

Modelado y optimización de moléculas orgánicas con propiedades ópticas no lineales

A. García-Lugo ^{1*}, F. García-Chávez¹, A. Chaurand-Padilla¹, M. Trejo-Durán¹, J. E. Castellanos Á².

¹ Departamento de Estudios Multidisciplinarios, Universidad de Guanajuato, Av. Yacatitas, S/N, Col. Yacatitas, C.P. 36940 Yuriria, Gto.

² División de Ingenierías Campus Irapuato-Salamanca, Universidad de Guanajuato, Carr. Salamanca-Valle Km 3.5+1.8, Comunidad de Palo Blanco, 36700 Salamanca, Gto., México.

a.garcialugo@ugto.mx^{1*}

Resumen

En este trabajo presentamos los resultados obtenidos de 36 permutas de la estructura molecular N-dihidroximetilsilil-M-oxi-cianobenceno, empleando la Teoría del Funcional de Densidad. Para ello hicimos uso del funcional híbrido B3LYP y de la base atómica 6-311G. Asimismo, se estudiaron los efectos estructurales y electrónicos de los sistemas de estudio en presencia de 5 diferentes solventes. Se obtuvo su espectro de absorción, IR y Raman para los sistemas en el vacío. De acuerdo a los resultados obtenidos, la molécula en cuestión es estructuralmente muy estable, independientemente de la longitud de las cadenas alquílicas. Sin embargo, en presencia de los diferentes solventes se pueden distinguir cambios en las distancias de enlace y ángulos, los cuales son dependientes de la polaridad tanto del solvente como de la molécula. Finalmente, los espectros UV-Vis, IR y Raman están en buen acuerdo a los resultados experimentales, lo cual valida el nivel de teoría empleada en este estudio.

Palabras clave: DFT; Solventes; Moléculas orgánicas.

Introducción

Durante los últimos años, la sociedad ha llevado a que muchos de los materiales utilizados hasta el momento (metales, plásticos, cerámica), no satisfagan las nuevas demandas tecnológicas. Las exigentes necesidades tecnológicas han derivado en un arduo trabajo para el desarrollo de nuevas tecnologías, como es el caso de los materiales híbridos. Un material híbrido se puede definir como aquel material que está formado por dos o más materiales distintos (orgánicos o inorgánicos), donde ambos materiales interactúan a nivel molecular (química o físicamente). La capacidad de combinar en un solo material componentes inorgánicos, orgánicos e incluso biológicos, presenta una oportunidad en la ciencia de los materiales para el desarrollo de nuevos materiales multifuncionales capaces de poseer una amplia gama de propiedades. Dichas propiedades permiten rutas para el desarrollo de nuevos materiales ópticos.

En una revisión rápida acerca de los materiales híbridos encontramos algunos trabajos que nos resultaron interesantes como el de J. Reyes-Esqueda que encuentra la concentración óptima de un cromóforo para cada longitud de onda y que cuando más alta es la polarizabilidad menor es la no linealidad [1]. Por otro lado, Pablo Acebal demostró que los colorantes: azul de metileno, tionina y coumarina 7 tienen valores de propiedades del mismo orden o superiores que los cromóforos: disperse red 1, DMNPAA y PNA. Por lo que pueden ser estudiados para aplicaciones en dispositivos fotónicos y materiales foto-refractivos [2]. En 2018 se encontró que los vidrios híbridos de gel CNDs/SiO₂ son candidatos prometedores como limitadores ópticos para proteger instrumentos sensibles y los ojos de los daños causados por los láseres de alta potencia [3]. Además, se encontraron algunas sinterizaciones de compuestos híbridos que se mencionaran a continuación: El primer compuesto que tenemos es el 2,2-[1,2-fenilenbis(metilenoxi)]dibenzaldehído el cual es un candidato prometedor para aplicaciones NLO de segundo orden [4]. El segundo es el compuesto híbrido (C₁₂N₂H₉)₂[SnF₂(C₂O₄)₂]₂H₂O que muestra una alta hiperpolarizabilidad del HRS, haciéndolo adecuado para dispositivos optoelectrónicos y ópticos [5]. Y por último un nuevo compuesto derivado del 6-nitro-benzimidazol que es un compuesto fotosensibilizador eficiente para su uso en celdas solares sensibilizadas por colorantes [6].

