

Estudio DFT y QTAIM de moléculas orgánicas (PAZ, CHR, TCNQ, PTZ, PMA y BINA) con posible aplicación en electrónica molecular

Emilbus A. Uribe*, Gabriel Fernando Acevedo-Amaya**

<https://dx.doi.org/10.14718/EncuentroCienc.Básicas.2020.4.11>

Resumen

Se hicieron cálculos UB3LYP con las bases DGDZVP y 6-311G(d) para estudiar seis moléculas orgánicas (PAZ, CHR, TCNQ, PTZ, PMA y BINA). Se usó la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) para describir los tipos de enlace químico presentes en estas moléculas. Las energías de interacción se correlacionaron con los valores de la densidad electrónica, la densidad de energía potencial y el laplaciano de la densidad en los puntos críticos de enlace (BCP). Las interacciones C-S, C-N, C-C, C-O y C-H se clasificaron como capa compartida y los enlaces S-S, como capa cerrada usando el laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$. Cuando se consideró la relación $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$, se clasificaron las interacciones S-S como capa cerrada intermedia.

Palabras clave: electrónica molecular, teoría de los funcionales de la densidad, teoría cuántica de átomos en moléculas.

* Docente del Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Santo Tomás. Correo electrónico: emilbusuribe@usantotomas.edu.co

** Docente del Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Santo Tomás, Bogotá. Correo electrónico: gabrielacevedo@usantotomas.edu.co

A DFT and QTAIM Study of Organic Molecules (PAZ, CHR, TCNQ, PTZ, PMA and BINA) with Possible Application in Molecular Electronic

Abstract

UB3LYP calculations with the DGDZVP and 6-311G(d) basis sets have been used to study 6 organic molecules (PAZ, CHR, TCNQ, PTZ, PMA and BINA). Bader's Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) has been used for describing different types of chemical bonding present in these molecules. Interactions energies were correlated with the values of the electron density, the potential energy density, and the Laplacian of the density at the bond critical points (BCPs). The C-S, C-N, C-C, C-O y C-H interactions were classified as shared shell and the S-S bonds as closed shell using the Laplacian of $\rho(r)$. When it was considered the ratio $|V(r)|/G(r)$, we could classify the S-S interactions as transit closed shell.

Keywords: molecular electronics, density functional theory (DFT), quantum theory of atoms in molecules (QTAIM).

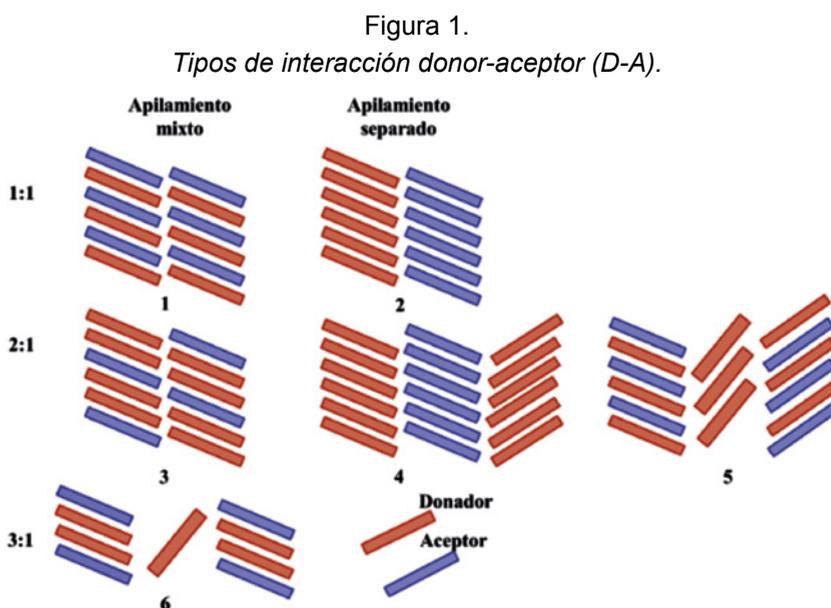
Introducción

La electrónica molecular es un área de investigación en desarrollo que busca usar moléculas orgánicas, que puedan comportarse como materiales conductores y semiconductores, en dispositivos electrónicos (Heath y Ratner, 2003).

