIES FINITES.....	7
4. CÀLCULS DE POLARITZABILITAT	9
4.1. VALORS ANALÍTICS	9
4.2. DIFERÈNCIES FINITES: COMPROVACIÓ DE LA METODOLOGIA	10
4.2.1. Metodologia general.....	10
4.2.2. Diferències finites calculades amb GAUSSIAN.....	11
4.2.3. Diferències finites calculades amb APOST-3D.....	12
4.3. RESULTATS DE POLARITZABILITAT TOTAL AMB APOST-3D	15
5. RESULTATS I DISCUSSIÓ: DESCOMPOSICIONS DE LA POLARITZABILITAT.....	16
5.1. DESCOMPOSICIÓ EN POLARITZABILITATS RESULTANTS DE LES ENERGIES MONOFRAGMENT I ENERGIES DIFRAGMENT.....	17
5.2. DESCOMPOSICIÓ DE LA POLARITZABILITAT TOTAL EN POLARITZABILITATS DELS FRAGMENTS.....	19
5.3. ANÀLISIS COMPLEMENTÀRIES	22
5.3.1. Desglossament de la contribució del conjunt (-CH-)n intern en les n unitats -CH-.....	22
5.3.2. Descomposició de la polaritzabilitat en fragments etilènics.....	24
6. CONCLUSIONS.....	26
7. BIBLIOGRAFIA.....	27

1. INTRODUCCIÓ

1.1. Òptica lineal i no-lineal

L'òptica lineal estudia els fenòmens que s'originen per la resposta d'un sistema quan és irradiat amb una ona electromagnètica de baixa intensitat. Els dos camps presents en una ona electromagnètica, l'elèctric i el magnètic, interaccionen amb les partícules carregades que formen les molècules (els nuclis i els electrons) -- tot i que l'efecte del camp magnètic és molt inferior al del camp elèctric, i per tant sovint és negligit. Sota l'efecte d'un camp elèctric, els nuclis es desplacen lleugerament en la direcció i sentit del camp elèctric, i de manera semblant ho fan també els electrons, però en sentit contrari. Aquest desplaçament dóna lloc a la generació d'un moment dipolar induït, que depèn linealment de la intensitat de la radiació si aquesta és prou baixa, com és el cas de la majoria de fonts de llum ordinàries.

Així doncs, la majoria dels fenòmens òptics observables en la natura són lineals perquè les radiacions no són suficientment intenses, i per tant no hi havia indicis evidents que suggerissin que la interacció d'un material amb una radiació electromagnètica incident pogués ser no lineal. El 1960, la invenció del làser, font de radiació monocromàtica d'elevada intensitat, va suposar una gran oportunitat pel camp de l'òptica no-lineal, i l'any següent ja es va observar l'exemple típic que s'ofereix en les introduccions a l'òptica no-lineal: Peter Franken, al irradiar un cristall de quars amb un làser, va observar la generació d'una ona amb freqüència doble respecte la radiació incident^[1] (fenomen de l'òptica no-lineal que es coneix com la generació del segon harmònic).

Aquest fenomen, juntament amb altres com la generació de la suma (o diferència) de freqüències, tenen lloc quan s'utilitzen fonts de radiació intenses per irradiar molècules perquè el camp elèctric extern aplicat sobre aquestes és comparable als camps elèctrics interns de la molècula, i en aquestes condicions la dependència entre moment dipolar i camp elèctric no és lineal. En aquest cas, podem expandir el moment dipolar com una expansió de Taylor tal que:

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot F + \frac{1}{2!} \cdot \beta \cdot F^2 + \frac{1}{3!} \cdot \gamma \cdot F^3 + \dots \quad (1)$$

On μ_0 és el moment dipolar sense camp elèctric aplicat, i α és la polaritzabilitat lineal, primera derivada del moment dipolar respecte el camp elèctric. Aquests dos primers termes són els únics que apareixen en l'expressió del moment dipolar quan la interacció entre radiació i matèria és lineal. Pel que fa als altres termes, β és la segona derivada del

moment dipolar respecte el camp elèctric (coneguda com la primera hiperpolaritzabilitat), i γ la tercera derivada (coneguda com la segona hiperpolaritzabilitat), i són les propietats òptiques no-lineals responsables dels efectes òptics no-lineals de primer i segon ordre, respectivament.

Per completar els aspectes matemàtics bàsics rellevants en aquesta introducció, com que per definició el moment dipolar és la primera derivada de l'energia respecte un camp elèctric (canviada de signe), es poden expressar les propietats òptiques no-lineals també com a derivades de l'energia. Per tant, al expandir l'energia com a sèrie de Taylor i substituir les derivades per les corresponents propietats òptiques, obtenim:

$$E = E_0 - \mu \cdot F - \frac{1}{2!} \cdot \alpha \cdot F^2 - \frac{1}{3!} \cdot \beta \cdot F^3 - \frac{1}{4!} \cdot \gamma \cdot F^4 + \dots \quad (2)$$

Degut a les prometedores aplicacions de l'òptica no-lineal, sobretot en branques de caràcter tecnològic (relacionades per exemple amb la fibra òptica, que va impulsar molt la recerca en aquests temes durant els anys 70), la investigació en aquest camp ha anat avançant progressivament. S'han descobert més cristalls inorgànics que presenten propietats òptiques no-lineals, i també s'han proposat com a alternativa algunes molècules orgàniques que presenten elevades respostes òptiques no-lineals (i que ofereixen avantatges com temps de resposta més ràpids, i preparació normalment no tan difícil o cara com els sòlids inorgànics). Aquestes molècules orgàniques es caracteritzen per tenir un sistema π conjugat (i opcionalment un grup donador i un acceptor d'electrons en cada extrem d'aquest sistema conjugat), amb electrons deslocalitzats que fàcilment es desplacen al llarg de la molècula quan s'hi aplica un camp elèctric, explicant així la notable variació en el moment dipolar per efecte del camp elèctric.

1.2. Dificultats de la química computacional en l'òptica no-lineal

Malgrat el progrés realitzat en aquest camp per diverses branques de la química, la química computacional actualment té dificultats per poder calcular correctament les propietats òptiques no-lineals. Tot i que alguns mètodes computacionalment molt cars (i per tant inviables per a molècules gaire grans) ofereixen bons resultats, la majoria dels mètodes sobreestimen exageradament els valors d'aquestes propietats. Si s'utilitza el mètode Hartree-Fock (HF) per calcular la polaritzabilitat d'una molècula, el resultat obtingut sempre està excessivament per sobre del valor experimental, i aquest error és

encara més accentuat en mètodes DFT (*Density Functional Theory*) o híbrids com B3LYP.^[2-4]

En un intent de trobar la causa de l'error en aquests càlculs, en aquest treball s'estudia la polaritzabilitat dels primers oligòmers de poliactilè, un polímer orgànic amb un sistema π conjugat (i que per tant, pel que s'ha explicat, mostra elevades propietats òptiques no-lineals). El poliactilè és un bon exemple a estudiar perquè s'hi observa fàcilment que la sobreestimació és superior pels càlculs amb B3LYP que amb HF, i a més la diferència augmenta ràpidament quan s'augmenta la mida del polímer. L'estratègia que s'utilitzarà per buscar la font d'error en els càlculs consisteix en dividir cada oligòmer en diversos fragments, i estudiant quant contribueix cadascun al valor total de la polaritzabilitat, intentant així trobar quines són les zones de la molècula que més efecte tenen en l'error final.

Per calcular la polaritzabilitat que aporta cada fragment, es descomposa l'energia total de la molècula en aquests mateixos fragments i se'n calcula la polaritzabilitat com la segona derivada canviada de signe. El procediment que es segueix per la descomposició de l'energia s'explica a continuació.

1.3. Descomposicions d'energia amb el programa APOST-3D

Existeixen molts mètodes per descomposar l'energia total d'una molècula en diferents contribucions, però en aquest treball ens centrarem directament en la que utilitzem, que consisteix en dividir l'energia en contribucions monoatòmiques (calculades per cada àtom com les interaccions entre el seu nucli i els seus electrons, més les seves energies cinètiques) i les contribucions diatòmiques (que reflecteixen les interaccions favorables o desfavorables entre cada parell d'àtoms). Matemàticament, aquesta descomposició es pot expressar de la següent manera:

$$E = \sum_A E_A + \sum_{A,B>A} E_{AB} \quad (3)$$

On E_A és la contribució monoatòmica de l'àtom A i $E_{AB}=E_{BA}$ la contribució diatòmica corresponent a les interaccions entre els àtoms A i B.