En cuanto estudios de primeros principios, se encontraron diversos enfoques sobre los materiales híbrido que han permitido el hallazgo de diferentes propiedades y con ello el descubrimiento de nuevos materiales para aplicaciones específicas. Por lo anterior, en este trabajo estudiamos la molécula híbrida N-dihidroximetilsilil-

M-oxi-cianobenceno, para estudiar los cambios de las propiedades estructurales y electrónicas, para posibles aplicaciones en el campo de la optoelectrónica no lineales.

Metodología

Para llevar a cabo el estudio utilizamos la Teoría del Funcional de la Densidad [7], tal como está implementada en el paquete de simulación molecular Gaussian 09W [8]. Se estudió la molécula *N*-dihidroximetilsilil-*M*-oxi-cianobenceno, donde *N* y *M* indican la longitud de la cadena alquílica en la molécula, yendo de 0 a 5 y de 1 a 6, respectivamente. La determinación de la configuración más estable de los sistemas propuestos se hizo bajo el esquema de capa cerrada con el conjunto de funciones base 6-311G y el funcional híbrido B3LYP [9]. Para determinar cuál de las 36 diferentes permutaciones de la molécula es la más estable, se emplearon los criterios de convergencia de mínima energía y frecuencias de vibración no negativas. Asimismo, se usó la corrección de Van der Waals a través de la aproximación de Grimme [10].

A partir de las estructuras optimizadas, se calcularon los espectros UV-Vis y energías de excitación vertical mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT), con el mismo funcional y base (B3LYP/6-311G). La TD-DFT, es una teoría que permite calcular estados de energía de electrones excitados y las energías de excitación entre los estados HOMO y LUMO, lo que nos permite construir el espectro UV-Vis de los sistemas de estudio propuestos. Finalmente, se estudió la molécula en presencia de los solventes agua, benceno, DMSO, etanol y tolueno.

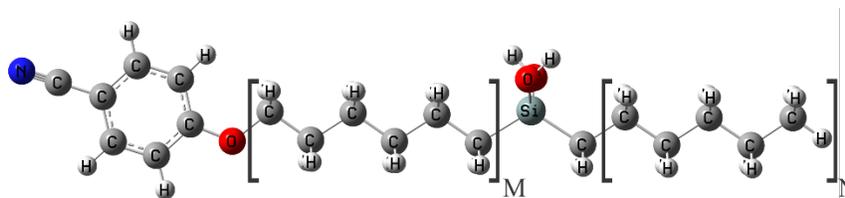


Figura 1. Estructura optimizada pentil-dihidroximetilsilil-hexil-oxi-cianobenceno ($M=6$ y $N=5$). La estructura está conformada por 55 átomos.

Resultados

La Tabla 1 muestra las distancias de enlace y ángulos promedio de las diferentes permutas estudiadas tanto en vacío como en presencia de 5 diferentes solventes. Podemos observar una gran estabilidad estructural de la molécula en estudio, puesto que, en presencia de los diferentes solventes, los valores promedio de las distancias de enlace se conservan, siendo el enlace Si-O el que mayor desviación presenta, respecto del valor obtenido en el vacío. Por el contrario, los valores de los ángulos presentan una mayor dispersión respecto de las distancias de enlace. Particularmente, el ángulo de enlace O-Si-O presenta en todos los casos menores valores respecto del sistema en vacío. Esto es debido a la posición del grupo silicato dentro de la molécula y la polaridad del solvente, siendo en los casos del agua, DMSO y etanol, solventes polares donde la distribución de la nube electrónica es asimétrica. Un comportamiento similar se observa en los ángulos C-O-C y C-Si-C, donde en el primero el valor aumenta, mientras que, en el segundo caso, el ángulo disminuye respecto al valor que se tiene en vacío. Esto último es generado por la asimetría de las cargas del solvente, lo cual atrae o repele a los diferentes grupos funcionales que conforman la molécula, induciendo un cierre o apertura entre los átomos de las moléculas modificando así los ángulos. Finalmente, los ángulos diedros también se ven afectados por la polaridad de los solventes y la longitud de las cadenas alquílicas.