Los estudios relacionados con los semiconductores orgánicos (SO) iniciaron en la década del setenta, cuando Shirakawa en colaboración con Louis, MacDiarmid, Chiang y Heeger (1977) descubrieron que moléculas orgánicas podían conducir la electricidad. Por sus investigaciones y la importancia de su descubrimiento, entre otras, se hicieron merecedores del premio Nobel de Química en el año 2000. Hoy, se conoce que los SO tienen flexibilidad mecánica y estructural, bajo peso y facilidad de fabricación y ensamblaje respecto a los semiconductores inorgánicos (Chen, Bai, Wang, Zhang y Tang, 2015). Estas y otras ventajas han hecho que

el diseño, la síntesis y el uso de semiconductores orgánicos (SO) sean objeto de numerosos estudios teóricos y experimentales.

Los SO están formados por agregados moleculares orgánicos en los que unas moléculas actúan como donador, que absorbe el fotón y que a continuación deberá ceder el electrón a un segundo material orgánico denominado aceptor (Pérez, 2016). En cuanto a la forma física de la interacción donador-aceptor (D-A), se conoce que ocurre por medio de un: a) apilamiento mixto, o b) apilamiento separado en proporciones 1:1, 2:1 y 3:1, como se muestra en la Figura 1.



Fuente: Zhang, J., Xu, W., Sheng, P., Zhao, G. y Zhu, D. (junio, 2017). Organic Donor-Acceptor Complexes as Novel Organic Semiconductors. *Accounts of Chemical Research*, 50(7). Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.accounts.7b00124>, p. 1656.

Para que la unión D-A sea eficaz es necesario que: a) la energía del fotón incidente sea mayor que la diferencia de energía entre los orbitales HOMO-LUMO del material orgánico (HOMO, de su nombre en inglés highest occupied molecular orbital, y LUMO, lowest unoccupied molecular orbital). Para ello se requieren materiales orgánicos semiconductores con diferencias de energía HOMO-LUMO inferiores 2eV (Pérez, 2016); b) las moléculas que actúan como donador y aceptor deben ser polímeros conjugados que permitan una alta movilidad electrónica o cercana a la de uno inorgánico como el silicio monocristalino, que es de $1500\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Pérez, 2016).

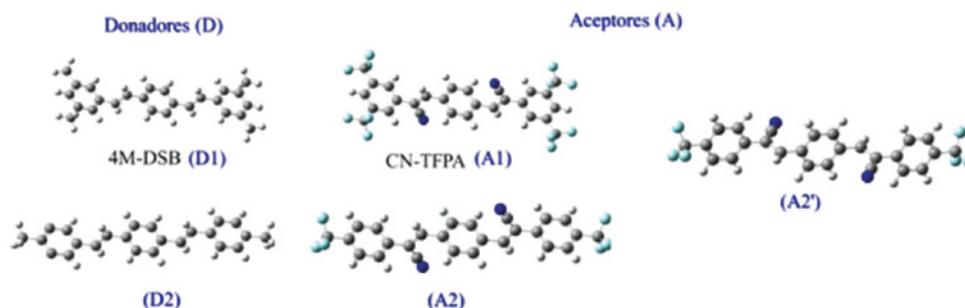
El P3HT (poli(3-hexiltiofeno)) es uno de los polímeros donadores más estudiados. Su movilidad electrónica es de $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Pérez, 2016). Aunque no se conocen estudios de polímeros orgánicos con una movilidad del orden de la del silicio, sí se conoce otro tipo de polímeros como el 4M-DSB y el CN-TFPA (Figura 2), que tienen una movilidad mayor que la del P3HT, lo que motiva aún más la búsqueda de una combinación D-A más eficiente en cuanto a movilidad electrónica se refiere.