També es pot definir per cada àtom A una energia atòmica ε_A , definida com la contribució de l'energia total que correspon a aquell àtom, i que serà igual a l'energia monoatòmica d'aquell àtom més la meitat de cadascuna de les energies diatòmiques que resultin de les

interaccions amb altres àtoms (l'energia de les interaccions es reparteix equitativament entre els dos àtoms interaccionants, tal com es fa en treballs previs de la literatura^[5]). Naturalment, es compleix que la suma de totes les energies atòmiques ε_A és igual a l'energia total E.

$$\varepsilon_A = E_A + \frac{1}{2} \cdot \sum_{B \neq A} E_{AB} \quad ; \quad E = \sum_A \varepsilon_A \quad (4)$$

Tornant a l'Equació (3), la descomposició de l'energia en contribucions monoatòmiques i diatòmiques implica que s'ha d'escollir algun criteri per dividir l'espai tridimensional i assignar a cada àtom una zona (que correspondrà al seu nucli més una regió al seu voltant), ja que per la definició que donem a l'energia cada component calculada ha de poder ser assignada a un àtom.

Per aquesta partició de l'espai 3D existeixen dos esquemes principals: el primer es coneix com a QTAIM^[6,7] (*Quantum Theory of Atoms In Molecules*), que defineix els àtoms com a regions disjunctes que mai se solapen, a partir únicament de la densitat electrònica del sistema. El problema principal d'aquesta partició és que cal integrar en zones delimitades de l'espai molt específiques, el qual és incompatible amb la utilització de *grids* de forma esfèrica, així que aquests càlculs són computacionalment cars i difícils.

Alternativament, el segon esquema de partició, que és el que utilitza APOST-3D, consisteix en definir els àtoms com a regions difoses al voltant dels seus nuclis, permetent que hi hagi solapament (el que es coneix com a *fuzzy atoms*^[8]). Com que els punts de l'espai no corresponen únicament a un sol àtom, cal definir per cada àtom una funció de pes $w_A(\vec{r})$ que expressi per cada posició de l'espai quina fracció d'aquesta correspon a l'àtom en qüestió (per cada àtom, les zones al voltant del seu nucli tindran valors molt propers a 1, però disminuiran amb la distància fins a un valor de zero). Al sumar per cada punt els diferents pesos de cadascun dels àtoms, es compleix sempre que la suma és igual a 1.

$$\sum_A w_A(\vec{r}) = 1 \quad (5)$$

Pel que fa a les propietats calculades amb aquesta partició, es compleix que si s'integra per tot l'espai el producte de $w_A(\vec{r}) \cdot g(\vec{r})$, s'obté la contribució de l'àtom A a la propietat G. Matemàticament:

$$\int g(\vec{r}) d\vec{r} = G \quad ; \quad \int w_A(\vec{r}) \cdot g(\vec{r}) d\vec{r} = G_A \quad ; \quad \sum_A G_A = G \quad (6)$$

Dins d'aquesta partició, existeixen també diversos mètodes segons com es defineixi la funció de pes, i d'entre aquestes s'utilitza en el treball la que es coneix com a *Topological Fuzzy Voronoi Cells* (TFVC)^[9].

Un cop s'han calculat totes les components monoatòmiques i diatòmiques de l'energia, la descomposició en fragments que realitza APOST-3D consisteix en la suma dels valors adequats per tenir el total repartit en fragments. De manera similar a l'Equació (3), encara hi haurà contribucions monofragment (energies resultants de les partícules del fragment) i contribucions difragment (resultants de les interaccions amb altres fragments).

$$E = \sum_A E_{\text{fragment } A} + \sum_{A,B \neq A} E_{\text{interacció fragments } AB} \quad (7)$$

Per exemple, si un fragment A està format pels àtoms I, J i K, l'energia monofragment del fragment A serà la suma de les energies monoatòmiques dels àtoms I, J i K més les energies diatòmiques entre els àtoms I, J i K (Eq. 8), mentre que l'energia difragment serà la suma de les energies diatòmiques dels àtoms I, J i K amb la resta d'àtoms de la molècula (Eq. 9).

$$E_{\text{fragment } A} = E_I + E_J + E_K + E_{IJ} + E_{IK} + E_{JK} \quad (8)$$

Per completar l'exemple, si aquesta mateixa molècula té un fragment B amb els àtoms L i M, l'energia d'interacció entre els fragments A i B serà:

$$E_{\text{interacció fragments } AB} = E_{IL} + E_{IM} + E_{JL} + E_{JM} + E_{KL} + E_{KM} \quad (9)$$

Finalment, per analogia a l'Equació (4), també es pot definir l'energia d'un fragment com l'energia monofragment més la meitat de les energies difragment.

$$\varepsilon_{\text{fragment } A} = E_{\text{fragment } A} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{B \neq A} E_{\text{interacció fragments } AB} \quad ; \quad E = \sum_A \varepsilon_A \quad (10)$$

Aquests conceptes diferents seran utilitzats en l'apartat 5 de resultats i discussió, on es faran descomposicions d'energia i polaritzabilitat en aquestes categories.

1.4. Breu nota sobre la sostenibilitat

En certa manera la sostenibilitat es podria considerar una propietat intrínseca de la química computacional. Sobretot quan es compara amb altres branques de la química, la computacional no comparteix la majoria d'inconvenients i dificultats molt habituals en les altres: no genera residus, no treballa directament amb substàncies perilloses per la salut o el medi ambient... en definitiva, un aspecte al qual no hem de dedicar gaires preocupacions.

2. OBJECTIVES

The main objective of this work is to better understand the reason for the inability of DFT methods to even qualitatively calculate linear and non-linear optical properties (such as the polarizability α and the first and second hyperpolarizabilities β and γ) of oligomers and molecular chains.

This inability becomes very apparent when dealing with molecules with highly conjugated π systems, such as polyacetylene polymers. Because of this, in this work we will be studying the first oligomers of polyacetylene. For this set of molecules, an easy first objective will be to validate that polarizabilities can be calculated as the second derivative of the total energy with respect to an external electric field using the finite field method.

After this, we will move on to a slightly trickier objective: for each of the oligomers, we will attempt to decompose the total polarizability in the contributions of different fragments of the molecule. This will allow us to discern whether all fragments of the molecule contribute equally to the overestimation of the total value, or some fragments have a higher contribution to this error. The results will be analysed for the set of oligomers looking for tendencies that can hopefully justify attributing the main source of error to a certain area of the polymer.

In future works, the information obtained from this analysis will be used to narrow down the source of the overestimation at a mathematical calculation level, and understanding this will make it possible to optimize local hybrid DFT functionals that could correctly calculate the linear and non-linear optical properties of these oligomers. The next step would be to apply this knowledge to the calculations for longer polymer chains and eventually, in the far future, any kind of chemical system.

3. METODOLOGIA

3.1. Detalls computacionals

Totes les geometries han sigut optimitzades amb GAUSSIAN 09^[10], utilitzant el funcional CAM-B3LYP i cc-pVDZ com a base, restringint la simetria a C_{2h} (que és la que presenten els poliacetilens) i amb criteris estrictes en la convergència (*opt=tight*). Posteriorment les geometries han sigut rotades per tal que l'eix longitudinal dels polímers coincideixi amb l'eix z.

Els càlculs puntuals, d'energia i de polaritzabilitat, tant per HF com per B3LYP, han sigut realitzats amb aquestes estructures obtingudes fixades, i prohibint al programa realitzar-hi cap rotació mitjançant el keyword *NoSymm*. La base utilitzada és sempre aug-cc-pVTZ.

Per accelerar la convergència, els càlculs per a les molècules sota efecte d'un camp elèctric s'han realitzat partint del *checkpoint* final del càlcul amb el camp anterior (i.e. pel C_8H_{10} sota un camp d'intensitat 0.0032 au s'ha utilitzat el *checkpoint* del càlcul convergit pel C_8H_{10} amb camp 0.0016), o simplement amb el *checkpoint* de la molècula sense camp pel primer càlcul amb camp.

Pels polímers més llargs, apareixen problemes de convergència en els càlculs que s'han solucionat amb els keywords *SCF=(NoVarAcc,NoIncFock,XQC) Integral=(Acc2E=11)*.

Les descomposicions d'energia s'han realitzat amb APOST-3D^[11], utilitzant inicialment per a les integrals monoelectròniques *grids* amb 110 punts radials i 434 punts angulars per cada àtom, i 40 x 146 en les integrals bielectròniques (juntament amb una tècnica que garanteix que la suma de tots els termes bielectrònics és igual al valor analític del càlcul). En l'apartat 4.2.3 es determina que l'error numèric és massa elevat i s'augmenta el *grid* per les integrals monoelectròniques a 150 x 974^[12].

3.2. Diferències finites

La polaritzabilitat ha sigut calculada amb el mètode de les diferències finites com la segona derivada de l'energia respecte un camp elèctric extern. La fórmula d'aquesta segona derivada és:

$$\alpha = - \left(\frac{E(F) + E(-F) - 2 \cdot E(0)}{F^2} \right) \quad (11)$$

On $E(F)$ és l'energia de la molècula sota efecte d'un camp elèctric de magnitud F , $E(-F)$ és l'energia de la mateixa molècula aplicant el mateix camp elèctric però en sentit oposat, i $E(0)$ és l'energia d'aquesta molècula quan no hi ha camp elèctric.