Tabla 1. Distancias de enlace y ángulos promedio de los diferentes sistemas bajo estudio. Las distancias de enlace y ángulos presentan unidades de Angstroms (Å) y grados (°), respectivamente. Para el caso de los ángulos diedros, se presenta el valor absoluto de ellos.

Solvente	Distancia de enlace							Ángulos			Diedros	
	C≡N	C-Si	Si-O	C-C	C-O	C-H	O-H	O-Si-O	C-O-C	C-Si-C	N-O-O-O	H-O-O-H
Vacío	1.17	1.89	1.71	1.46	1.43	1.09	0.96	110.59	119.88	114.80	127.74	92.90
Agua	1.17	1.89	1.72	1.46	1.43	1.09	0.97	109.90	119.97	113.83	128.62	95.23
Benceno	1.17	1.89	1.71	1.46	1.43	1.09	0.97	110.21	119.98	113.90	128.33	92.76
DMSO	1.17	1.89	1.72	1.46	1.43	1.09	0.97	109.90	119.97	113.83	128.72	95.29
Etanol	1.17	1.89	1.72	1.46	1.43	1.09	0.97	109.92	119.97	113.84	128.62	95.03
Tolueno	1.17	1.89	1.71	1.46	1.43	1.09	0.97	110.20	119.98	113.89	128.41	92.84

En la Figura 2 se presentan los valores obtenidos de la energía y el momento dipolar de cada sistema estudiado. De la fig. 2 A), observamos que la energía disminuye conforme incrementa el número de metilos, independientemente de M y N, y del medio solvente en el que se encuentre, pero se mantiene constante si el número de átomos es el mismo en las diferentes permutaciones en las que coincidan. Este comportamiento de la energía es independiente del medio en el que se encuentra inmerso.

Por el contrario, la fig. 2 B) muestra una dependencia de la longitud de la cadena en M y del solvente. Observamos que a medida que M incrementa el momento dipolar cambia, siendo los sistemas moleculares con M=2 los que mayor valor presentan, pero a medida que M incrementa, la magnitud del momento dipolar disminuye. Esto es debido a que, en una molécula, el momento dipolar es una medida de la intensidad de fuerza de atracción entre dos átomos, generando una redistribución electrónica en el enlace O-(CH₂)_M.

Sin embargo, cuando en N incrementa, el momento dipolar se mantiene. Esto es debido a que las mayores cargas se encuentran localizadas sobre el grupo oxi-cianobenceno, el cual se encuentra al lado contrario de la molécula. Esto se corroboró a partir de los orbitales moleculares.

Es importante mencionar, que el momento dipolar cambia en función al solvente. Se pueden notar tres agrupaciones en la Figura 2 B), siendo los sistemas en el vacío los que menor valor presentan. Ahora bien, como un solvente puede presentar polaridad debido a su distribución electrónica, los solventes empleados en este estudio pueden clasificarse como polares (agua, etanol y DMSO), y no polares (benceno y tolueno). Dado que el primer grupo de ellos, implican en su estructura enlaces del tipo O-H o N-H, la molécula presenta un polo positivo y otro negativo separados por una cierta distancia, los cuales interactúan con los mismos grupos funcionales de la molécula en estudio, acentuando la asimetría de la distribución electrónica, lo cual modifica la magnitud del momento dipolar.