En el año 2013, Park y otros autores (2013) estudiaron las interacciones entre el 4M-DSB y el CN-TFPA que actúan como donador y aceptor, respectivamente, en un apilamiento 1:1 (Figura 2). Encontraron que el ensamblaje molecular D-A es promovido por las transformaciones isométricas y por las interacciones de tipo coulomb y puentes de hidrógeno que ocurren entre ellas.

En el año 2015, Chen y colaboradores (2015) hicieron un estudio teórico utilizando el funcional B3LYP de la teoría de los funcionales de la densidad DFT (de sus siglas en inglés, density functional theory) y la base 6-311G(d), para estudiar teóricamente la combinación de moléculas donador-aceptor estudiada por Park y otros autores (2013) (4M-DSB y el CN-TFPA) y la combinación D2-A2 y D2-A2' que se muestran en la Figura 2. Como resultado, se logró una mejor comprensión de la interacción D-A de cada uno de estos sistemas; la combinación D1-A1 es el mejor material que permitió una mayor movilidad electrónica.

Figura 2.

Moléculas orgánicas donadoras yceptoras estudiadas por Park y colaboradores



Fuente: Chen et al. (2015). The Impact of Molecular Stacking Interactions on the Electronic Structure and Charge Transport Properties in Distyrylbenzene (DSB-) Based D-A Complexes: a Theoretical Study. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5(59), p. 47682.

El color celeste representa átomos de flúor, el azul oscuro los átomos de nitrógeno, el gris oscuro átomos de carbono y el gris claro los átomos de hidrógeno.

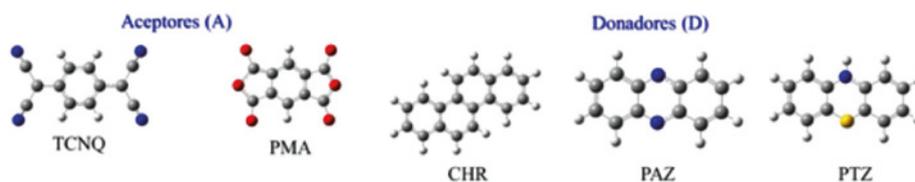
Geng, Zheng, Shuai, Zhu y Yi (2015) estudiaron las combinaciones entre un donador que puede ser TCNQ o el PMA y entre aceptadores como el CHR, PAZ, PTZ (Figura 3) y encontraron que la transferencia de carga depende del alineamiento entre las dos moléculas; en otras palabras, del tipo de interacción química que ocurre entre ellas.

Conscientes de la importancia del estudio de las interacciones intermoleculares presentes en estos sistemas, en 2016 adelantamos un estudio en el que se hizo la caracterización del enlace químico presente entre el P3HT y el PCBM. Se encontró que entre ellos ocurre una interacción no covalente (capa cerrada) que involucra átomos de hidrógeno (Rodríguez, Matta, Uribe, Götz, Castillo-Alvarado y Molina, 2016). Esta interacción fue caracterizada con parámetros de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace (3,-1) (Bader, 1994).

En este trabajo se hizo la optimización y la caracterización de las interacciones químicas presentes en los monómeros PAZ, CHR, TCNQ, PTZ y PMA. Se halló la estructura de mínima energía de cada uno de ellos y se clasificaron sus enlaces químicos de acuerdo con la teoría QTAIM (de sus siglas en inglés, quantum theory of atoms in molecules), de Richard Bader (1994).

Figura 3.

Moléculas orgánicas donadoras yceptoras de electrones estudiadas por Geng y colaboradores



Fuente: Geng, H., Zheng, X., Shuai, Z., Zhu L. y Yi, Y. (diciembre, 2015). Understanding the Charge Transport and Polarities in Organic Donor–Acceptor Mixed-Stack Crystals: Molecular Insights from the Super-Exchange Couplings. *Advanced Materials*, 27(8), p. 2.