En el cas dels poliacetilens (els polímers dels quals es calculen energies i polaritzabilitats en aquest treball) s'observa que el valor de l'energia de la molècula sota un camp $+F$ és el mateix que pel camp $-F$, el qual s'explica sense dificultat si considerem la simetria de la molècula, observant fàcilment que per cada àtom que interacciona amb el camp positiu n'hi ha un d'equivalent en l'altra meitat del polímer que interaccionarà de la mateixa manera però amb el camp negatiu. Així doncs, només és necessari realitzar el càlcul pel camp positiu, i assignar el mateix valor a l'energia pel camp negatiu. Aquest fet també simplifica l'Equació (11), que es pot reescriure com:

$$\alpha = -2 \cdot \left(\frac{E(F) - E(0)}{F^2} \right) \quad (12)$$

Com que aquest mètode de diferències finites s'aplica al llarg del treball amb energies energies calculades de manera diferent per programes diferents (en un primer moment amb els valors d'energia calculats per GAUSSIAN, i posteriorment amb les energies recalculades per APOST-3D), es duu a terme (en l'apartat 4.2) una comprovació de la metodologia per comprovar que els errors en els resultats es troben en un nivell acceptable en ambdós punts.

És inevitable que en les polaritzabilitats calculades amb el mètode de les diferències finites hi hagi un cert error degut a la influència de derivades d'ordre superior, ja que en el valor de l'energia amb el qual calculem la segona derivada hi ha sumada també la contribució de derivades d'ordre superior a aquesta. Per intentar eliminar de manera sistemàtica aquest error s'utilitza el tractament matemàtic de Romberg, que de manera iterativa corregeix un valor obtingut per una derivada utilitzant el valor de la derivada a camps més alts (on aquestes derivades d'ordre superior tenen més efecte).

4. CÀLCULS DE POLARITZABILITAT

4.1. Valors analítics

Calculats per GAUSSIAN utilitzant el keyword *polar*, tant per HF com per B3LYP. Al analitzar més endavant els valors de polaritzabilitat obtinguts amb el mètode de les diferències finites (Eq. 11 o Eq. 12, que són equivalents), podem utilitzar aquests com a referència perquè no presenten l'error numèric que sí és present en els valors calculats per diferències finites, ja que GAUSSIAN els calcula a partir de la seva expressió analítica.

Taula 1. Valors de la component *zz* de la polaritzabilitat (α_{zz} , en unitats atòmiques) calculats per HF i B3LYP utilitzant el keyword *polar* de GAUSSIAN.

Molècula	α_{zz} (HF)	α_{zz} (B3LYP)
C ₂ H ₄	36.88	36.31
C ₄ H ₆	88.14	88.38
C ₆ H ₈	164.19	170.69
C ₈ H ₁₀	263.62	285.35
C ₁₀ H ₁₂	383.99	433.26
C ₁₂ H ₁₄	522.50	614.44

Només donem importància a la component *zz* de la polaritzabilitat (resposta en l'eix *z* quan el camp elèctric s'aplica en l'eix *z*), ja que com s'explica en l'apartat 3.1 les geometries dels polímers han estat rotades per tal que el seu eix longitudinal coincideixi amb l'eix *z*. La conseqüència d'aquesta rotació, i precisament el motiu pel qual es fa, és que la polaritzabilitat presenta un valor molt més alt en l'eix *z* (per exemple, pel C₁₂H₁₄ les polaritzabilitats *xx* i *yy* calculades per HF són 93.27 i 126.33 respectivament, molt menors que la component *zz*), el qual facilita l'anàlisi dels resultats perquè les diferències entre valors són més evidents, i per tant les tendències i comparacions es veuen amb més facilitat (a més, un altre benefici de treballar amb valors grans és que els possibles errors numèrics són menors en termes relatius). Així doncs, a partir d'aquest punt del treball, només ens centrarem en la component *zz* de la polaritzabilitat (α_{zz}) i per conveniència l'anomenarem simplement polaritzabilitat.

Amb aquests primers resultats ja es pot observar el fenomen que breument es descriu en la introducció: ràpidament al augmentar la mida del polímer, el valor de la polaritzabilitat augmenta ràpidament, i l'error és més accentuat pels càlculs amb B3LYP. En la figura següent es representen amb tres colors els resultats de polaritzabilitat obtinguts de tres maneres diferents: utilitzant el mètode HF o el funcional híbrid B3LYP (en ambdós casos

amb aug-cc-pVTZ com a base) o amb CCSD (mètodes *coupled cluster* que són molt acurats però tenen un cost computacional molt elevat).

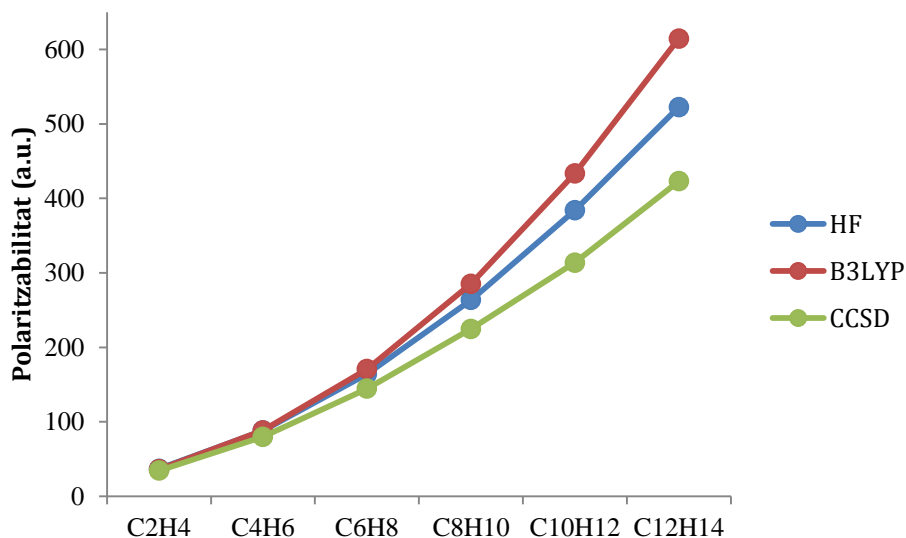


Figura 1. Polaritzabilitats calculades amb HF i B3LYP (amb aug-cc-pVTZ com a base). Els resultats de CCSD, extrets de les referències^[13], són els que mostren un comportament més semblant a l'experimental.

Pel primer oligòmer de la sèrie, C₂H₄, el valor calculat per les tres vies és molt semblant, però ràpidament es separen al augmentar el polímer i s'observa fàcilment que la sobreestimació del valor de la polaritzabilitat és més elevada amb B3LYP que amb HF.

4.2. Diferències finites: comprovació de la metodologia

4.2.1. Metodologia general

En l'apartat 3.2 ja s'ha explicat en què consisteix el mètode de les diferències finites i com ens permet calcular la polaritzabilitat. A efectes pràctics, el procediment que es segueix per calcular la polaritzabilitat per cadascuna de les molècules consisteix en calcular-ne l'energia sense camp elèctric, i l'energia sota diferents camps elèctrics per així obtenir tots els valors que necessitem per la fórmula de la segona derivada.

En aquest apartat es compararà la polaritzabilitat calculada utilitzant aquest mètode i el valor analític obtingut en l'apartat 4.1, per poder garantir que l'error dels resultats que finalment s'analitzaran es troben dins un marge acceptable.

Una breu nota sobre l'error: en principi es podria esperar que en molècules petites l'error fos més gran, ja que el canvi en l'energia provocat pel camp elèctric no és gaire accentuat i

per tant l'error numèric, si n'hi ha, representa un percentatge més alt de la diferència d'energia que s'intenta mesurar. Pels camps més grans, on la variació de l'energia per efecte del camp elèctric és major, l'error numèric tindrà menys influència, però en aquest punt el que pot originar error és la contribució a l'energia de derivades d'ordre superior (hiperpolaritzabilitats). Així doncs, com a criteri general, si els camps petits presenten massa error, la solució és descartar-los i treballar amb camps més grans, i l'error en els camps alts per efecte de les derivades d'ordre superior es corregirà parcialment amb la correcció de Romberg (explicada breument al final de l'apartat 3.2).

4.2.2. Diferències finites calculades amb GAUSSIAN

El primer pas en aquesta comprovació de metodologia és verificar que la polaritzabilitat obtinguda per diferències finites utilitzant energies calculades per GAUSSIAN dona valors semblants als analítics. En aquest punt podem esperar errors baixos, ja que, tot i que no utilitzem el mateix procediment que GAUSSIAN per calcular la polaritzabilitat, les energies les calcula el mateix programa i per tant tindria lògica que la precisió dels resultats es trobés en límits comparables.