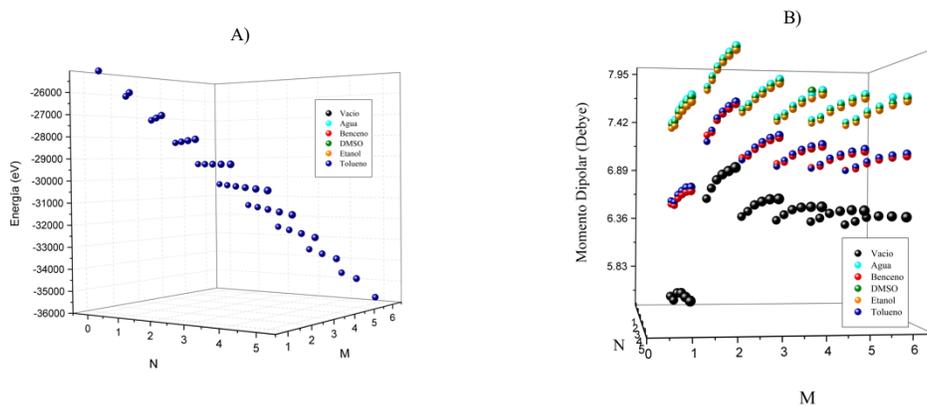


Figura 2. A) Energía total (en eV) y B) Momento dipolar molecular (en Debye) de los sistemas de estudio en función de la longitud de M y N considerando los diferentes solventes.

En la Figura 3 se presentan los valores promedio obtenidos de las distancias Si-O, C-O, C≡N y C-C de todos los sistemas de estudio considerando los diferentes solventes: agua, benceno, DMSO, etanol y tolueno. Dentro de la Figura 3 A) podemos observar que al variar N (0,1,2,3,4,5) y dejar constante M la distancia cambia ligeramente, por el contrario, si se varia M (1, 2, 3, 4, 5, 6) y se deja constante N la distancia se altera notablemente. En la Figura 3 B) se observa un comportamiento algo similar, en ella podemos observar que mientras N (0,1,2,3,4,5) cambia y M se mantiene constante los valores se mantienen constantes o con alteraciones mínimas, mientras que si variamos M (1, 2, 3, 4, 5, 6) y mantenemos N se perciben cambios mayores dentro de M (1, 2) y estabilidad en M (3, 4, 5, 6). De la Figura 3 C) se puede observar un comportamiento parecido al anterior, podemos ver que hay cambios notables dentro de M (1, 2), por otro lado, en M (3, 4, 5, 6) se mantienen valores más estables para N (0,1,2,3,4,5). Este comportamiento se debe a que cuando mayor es M los grupos funcionales están más alejados, por lo que no se ven afectados el uno por el otro, pero cuando M es menor los grupos funcionales están más cercanos uno del otro y se afectan entre sí. En la Figura 3 D) el comportamiento de las distancias C-C es de manera exponencial respecto al número de átomos, conforme se va incrementando el número de metilos, es decir, mientras M y N crecen aumenta la distancia que se tiene.