El color amarillo representa átomos de azufre, el rojo los átomos de oxígeno, el azul oscuro los átomos de nitrógeno, el gris oscuro átomos de carbono y el gris claro los átomos de hidrógeno.

Por otro lado, también se abordó el estudio de sistemas químicos que son considerados como nanoalambres del tipo SAM (de sus siglas en inglés, self assembled monolayer).

Los SAM están formados por el autoensamblaje de un grupo de moléculas orgánicas entre dos electrodos metálicos, en algunas ocasiones de Au (Karthäuser, 2011). Experimentalmente, la adsorción y la desorción de moléculas orgánicas azufradas adsorbidas sobre superficies metálicas de oro ha sido estudiada (Gautier, Taras, Gladiali y Bürgi, 2008), pero los trabajos teóricos en esta área son pocos y son aún más escasos los relacionados con la caracterización química de las interacciones cúmulo-molécula orgánica azufrada-cúmulo (Krüger, Fuchs, Rousseau, Marx y Parrinello, 2001).

En el año 2016 también estudiamos los sistemas $Au_4-S-C_nH_{2n}-S'-Au_4'$ con $n=2-5$ haciendo uso de las teorías DFT y QTAIM. Se optimizaron las geometrías de estos sistemas y se clasificaron las estructuras optimizadas como mínimos o estados de transición. Para los mínimos se hizo caracterización del enlace químico y se encontró, entre otras cosas, que las interacciones Au-Au y S-Au son del tipo capa cerrada (no covalente) y que esta unión puede ocurrir geoméricamente de cuatro formas (Rodríguez, Uribe, Baltazar-Méndez, Autschbach, Castillo-Alvarado y Gutiérrez-González, 2016).

En este trabajo se presentan los resultados de las geometrías optimizadas de moléculas orgánicas tipo BINA que han sido consideradas como posibles moléculas orgánicas a participar en sistemas SAM y que han sido experimentalmente estudiadas con cúmulos de Au (Gautier et al., 2008). También se exponen los resultados de la caracterización del enlace químico de los sistemas aislados BINA.

Metodología

Optimización geométrica

Sistema donador-aceptor molécula orgánica

Se utilizó el funcional UB3LYP y la base 6-311G(d) implementados en el programa Gaussian09 para optimizar las geometrías de los monómeros PAZ, TCNQ, PTZ, CHR y PMA y del dímero PMA-PAZ y PMA-PTZ.

Sistema Au₄-BINA

Para el cálculo de las moléculas orgánicas del tipo BINA se utilizó el funcional UB3LYP y la base DGDZVP, también implementados en Gaussian09.

Para todos los sistemas de estudio se hizo un análisis termoquímico y, de acuerdo con los valores de la frecuencia, se clasificaron como mínimos o estados de transición de primer orden.

Caracterización de las interacciones químicas

Para los sistemas donador-aceptor se obtuvieron las superficies de densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ con la función de onda UB3LYP/6-311G(d) y el programa AIM2000 (Biegler-König y Schönbohm, 2002) y para los sistemas Au₄-BINA se utilizó la función de onda B3LYP/DGDZVP para las BINA.

Se verificó que las superficies tuvieran una topología correcta, es decir, que cumplieran con la relación de Poincaré-Hopf: $n-b+r-c=1$ (donde n es el número de atractores nucleares (3,-3) y b , r y c son el número de puntos críticos de enlace (3,-1), anillo (3,+1) y caja (3,+3), respectivamente (Bader, 1994). Después se hizo un análisis topológico de $\rho(\mathbf{r})$ de cada uno de los sistemas y se extrajeron las propiedades topológicas de $\rho(\mathbf{r})$ en los puntos críticos de enlace (3,-1) como: densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$), densidad de energía cinética ($G(\mathbf{r})$) y densidad de energía potencial ($V(\mathbf{r})$) (Espinosa, Alkorta, Elguero y Molins, 2002).