El keyword utilitzat per calcular l'energia de la molècula sota l'efecte d'un camp elèctric és $field=zF$, on z indica que el camp elèctric serà aplicat al llarg de l'eix z , i F indica la magnitud del camp elèctric en unitats atòmiques. A continuació es mostra, com a exemple, els resultats obtinguts amb HF pel C_2H_4 , on s'observen les energies calculades pels diferents camps, les polaritzabilitats calculades per diferències finites, i les successives iteracions de la correcció de Romberg (els subíndexs en α indiquen la iteració de Romberg a la qual correspon el valor):

Taula 2. Com a exemple, resultats HF obtinguts per la polaritzabilitat del C_2H_4 . Els subíndexs en α indiquen la iteració de Romberg a la qual correspon el valor, essent α_0 els valors obtinguts directament per diferències finites, i que encara no han estat corregits.

Camp	Energia	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
0	-78.0640307	--	--	--	--	--	--
0.0002	-78.0640315	36.876160	36.876162	36.876165	36.876166	36.876166	36.876166
0.0004	-78.0640337	36.876153	36.876117	36.876117	36.876117	36.876117	
0.0008	-78.0640425	36.876261	36.876120	36.876120	36.876120		
0.0016	-78.0640779	36.876683	36.876125	36.876125			
0.0032	-78.0642196	36.878356	36.876122				
0.0064	-78.0647861	36.885059					

El valor amb menor error absolut (respecte el valor analític), abans d'aplicar la correcció de Romberg, és 36.876153, amb un error absolut de $2.6 \cdot 10^{-5}$. Aplicant la correcció de Romberg, els resultats convergeixen cap a un valor de 36.876120, amb un error absolut de $3 \cdot 10^{-6}$, el qual suggereix que l'aplicació de la correcció de Romberg permet obtenir millors resultats eliminant part de l'efecte de derivades d'ordre superior.

La qualitat dels resultats és comparable en els valors obtinguts per la resta de molècules, sempre observant-se una millora dels resultats al aplicar la correcció de Romberg. Tot i així, s'observa que augmenta l'error absolut de les polaritzabilitats calculades per molècules més grans, des de l'ordre de 10^{-5} fins a 10^{-3} . Aquest fet sembla contradictori amb la hipòtesi inicial segons la qual l'error en camps petits disminuiria al augmentar la mida de la molècula, però s'explica fàcilment entenent que l'error numèric era pràcticament negligible fins i tot en els càlculs per les molècules més petites, i per tant el que causa aquest error no és l'error numèric sinó les hiperpolaritzabilitats, que tenen valors més alts en molècules més grans i per tant el seu efecte es nota ja en els camps més petits.

Sense aprofundir en els resultats obtinguts amb B3LYP, podem resumir-los dient que s'hi observen les mateixes tendències explicades. En definitiva, el procediment és adequat per mesurar polaritzabilitats.

4.2.3. Diferències finites calculades amb APOST-3D

El programa APOST-3D, basant-se en un output de GAUSSIAN, és capaç de dividir –tal com s'explica en l'apartat 1.3– l'energia total d'una molècula en fragments, calculant les components monoatòmiques i diatòmiques de l'energia per cada àtom i llavors agrupant-les de manera adequada. Però al fer-ho ha de calcular aquestes components, i per tant la suma de totes les energies calculades pot ser diferent de la que hi havia en l'output de referència.

Per aquest motiu, abans de començar a descomposar en fragments l'energia total de la molècula, cal verificar que l'energia total calculada pel programa APOST-3D coincideix amb l'energia total calculada pel GAUSSIAN, i en cas que això no es compleixi caldrà millorar-ne el mètode d'integració i/o els càlculs que realitza el programa.

Com a exemple de resultats, es poden observar els valors de polaritzabilitat calculats amb HF pel C_2H_4 (que té una polaritzabilitat analítica de 36.8761272):

Taula 3. Resultats obtinguts amb HF pel C_2H_4 . Els subíndexs en α indiquen la iteració de Romberg a la qual correspon el valor, essent α_0 els valors obtinguts directament per diferències finites, i que encara no han estat corregits.

Camp	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
0.0002	-110.664	-148.858	-158.562	-161.000	-161.610	-161.763
0.0004	3.917	-3.300	-4.951	-5.352	-5.452	
0.0008	25.566	21.463	20.358	20.077		
0.0016	37.877	38.033	38.066			
0.0032	37.408	37.550				
0.0064	36.982					

El que s'observa és que els errors són molt superiors que en el cas anterior: en el millor cas l'error absolut és de l'ordre de 10^{-1} (comparat al 10^{-5} que observàvem en els resultats de l'apartat anterior). A més, els camps més petits (de 0.0002 a 0.0008) no donen bons resultats. Un tercer punt problemàtic és que la correcció de Romberg no millora cap dels resultats, el qual es deu al fet que aquest és un mètode matemàtic per corregir derivades numèriques eliminant-ne les contribucions de derivades d'ordre superior, però quan la causa d'error en els resultats no són aquestes derivades d'ordre superior sinó un error numèric, llavors aquest tractament ja no serveix.

Per trobar fins a quin punt l'error afecta els resultats es repeteix el procediment amb camps més alts i en molècules més grans, on les variacions d'energia no són tan petites i per tant l'error podria tenir menys efecte.

Al utilitzar camps més alts (taula 4), els resultats milloren, obtenint en algun cas un error de l'ordre de 10^{-2} . Comença a observar-se una convergència en els valors de polaritzabilitat al aplicar la correcció de Romberg, però és només en els camps més alts, que amb molècules més grans donen alguns problemes (temps de càlcul més llargs, problemes de convergència, en alguns casos el camp aplicat modifica l'estat electrònic de la molècula, donant valors d'energia inesperats i per tant valors de polaritzabilitat erronis...).

Taula 4. Continuació de la taula 3, amb els valors de polaritzabilitat calculats per la mateixa molècula amb camps més alts. Amb aquests camps addicionals podrien afegir-se iteracions a la correcció de Romberg en la taula 3, però no s'obtenen resultats especialment rellevants així que no és necessari incloure la taula completa. Els subíndexs en α indiquen la iteració de Romberg a la qual correspon el valor.

Camp	α_0	α_1	α_2
0.0128	36.799	36.760	36.761
0.0256	36.917	36.747	
0.0512	37.427		

Per estudiar l'error en molècules més grans, s'aplica el mateix procediment al següent polímer en la sèrie, el C_4H_6 . En els resultats (taula 5) s'observa la mateixa tendència, amb errors absoluts semblants, tot i que millora lleugerament la polaritzabilitat calculada amb camp 0.0008 (tal com s'esperava, perquè la molècula és més gran), però els errors encara són massa alts i el triangle de Romberg tampoc dona resultats.

Taula 5. Resultats de polaritzabilitat obtinguts amb HF pel C_4H_6 , calculats per comprovar si l'error en els càlculs millora amb molècules més grans. Els subíndexs en α indiquen la iteració de Romberg a la qual correspon el valor.

Camp	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
0.0002	123.13	127.49	128.22	128.38	128.42	128.43
0.0004	110.04	116.52	118.19	118.61	118.71	
0.0008	90.59	91.50	91.77	91.84		
0.0016	87.87	87.43	87.32			
0.0032	89.18	89.14				
0.0064	89.30					

Possiblement es podrien intentar analitzar resultats obtinguts amb aquesta metodologia, però en aquest punt del treball es decideix millorar la integració numèrica del programa per tal d'obtenir millors resultats, augmentant el número de punts utilitzats en els *grids* per a la integració de les components monoelectròniques de l'energia. Aquestes dues components són l'energia cinètica dels electrons i l'atracció electró-nucli, i la millora de la integració redueix els valors mitjans de l'error en aquests càlculs de 36 a 0.04 μ H (per l'energia cinètica) i de 680 a 2 μ H (per l'atracció electró-nucli).

Amb les modificacions implementades en el programa, els nous resultats de polaritzabilitat obtinguts pel C_4H_6 són:

Taula 6. Resultats de polaritzabilitat obtinguts amb HF pel C_4H_6 , després de millorar els càlculs que realitza el programa APOST-3D. Els subíndexs en α indiquen la iteració de Romberg a la qual correspon el valor.