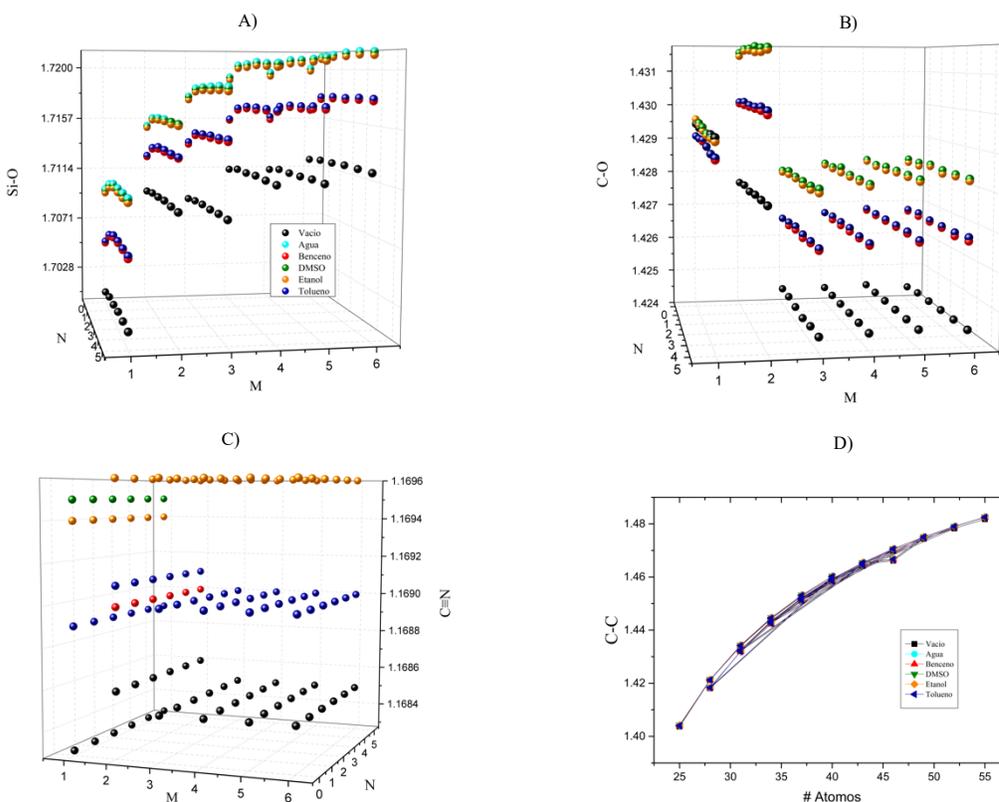


Figura 3. Distancias de enlace promedio entre el A) C≡N, B) C-H, C) C-Si, y D) C-C de los sistemas de estudio en presencia de diferentes solventes. Todas las distancias de enlace están dadas en Å.

En la Figura 4 se muestra el comportamiento del ángulo diedro N-O-O en el vacío y de los solventes cuando N y M cambian en la molécula N-dihidroximetilsilil-M-oxi-cianobenceno. En todos los casos se observa un comportamiento en zigzag cuando M varia, con un rango de rotación de aproximadamente 60°, mostrando una gran estabilidad estructural molecular, independientemente del solvente usado para su estudio. Esto último se corrobora de la Tabla 1, donde los valores promedio absolutos del ángulo diedro están en el rango de 127.74° a 128.72°. Sin embargo, cuando la molécula es estudiada en presencia del DMSO, se invierte este comportamiento. Es importante recalcar, que debido a la polaridad del solvente DMSO, la molécula se desvía en una dirección contraria a la de los demás solventes, por lo cual observamos un comportamiento contrario en cuanto a los valores del ángulo diedro, pero mantiene el rango de rotación de ~60° cuando la longitud de M cambia. Por el contrario, los ángulos diedros son invariantes ante el incremento de la longitud de la cadena alquílica N.

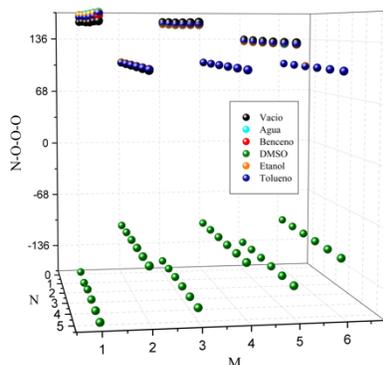


Figura 4. Ángulos diedros entre N-O-O-O de la molécula en estudio (para mayor referencia vea Figura 1) en presencia de diferentes solventes. Todos los ángulos están dados en grados (°).

En la Figura 5 se muestra el espectro UV-Vis de la permuta (6, 5) en el vacío, así como del espectro de absorción del oxi-cianobenceno. Podemos observar que para la molécula orgánica (6, 5) (línea azul), la longitud de onda de máxima absorción se encuentra aproximadamente en los 180 nm y 240 nm, respectivamente. Sin embargo, como nuestro sistema de estudio está conformado por diferentes grupos funcionales (CN, benceno, silicato), a partir de los orbitales moleculares HOMO y LUMO identificamos que el grupo oxi-cianobenceno absorbe a las menores longitudes de onda, mientras que el benceno absorbe a mayores longitudes de onda. Esto se debe a que el orbital molecular HOMO está asociado a la capacidad que tiene una molécula para donar electrones, mientras que el orbital molecular LUMO indica la capacidad que tiene una molécula de aceptar electrones. La diferencia entre ambos orbitales se define como el ancho de banda prohibida electrónica (E_g).