Con base en el signo del $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ y los valores de densidad de energía total $H(\mathbf{r})$ ($H(\mathbf{r})=G(\mathbf{r})+V(\mathbf{r})$) en el punto crítico de enlace (3,-1) y la magnitud $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$, se clasificaron las interacciones como interacciones de capa compartida pura, capa cerrada intermedia y capa cerrada pura (Uribe, Daza y Villaveces, 2010); (Uribe, Daza, Villaveces y Delgado, 2009).

Resultados y discusión

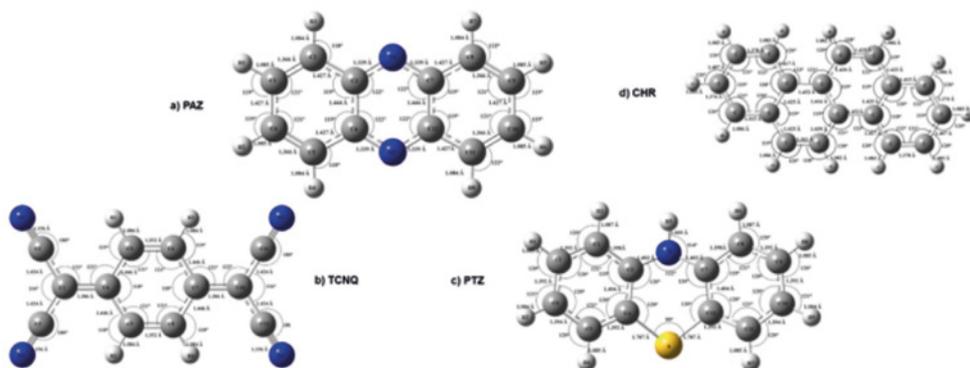
Optimización geométrica

Sistema donador-aceptor molécula orgánica

Se optimizaron las geometrías de los monómeros PAZ, TCNQ, PTZ, CHR (Figura 4) y PMA (Figura 5) utilizando el nivel de teoría B3LYP/6-311G(d) implementado en Gaussian09. Se encontró que todos los monómeros TCNQ, PMA, CHR, PAZ y PTZ tienen geometrías planas con longitudes de enlace C-H de aproximadamente 1.08Å, C-C de 1.4Å, C-N de 1.3Å, C-S de 1.8Å y C-O de 1.8Å.

Figura 4.

Parámetros geométricos optimizados para PAZ, TCNQ, PTZ y CHR

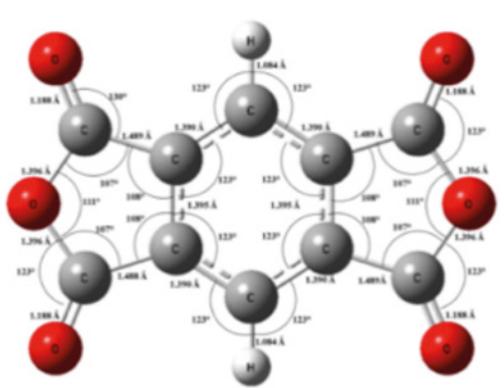


Fuente: elaboración propia.

El color amarillo representa átomos de azufre; el azul oscuro, los átomos de nitrógeno; el gris oscuro, átomos de carbono, y el gris claro, los átomos de hidrógeno.

También se halló que los monómeros TCNQ, PMA, CHR, PAZ y PTZ son mínimos con valores positivos de frecuencias de vibración. El monómero más estable energéticamente es PTZ, seguido de PMA; el PAZ es el menos estable de los cinco. Las diferencias entre el monómero PTZ y el PMA, CHR, TCNQ y PAZ son de 2229eV, 6053eV, 6450eV y 9362eV, respectivamente.