Camp	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	α_7
0.0002	85.62	85.91	86.02	86.04	86.05	86.05	86.0517	86.0518
0.0004	84.73	84.35	84.28	84.27	84.27	84.26	84.2643	
0.0008	85.88	85.37	85.26	85.23	85.23	85.23		
0.0016	87.41	86.98	86.86	86.83	86.82			
0.0032	88.73	88.76	88.77	88.77				
0.0064	88.61	88.67	88.71					
0.0128	88.43	88.10						
0.0256	89.42							

Com es pot observar, els camps més baixos ja donen resultats més propers al correcte, amb algunes excepcions en les molècules més petites (C_2H_4 amb HF; i C_2H_4 , C_4H_6 i C_6H_8 amb B3LYP -- el qual suggereix que l'error numèric, que afecta principalment els càlculs de les molècules petites, és major en B3LYP), però en molècules més grans ja s'observen valors propers al correcte en tots els camps. El més destacable dels resultats amb el programa millorat és que aconseguim disminuir en un ordre de magnitud l'error –en el millor dels casos–, i s'observa una convergència dels resultats al aplicar Romberg.

Amb aquesta millora dels resultats, es considera que en aquest estadi del treball no és important centrar-se en continuar millorant els càlculs, ja que per l'objectiu del treball (que inicialment és identificar les causes principals dels excessius valors obtinguts en els càlculs de polaritzabilitat) el nivell al què s'ha reduït l'error numèric ja és prou baix, especialment tenint en compte que l'augment dels valors de polaritzabilitat, tant en la sèrie de polímers com al canviar de mètode, ja és força accentuat. Així doncs, es decideix començar a fer càlculs de polaritzabilitat i analitzar-ne els resultats.

4.3. Resultats de polaritzabilitat total amb APOST-3D

Havent completat l'etapa de millora dels càlculs del programa, podem comprovar que efectivament els nous valors de polaritzabilitat calculats són similars als que obteníem amb GAUSSIAN, i que per tant la tendència que volem analitzar és observable en els valors que calculem:

Taula 7. Comparació entre les polaritzabilitats calculades per diferències finites amb l'energia calculada per GAUSSIAN o APOST-3D (després de les millores en els càlculs del segon). Els valors pel $C_{12}H_{14}$ calculats amb APOST-3D no han pogut ser obtinguts encara pel temps i recursos que requereixen els càlculs.

Molècula	HF		B3LYP	
	GAUSSIAN	APOST-3D	GAUSSIAN	APOST-3D
C_2H_4	36.88	36.89	36.31	36.64
C_4H_6	88.15	88.77	88.38	89.14
C_6H_8	164.19	163.82	170.69	171.05
C_8H_{10}	263.62	263.54	285.35	284.97
$C_{10}H_{12}$	384.37	383.75	433.26	434.62
$C_{12}H_{14}$	522.50	N/A	614.44	N/A

Cadascun d'aquests valors ha sigut escollit, aprofitant que en tots els casos els resultats convergien satisfactòriament al aplicar la correcció de Romberg, buscant el valor al què convergia el conjunt de resultats al aplicar aquest procediment.

Pel que fa a la tendència, s'observa clarament en la gràfica següent que els resultats calculats amb B3LYP són més alts que els calculats amb HF i la diferència s'accentua a mesura que augmenta el polímer:

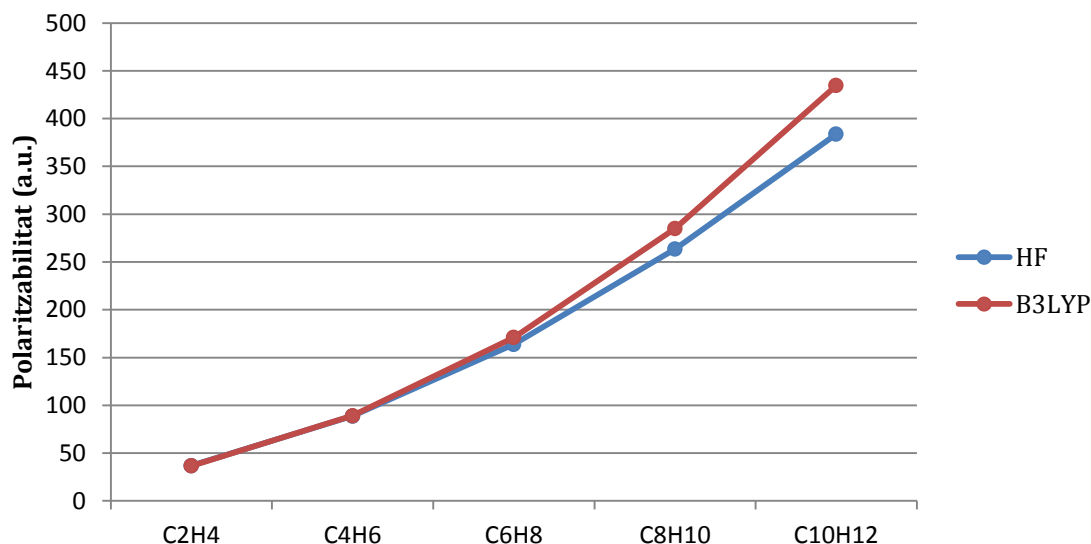


Figura 2. Comprovació de la tendència de les polaritzabilitats calculades amb APOST-3D.

El següent objectiu és començar a descomposar la polaritzabilitat total d'una molècula en la polaritzabilitat de diversos fragments d'aquesta, intentant trobar si la sobreestimació del valor total es pot atribuir a algun fragment específic.

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ: DESCOMPOSICIONS DE LA POLARITZABILITAT

Quan es descomposa un valor (la polaritzabilitat total, en el nostre cas) en una suma de diferents contribucions, les opcions disponibles per fer la descomposició són moltes. En aquestes situacions, la manera més eficient de fer les divisions és començar amb descomposicions el màxim de generals possibles, dividint el total en el mínim de categories. D'aquesta manera, si s'observa que una d'aquestes categories mostra una tendència normal (la seva contribució a la polaritzabilitat total no es dispara com ho fa la total) podem considerar que el responsable de la sobreestimació en els càlculs de la polaritzabilitat es troba en les altres categories, i llavors es pot fer fàcilment una nova divisió dins d'aquest conjunt per tal d'iterativament descartar contribucions normals a la polaritzabilitat, i aproximar-nos cada vegada més a la contribució responsable de la sobreestimació del valor total. És clar que una situació com aquesta seria el cas ideal, i

sovint el que es troba és que la sobreestimació total és una combinació de sobreestimacions i subestimacions en diferents termes que se sumen i es compensen, però en qualsevol cas aquest procediment és la millor opció per evitar una gran varietat de descomposicions que portarien a una quantitat de resultats massa gran per ser analitzada.

Pel que fa al procediment que es seguirà en aquestes descomposicions, com que el que descomposa el programa APOST-3D no és directament la polaritzabilitat sinó les energies, caldrà descomposar l'energia total en les contribucions que ens interressi estudiar, i llavors calcular-ne les segones derivades per obtenir la polaritzabilitat descomposada.

5.1. Descomposició en polaritzabilitats resultants de les energies monofragment i energies difragment

Seguint la filosofia basada en generalitzar al màxim les descomposicions inicials, aquesta és una de les opcions més generals que es poden escollir. Tal com s'explica en l'apartat 1.3, al descomposar l'energia total en fragments hi ha components monofragment i components difragment. Al dividir les energies en aquestes dues categories i calcular-ne les polaritzabilitats corresponents, obtenim uns resultats com els següents (exemple del C_4H_6 calculat amb HF):

Taula 8. Exemple de la descomposició de l'energia total HF del C_4H_6 en components monofragment i difragment, i contribucions a la polaritzabilitat calculades per cadascuna d'aquestes components.

Camp	$\Sigma E_{\text{monofragment}}$	$\Sigma E_{\text{difragment}}$	$\alpha_{\text{monofragment}}$	$\alpha_{\text{difragment}}$	$\alpha_{\text{monofragment}} + \alpha_{\text{difragment}}$
0	-153.5452031	-1.4329414	--	--	--
0.0002	-153.5452468	-1.4328993	2187.519	-2101.902	85.617
0.0004	-153.5452862	-1.4328650	1039.205	-954.471	84.734
0.0008	-153.5452877	-1.4328842	264.471	-178.593	85.878
0.0016	-153.5452234	-1.4330329	15.882	71.532	87.415
0.0032	-153.5454216	-1.4331772	42.669	46.057	88.726
0.0064	-153.5468812	-1.4330780	81.939	6.672	88.611
0.0128	-153.5503186	-1.4350701	62.445	25.986	88.431
0.0256	-153.5657426	-1.4417015	62.682	26.734	89.415

Tot i que la suma de les dues contribucions efectivament sempre s'acosta molt al valor de la polaritzabilitat que es calcula directament a partir de l'energia total (88.77), la variabilitat que presenten els resultats dificulta molt assignar una polaritzabilitat parcial a cadascuna de les contribucions. És per aquest motiu, que aquest exemple (la taula 8) es

mostra únicament per justificar el criteri amb el qual s'escull un valor de la polaritzabilitat quan la variabilitat en els resultats és tal com aquesta.