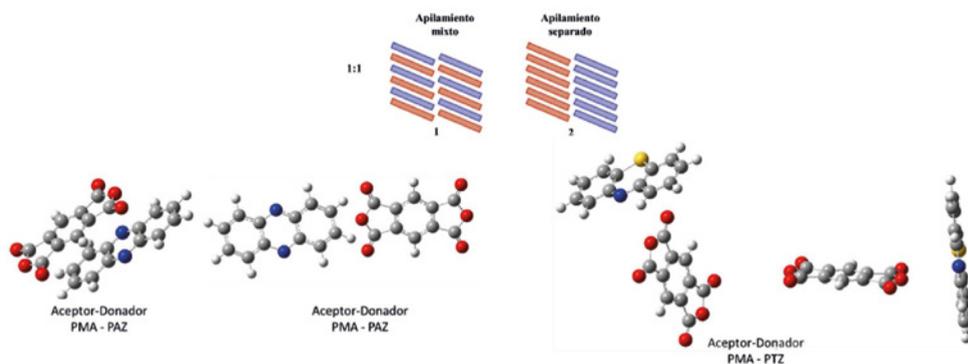
Figura 5.
Estructura optimizada del monómero PMA



Fuente: elaboración propia.

El color rojo representa átomos de oxígeno; el gris oscuro, los átomos de carbono, y el gris claro, los átomos de hidrógeno.

Figura 6.
Dímeros PMA-PAZ y PMA-PTZ considerados en este estudio



Fuente: elaboración propia.

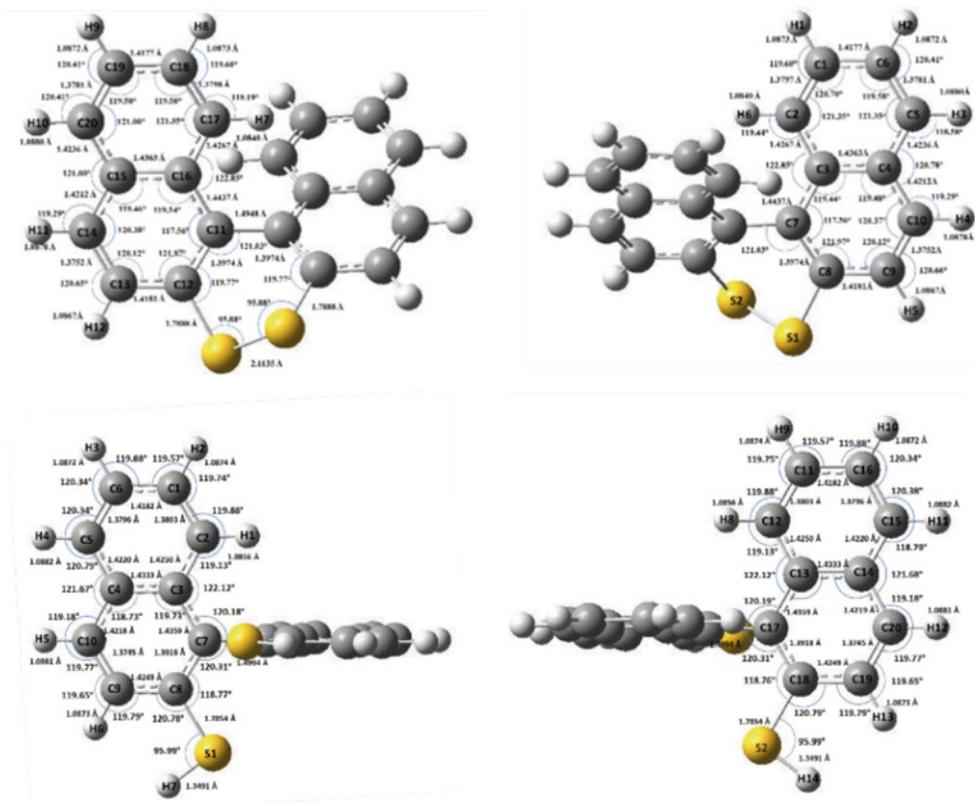
Sistema Au_4 -BINA

Se optimizaron las geometrías de dos isómeros del tipo BINA (Figura 7) utilizando el nivel de teoría UB3LYP/DGDZVP implementado en el programa Gaussian09. Las longitudes de enlace C-C tienen valores promedio de aproximadamente 1.4Å, mientras que las longitudes C-H son de aproximadamente 1.1Å.

El isómero 2 (con uniones S-S) es menos estable energéticamente que el isómero 1 (sin uniones S-S) de la Figura 7 por 32,72eV.

Figura 7.

El isómero 2 (con uniones S-S) se muestra en la parte de arriba y el isómero 1 (sin uniones S-S) en la parte de abajo



Fuente: elaboración propia.

Caracterización de las interacciones químicas

Se determinaron los valores de densidad electrónica ($\rho(r)$), laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho(r)$), densidad de energía cinética ($G(r)$), densidad de energía potencial ($V(r)$), densidad de energía total $H(r)$ ($H(r)=G(r)+V(r)$) y las relaciones $|V(r)|/G(r)$ y $H(r)/\rho(r)$ en el punto crítico de enlace (3,-1) para las interacciones presentes tanto en los sistemas a) donador-aceptor, y b) Au₄-BINA.

Los resultados muestran que las interacciones C-S, C-N, C-C, C-O y C-H presentes en los sistemas se clasifican como capa compartida pura con valores superiores a 2 para la relación $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$, mientras que la interacción S-S presente en el isómero 2 BINA es del tipo capa cerrada intermedia con valores de $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ entre 1 y 2.

Los valores para la $\rho(\mathbf{r})$ en el punto crítico de enlace (3,-1) las interacciones C-S, C-N, C-C, C-O y C-H varían entre 0,189u.a y 0,309u.a. Las interacciones C-C son las que tienen mayores valores de $\rho(\mathbf{r})$ y las C-S son las de menor valor de $\rho(\mathbf{r})$ lo que tiene relación con los valores de las longitudes de enlace C-C y C-S. Cuanta mayor longitud de enlace (C-S de 1.787Å), menor valor de $\rho(\mathbf{r})$ y cuanta menor longitud de enlace (C-C de 1.3Å), mayor valor de $\rho(\mathbf{r})$.

Conclusiones

Los monómeros TCNQ, PMA, CHR, PAZ y PTZ son planos con longitudes de enlace C-H de aproximadamente 1,08Å, C-C de 1,4Å, C-N de 1,3Å, C-S de 1,8Å y C-O de 1,8Å. Los sistemas isoméricos del tipo BINA no son planos y se observa que, a pesar de tener el mismo número de átomos, en uno el enlace S-S está presente y en el otro no.

El monómero más estable es PTZ y es 2229eV, 6053eV, 6450eV y 9362eV más estable que PMA, CHR, TCNQ y PAZ, respectivamente. Para el caso de las BINA el isómero con uniones S-S es menos estable que el que no presenta interacción S-S.

Las interacciones C-S, C-N, C-C, C-O y C-H presentes en los monómeros TCNQ, PMA, CHR, PAZ y PTZ y en las BINA se clasifican como capa compartida pura con valores superiores a 2 para la relación $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$. La única interacción del tipo capa cerrada intermedia con valores de $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ entre 1.

Referencias

- Bader, R. (1994). *Atoms in molecules: A Quantum Theory*. Oxford: Clarendon Press.
- Biegler-König, F. y Schönbohm, J. (2002). Update of the AIM2000-Program for Atoms in Molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 23(15), 1489-1494.