Com en tots els càlculs de polaritzabilitat que s'havien mostrat fins aquest punt en el treball, també amb aquests s'ha intentat aplicar la correcció de Romberg per intentar convergir a un resultat més proper al correcte, però clarament, amb la variabilitat que presenten els resultats obtinguts, la correcció no resulta útil i per tant no se n'inclou cap exemple en aquesta secció de resultats.

En aquesta situació, on la correcció de Romberg no ens permet obtenir el valor al què convergeixen els diversos camps, i tampoc tenim disponibles valors analítics de la polaritzabilitat pels fragments (perquè no existeixen), cal escollir un nou mètode per triar un dels resultats. Com que s'observa (en l'exemple del C_4H_6 , però també en els càlculs per totes les altres molècules) que per dos camps consecutius hi ha valors de polaritzabilitats parcials amb un valor molt semblant, i que la semblança s'observa per les altres contribucions en els mateixos camps (en la majoria dels casos), ens basarem en aquest criteri per escollir el valor que s'assignarà a la polaritzabilitat parcial, ja que el fet que, al duplicar el camp aplicat, el valor calculat de la polaritzabilitat variï poc, indica que s'ha aconseguit una certa convergència.

Per tots els polímers fins a $C_{10}H_{12}$, els resultats de la descomposició (utilitzant el criteri explicat per escollir els valors parcials) són els següents:

Taula 9. Descomposició de la polaritzabilitat en contribucions monofragment i difragment, pels polímers fins a $C_{10}H_{12}$, calculats amb HF o B3LYP.

Molècula	Contribucions a α (HF)		Contribucions a α (B3LYP)	
	Monofragment	Difragment	Monofragment	Difragment
C_2H_4	-14	51	15	22
C_4H_6	62	26	106	-17
C_6H_8	-71	235	226	-55
C_8H_{10}	-456	720	445	-158
$C_{10}H_{12}$	-1063	1448	810	-372

I dues gràfiques amb els resultats de la taula (una per cada mètode) per facilitar-ne la visualització:

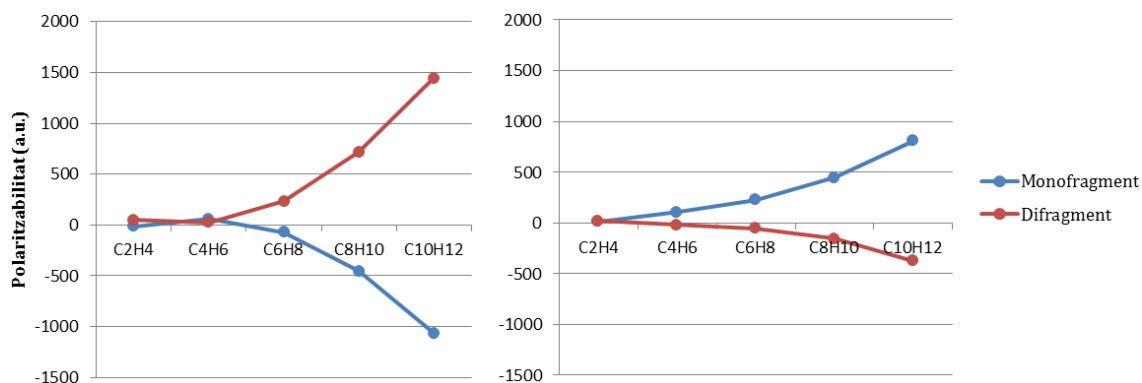


Figura 3. Representació gràfica dels resultats de la taula 9. Resultats HF (esquerra) i B3LYP (dreta).

Amb aquesta descomposició és molt difícil identificar la principal component que causa la sobreestimació en els càlculs de polaritzabilitat: la polaritzabilitat total (suma de les dues contribucions) coincideix amb el valor esperat, i efectivament s'observa en aquest la tendència esperada, augmentant ràpidament amb la mida del polímer, però també augmenten cadascuna de les dues contribucions, assolint valors molt més alts que el de la polaritzabilitat total però amb signes oposats de manera que es compensen. El que resulta encara més curiós és que la tendència s'inverteix completament al canviar de mètode, intercanviant-se els signes de les dues contribucions. Tot i que aquests resultats són molt diferents del que s'hauria pogut predir, en certa manera se'ls pot donar sentit ja que és comprensible que el valor que principalment defineix la polaritzabilitat total sigui la contribució difragment per HF i la contribució monofragment per B3LYP, ja que els mètodes DFT tenen dificultat per descriure correctament les interaccions a llarga distància, essent qualificats sovint com a curts de vista (*short-sighted*)^[14].

Però pel que fa a l'objectiu del treball, com que aquests resultats no ens permeten trobar la component que busquem, caldrà plantejar una descomposició diferent.

5.2. Descomposició de la polaritzabilitat total en polaritzabilitats dels fragments

Tal com explica l'Equació (10), podem obtenir l'energia d'un fragment ($\epsilon_{\text{fragment}}$) com la seva energia monofragment més la meitat de les energies difragment en què participa. Com hem fet al llarg del treball, calculant la menys segona derivada d'aquesta energia respecte el camp elèctric, obtenim la polaritzabilitat que cada fragment contribueix a la polaritzabilitat total, i comparant els resultats obtinguts per HF i B3LYP podem obtenir

informació sobre quin fragment és més rellevant en l'augment de la polaritzabilitat calculada que s'observa al canviar de mètode.

Com a primera descomposició, per mantenir al mínim les diferents categories a comparar, podem definir un fragment que siguin els carbonis terminals (els extrems CH₂) i un segon fragment que inclogui totes les unitats -CH- internes.

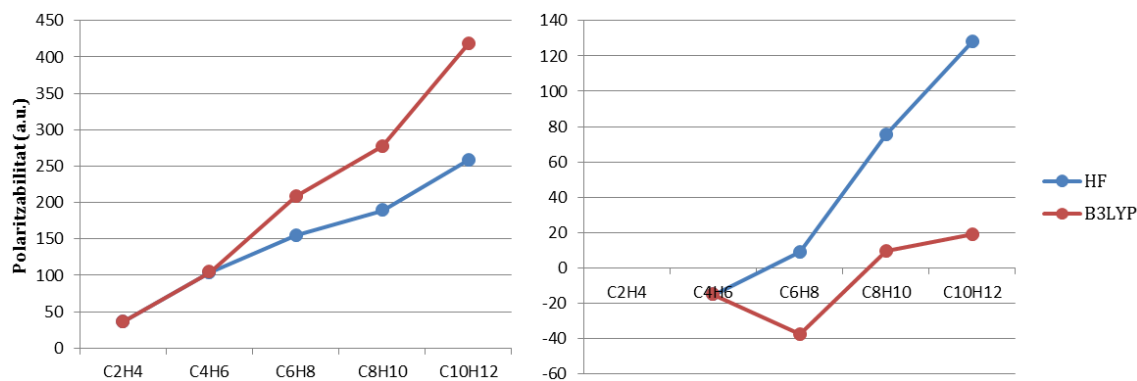


Figura 4. Contribució, a la polaritzabilitat total, dels CH₂ terminals (gràfica de l'esquerra) i de les unitats -CH- internes (gràfica de la dreta) en funció de la mida del polímer. Comparació entre els resultats obtinguts per HF i B3LYP.

En la contribució dels CH₂ terminals (gràfica de l'esquerra en la figura 4) s'observa molt bé la tendència que busquem: B3LYP calcula valors superiors a HF, i la diferència es fa més gran al augmentar la mida del polímer. Però per la contribució dels fragments interns (gràfica de la dreta en la figura 4), s'observa la tendència inversa, obtenint valors més alts per HF que B3LYP (el punt del C₄H₆ podria no tenir-se en compte al analitzar la tendència, ja que es tracta d'un polímer molt petit i els dos mètodes encara obtenen el mateix resultat). Al sumar les dues contribucions és B3LYP el mètode que calcula els valors més elevats (tal com caldria esperar) però amb els resultats representats així (en gràfiques separades i amb escales diferents) no és la manera ideal per visualitzar-ho. Una alternativa és representar, en comptes de valors de polaritzabilitat pels dos mètodes, la diferència entre el valors calculats per B3LYP i HF, i expressats en termes relatius a la polaritzabilitat calculada per HF per tal de tenir tots els resultats en la mateixa escala. La fórmula per aquests nous valors seria:

$$\text{Sobreestimació relativa (\%)} = \frac{\alpha_{B3LYP} - \alpha_{HF}}{\alpha_{HF}} \cdot 100 \quad (13)$$

En termes relatius, la sobreestimació esperada pels càlculs B3LYP respecte els càlculs HF és la següent:

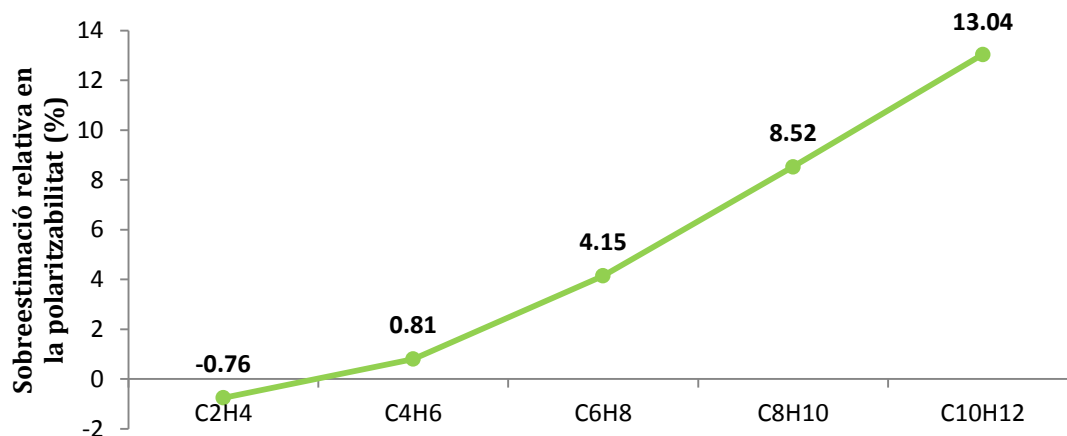


Figura 5. Sobreestimació relativa, calculada com es descriu en l'Equació (13), que s'observa en els valors de polaritzabilitat total calculats per APOST-3D.

I si representem els mateixos resultats que en les gràfiques de la figura 4, però amb aquesta fórmula alternativa explicada, obtenim:

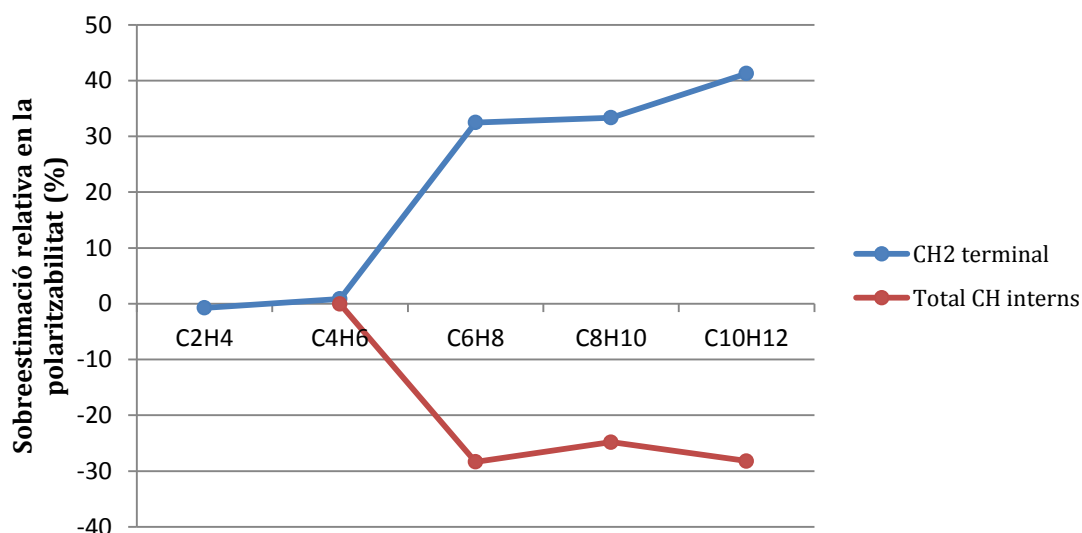


Figura 6. Sobreestimació relativa (dels càlculs B3LYP per sobre dels càlculs HF) de cadascuna de les dues contribucions a la polaritzabilitat: la dels CH₂ terminals, i la dels CH interns.

Per analitzar la tendència en la figura 6 es podrien ignorar els dos primers punts (corresponents al C₂H₄ i C₄H₆) perquè en aquestes molècules tan petites les sobreestimacions d'un mètode respecte l'altre encara no s'observen, i per tant les sobreestimacions relatives són molt properes a zero. En la resta de punts, s'observa que la sobreestimació en la polaritzabilitat que és deguda als -CH- interns es manté en una zona constant, mentre que la sobreestimació en la contribució del CH₂ terminal tendeix a augmentar. Això significa que, al augmentar la mida del polímer, tot i que augmenta el nombre d'unitats internes mentre que les unitats terminals es mantenen constants,

s'observa que la sobreestimació de la polaritzabilitat és constant per les unitats internes, però augmenta per les terminals, el qual és un indicatiu que la font de la sobreestimació de la propietat total es troba en algun càlcul on intervien els fragments terminals.

Com s'explica en el resum i en els objectius, el motiu pel qual buscàvem el fragment de la molècula amb més efecte en la sobreestimació de la polaritzabilitat total era per poder, més endavant, calcular aquestes propietats corregint la sobreestimació d'aquests fragments i aconseguint així arribar a un resultat correcte per la propietat total. Això implica que el següent pas seria analitzar quins termes en l'expressió matemàtica contribueixen més a la sobreestimació d'aquests fragments, i llavors modificar localment la forma del funcional B3LYP per tal de calcular correctament la contribució de cada fragment i així corregir la sobreestimació. Però com que en aquest treball l'objectiu era localitzar la font d'aquesta sobreestimació, dedicarem la resta del treball a buscar altres informacions d'interès, i l'estudi dels termes matemàtics es podrà fer més endavant amb tota la informació possible d'aquest anàlisi.

5.3. Anàlisis complementàries

Tot i que observant les tendències dels resultats en l'apartat anterior ja hem trobat una possible explicació que buscàvem pel problema que estem estudiant, encara podem buscar més resultats descomposant la polaritzabilitat total de maneres diferents. L'objectiu d'aquestes descomposicions alternatives és simplement intentar obtenir més informació, expandir en la possible explicació que hem trobat, i comprovar que no arribem a conclusions contradictòries, sinó que els resultats són coherents amb l'anàlisi realitzat.

5.3.1. Desglossament de la contribució del conjunt (-CH-)_n intern en les *n* unitats -CH-

En l'apartat 5.2 donàvem especial importància a la distinció entre CH₂- terminal i -CH- intern, però tota la contribució dels -CH- interns l'expressàvem com una suma. Una primera descomposició alternativa seria dividir aquest conjunt intern en cadascun dels fragments -CH-, definint un fragment per cada carboni i els seus hidrògens. És a dir, que tindríem el fragment terminal CH₂- i cada -CH- intern seria un altre fragment.

Una breu nota tècnica, per tal que tot quedi explicat en aquest anàlisi, és que aquesta descomposició no significaria que, per exemple, pel $C_{10}H_{12}$ fos necessari estudiar la tendència de 10 fragments diferents, ja que per simetria el sisè seria igual al cinquè, el setè igual al quart, el vuitè igual al tercer, etc. Conceptualment, és el mateix considerar que es defineixen fragments de dos carbonis (i els seus hidrògens) equidistants del centre de la molècula, com considerar que només es consideren els primers cinc fragments i les seves contribucions a la polaritzabilitat són multiplicades per dos.

Tornant als resultats que s'obtenen amb aquesta descomposició, curiosament, si es divideix la molècula en un fragment per cada carboni, trobem que el mètode que prediu resultats per sobre de l'altre s'alterna al passar d'un fragment al següent adjacent en el polímer. És a dir, pel CH_2 - terminal, B3LYP calcula una contribució de polaritzabilitat superior a la que s'obté amb HF. Però pel primer $-CH-$ intern, HF calcula valors superiors a B3LYP, i pel següent $-CH-$ tornen a canviar-se. En la figura 7 es representa la sobreestimació relativa de cada fragment, i es veu que el signe d'aquesta canvia al passar al següent fragment, indicant que s'alterna el mètode que sobreestima la contribució de cada fragment.