- Chen, X., Bai, F., Wang, H., Zhang, H. y Tang, Y. (2015). The Impact of Molecular Stacking Interactions on the Electronic Structure and Charge Transport Properties in Distyrylbenzene (DSB-) Based D-A Complexes: a Theoretical Study. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5(59), 47681-47691.
- Espinosa, E., Alkorta, I., Elguero, J. y Molins, E. (2002). From Weak to Strong Interactions: A Comprehensive Analysis of the Topological and Energetic Properties of the Electron Density Distribution Involving X-H...F-Y Systems. *The Journal of Chemical Physics*, 117(12), 5529-5542.
- Gautier, C., Taras, R., Gladiali, S. y Bürgi, T. (marzo, 2008). Chiral 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Dithiol-Stabilized Gold Clusters: Size Separation and Optical Activity in the UV-Vis. *Chirality*, 20(3-4), 486-493.
- Geng, H., Zheng, X., Shuai, Z., Zhu L. y Yi, Y. (diciembre, 2015). Understanding the Charge Transport and Polarities in Organic Donor-Acceptor Mixed-Stack Crystals: Molecular Insights from the Super-Exchange Couplings. *Advanced Materials*, 27(8), 1443-1449.
- Heath, J. y Ratner, M. (Mayo, 2003). Molecular Electronics. *Physics Today*, 56(5), 43.
- Karthäuser, S. (enero, 2011). Control of Molecule-Based Transport for Future Molecular Devices. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(1).
- Krüger, D., Fuchs, H., Rousseau, R., Marx, D. y Parrinello, M. (septiembre, 2001). Interaction of Short-Chain Alkane Thiols and Thiolates with Small Gold Clusters: Adsorption Structures and Energetics. *Journal of Chemical Physics*, 115(10), 4776-4786.
- Park, S., Varghese, S., Kim, J., Yoon, S., Kwon, O., An, B. y Gierschner, J. (marzo, 2013). Tailor-Made Highly Luminescent and Ambipolar Transporting Organic Mixed Stacked Charge-Transfer Crystals: An Isometric Donor-Acceptor Approach. *Journal of the American Chemical Society*, 135(12), 4757-4764.
- Pérez, M. (2016). *Diseño y síntesis de semiconductores orgánicos, con capacidad de organización, alta movilidad de portadores de carga y bajo band GAP*. (Tesis de pregrado). Recuperada de Archivo Digital Universidad Politécnica de Madrid.
- Rodríguez, J., Matta, C., Uribe, E., Götz, A., Castillo-Alvarado, F. y Molina, B. (enero, 2016). A QTAIM Topological Analysis of the P3HT-PCBM Dimer. *Chemical Physics Letters*, 644(16), 157-162.
- Rodríguez, J., Uribe, E., Baltazar-Méndez, M., Autschbach, J., Castillo-Alvarado, F. y Gutiérrez-González, I. (2016). Size Evolution Relativistic DFT-QTAIM Study on the Gold Cluster Complexes $Au_4-S-C_n-C_{2n}-S'-Au_4'$ ($n=2-5$). *Chemical Physics Letters*, 660, 287-294.

- Shirakawa, H. Louis, E., MacDiarmid, A., Chiang, C. y Heeger, A. (1977). Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(CH)_x$. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (16), 578-580.
- Uribe, E., Daza, M., Villaveces, J. y Delgado, S. (junio, 2009). On the Nature of Copper-Hydrogen Bonding: AIM and NBO Analysis of $CuH_n(1 < n < 6)$ Complexes. *International Journal of Quantum Chemistry*, 110(3), 524-531.
- Uribe, E., Daza, M. y Villaveces, J. (2010). CoH_n ($n=1-3$): Classical and Non-Classical Cobalt Polyhydride. *Chemical Physics Letters*, 490(4-6), 143-147.
- Zhang, J., Xu, W., Sheng, P., Zhao, G. y Zhu, D. (junio, 2017). Organic Donor-Acceptor Complexes as Novel Organic Semiconductors. *Accounts of Chemical Research*, 50(7). Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.accounts.7b00124>