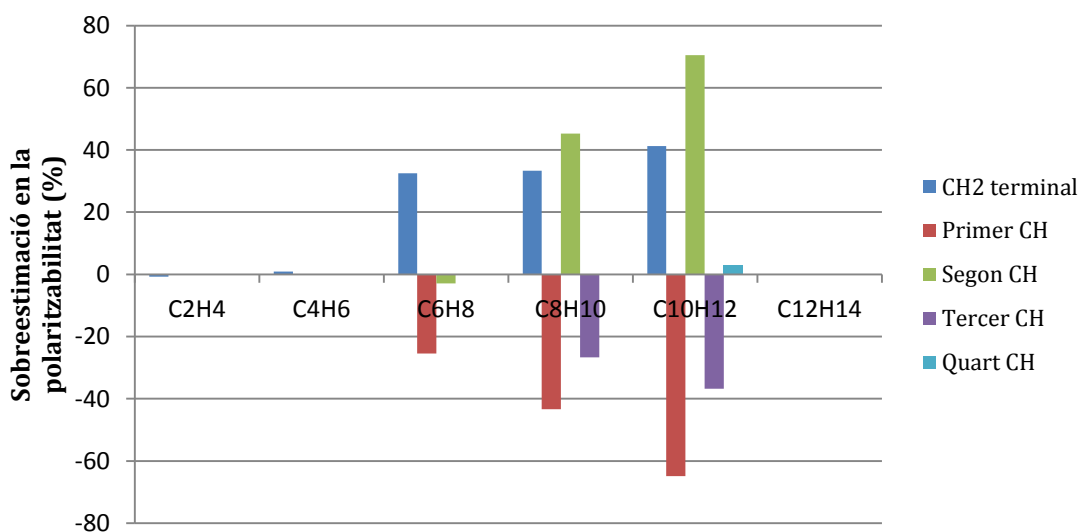


Figura 7. Sobreestimació relativa de B3LYP respecte HF en els càlculs de polaritzabilitat de cadascun dels fragments en la molècula (essent cada fragment un dels carbonis del polímer). L'alternança del signe en la sobreestimació relativa significa que el mètode que sobreestima per sobre de l'altre s'alterna al passar d'un carboni a l'adjacent.

El C_8H_{10} i $C_{10}H_{12}$ són exemples clars d'aquesta inversió de signe, i en el C_4H_6 també es pot observar (tot i que els valors són molt petits). Pel C_6H_8 també s'observa la inversió amb l'excepció del segon $-CH-$, però ràpidament s'observa la tendència d'aquest fragment (barra verda en la figura) al comparar amb els dos polímers següents. Pel C_2H_4 no s'inclou

cap punt perquè només hi ha unitats CH_2 - terminals (i per tant no pot observar-se alternança).

Aquest fenomen suggereix que si agrupéssim els carbonis adjacents de dos en dos, potser una part d'aquest fenomen es cancel·laria, el qual podria tenir a veure amb algun efecte que es dona entre els dos carbonis d'un doble enllaç i que no té sentit intentar descomposar. En el següent apartat s'estudien els resultats quan es defineix un fragment per cada doble enllaç.

5.3.2. Descomposició de la polaritzabilitat en fragments etilènics

Si definim uns nous fragments formats pels carbonis (i hidrògens) de cada doble enllaç, i expressem per cada doble enllaç la sobreestimació relativa dels valors de polaritzabilitat B3LYP respecte HF, en funció de la mida del polímer (tal com fèiem en la figura 7, però ara amb més fragments), obtenim:

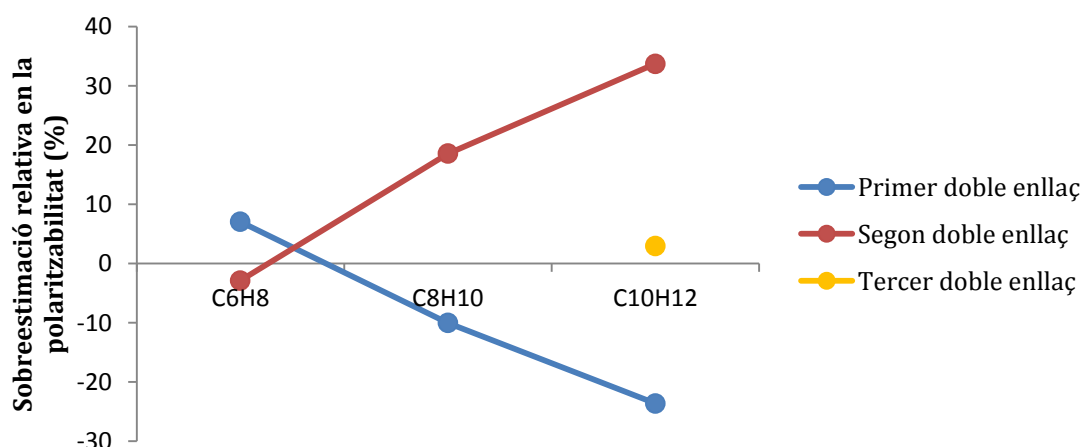


Figura 8. Sobreestimació relativa (dels càlculs B3LYP per sobre dels càlculs HF) de les contribucions de cada doble enllaç a la polaritzabilitat total, en funció de la mida del polímer.

En la figura 8, els punts corresponents al C_2H_4 i C_4H_6 no s'han inclòs perquè amb aquesta nova definició de fragment només tenen un tipus de fragment (únicament contenen $\text{CH}_2=\text{CH}$ - terminals), i per tant és impossible descomposar el total en categories diferents. Evidentment, el seu valor sense descomposar és simplement igual al total i per tant incloure'ls únicament distorsiona les tendències en la gràfica. Pel tercer doble enllaç, únicament hi ha un punt així que la seva contribució podria ser sumada al segon doble enllaç i fer una distinció entre dobles enllaços terminals o interns, on s'observaria una tendència molt clara. Tot i així, és molt fàcil deduir a partir de la figura quin seria el

resultat amb aquesta agrupació, i deixant-la figura així s'observa la distinció que volíem fer (dels dobles enllaços per separat).

Pel que fa a l'anàlisi de la figura 8: s'observa que pel doble enllaç terminal, la polaritzabilitat calculada per B3LYP és inferior a la que calcula HF (el qual ha de ser efecte del primer -CH- perquè pel CH₂- terminal la sobreestimació estava clarament en B3LYP), i per la resta de dobles enllaços la sobreestimació tendeix a estar sempre en B3LYP. Tot i que aquestes tendències observades serien una molt bona indicació per saber on continuar dirigint la investigació, el problema d'aquest anàlisi és que al fer els fragments més grans, la quantitat de punts en les gràfiques disminueix molt ràpidament, dificultant molt l'observació de tendències clares (l'exemple clar és el tercer doble enllaç, pel qual són necessaris els resultats de més polímers per observar a què tendeixen els seus valors).

6. CONCLUSIONS

In this work, we verified that the total polarizability of polyacetylene oligomers can be calculated as the second derivative of the total energy with respect to an external electric field using the finite field method, with excellent results using the energies calculated by GAUSSIAN.

After this, we attempted to do the same using the APOST-3D program, and after a phase of tests and improvements to the program we managed to reduce the error to an acceptable level which allowed us to obtain similar results.

These improvements made it possible to achieve the main objective of this work: with the new version of APOST-3D, we were able to decompose the total polarizabilities of each oligomer into contributions of several fragments of the molecule, and analysing the results we found tendencies suggesting that the main source of the overestimation of the polarizability values can be found within the terminal CH₂- fragments of the polymers.

In future works, this decomposition can be repeated for longer polyacetylene chains (which require longer calculation times and thus could not be included in this work) and higher-order optical properties such as γ . The overestimation observed in the γ results is even greater than that of α , which would improve the analysis for the smaller oligomers. However, much better accuracy is required in the calculations for γ to be calculable using the same finite field method (because the change in energy caused by the second hyperpolarizability when an electric field is applied is much smaller than the change caused by the polarizability), so further improvement of the APOST-3D program would be necessary.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W., Weinreich, G., *Phys. Rev. Lett.*, **1961**, 7, 118.
2. Haitao Sun Jochen Autschbach, *Chem. Phys. Chem.*, **2013**, 14, 2450-2461.
3. Nénon, S., Champagne, B., Spassova, M. I., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 7083-7088.
4. M. Belén Oviedo, Niranjana V. Ilawe, and Bryan M. Wong, *J. Chem. Theory Comput.*, **2016**, 12, 3593-3602.
5. Mandado, M., Van Alsenoy, C., Geerlings, P., De Proft, F., Mosquera, R. A., *Chem. Phys. Chem.*, **2006**, 7, 1294-1305.
6. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, **1990**, Clarendon, Oxford.
7. Bader, R. F. W., *Chemical Reviews*, **1991**, 91, 893-928.
8. Mayer, I., Salvador, P., *Journal of Chemical Physics*, **2004**, 120, 5046.
9. Mayer, I., Salvador, P., *Journal of Chemical Physics*, **2013**, 139, 071103.
10. Frisch, M. J., et al., *Gaussian 09*, **2009**, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
11. Salvador, P., Ramos-Cordoba, E., *APOST-3D*, **2014**, Institute of Computational Chemistry and Catalysis, University of Girona, Girona.
12. Lebedev, V. I., Laikov, D. N., *Doklady Mathematics*, **1999**, 59, 477-481.
13. Limacher, P., Mikkelsen, K., Lüthi, H., *Journal of Chemical Physics*, **2009**, 130, 194114.
14. Kirtman, B., Bonness, S., Ramirez-Solis, A., Champagne, B., Matsumoto, H., Sekino, H., *Journal of Chemical Physics*, **2008**, 128, 114108.