Para corroborar lo anterior, calculamos los espectros de absorción del grupo cianobenceno (línea negra). La longitud de onda de máxima absorción presenta un desplazamiento de ~ 20 nm a longitudes onda mayor, respecto de la molécula en estudio. Esto se debe a la interacción que presenta este grupo funcional con los carbonos de la cadena alquímica. Por otro lado, el E_g nos permite caracterizar la reactividad química y estabilidad cinética de la molécula, debido a que valores pequeños de E_g están asociados con una alta reactividad química y baja estabilidad cinética. En todos nuestros sistemas de estudio, el ancho de banda prohibida se mantiene (5.4 eV), lo cual es un indicativo de la alta estabilidad estructural y baja reactividad química, lo cual está en un buen acuerdo a los valores reportados en la Tabla 1.

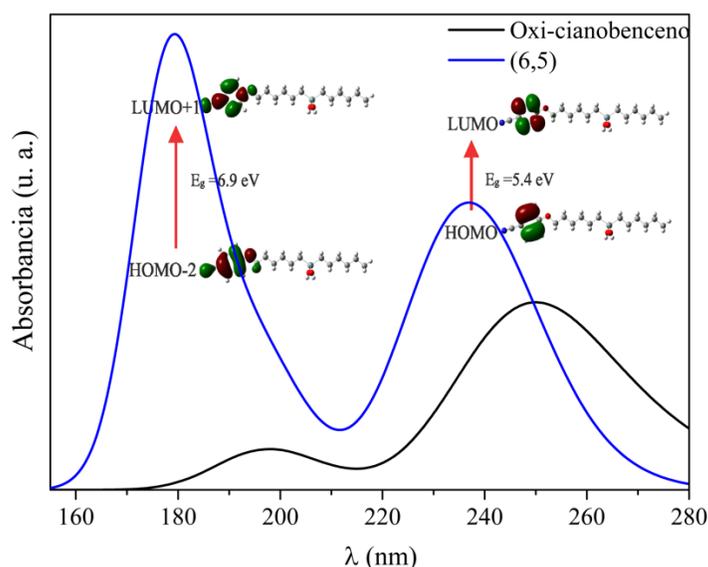


Figura 5. Espectro UV-VIS de la permuta (6,5) en un rango de longitud de onda de 160 nm a 280 nm. Todos los demás sistemas presentan el mismo comportamiento al mostrado aquí, por lo tanto, no se muestran.

En la Figura 6 se muestra el espectro IR-Raman de algunas permutas en el vacío presentadas en este trabajo, así como los modos vibracionales de los grupos funcionales pertenecientes a la molécula orgánica. Es posible apreciar el estudio de dos grupos de permutas; uno con M fija con valor igual a 6 (Fig. 6A y 6B) y otro con N fija con valor igual a 5 (6C y 6D). En ambos grupos se observa que ambas técnicas (IR y Raman) son complementarias, es decir, cuando el espectro es activo en IR es inactivo en Raman y viceversa, característica que se presenta gracias a la simetría del sistema.

Los modos vibracionales obtenidos mediante este análisis son correspondientes a los grupos funcionales presentes en la molécula. En la figura mencionada, es posible observar únicamente un cambio en la intensidad de los modos vibracionales con respecto a la permuta, lo que se debe al incremento de la cadena alquílica. La carencia de nuevas interacciones moleculares que puedan generar otros grupos vibracionales o el corrimiento de los grupos ya existentes aunado a que todas las magnitudes mostradas en los espectros son positivas, es un indicador de la alta estabilidad estructural que presenta el sistema.

En el análisis realizado es posible observar los dos tipos de modos vibracionales: por tensión y por flexión y las variantes de cada grupo ubicando el primero en frecuencias superiores a 2000 cm^{-1} y el segundo en las frecuencias inferiores. Todos estos resultados están en buen acuerdo a los reportados experimentalmente por Trejo-Durán [11].

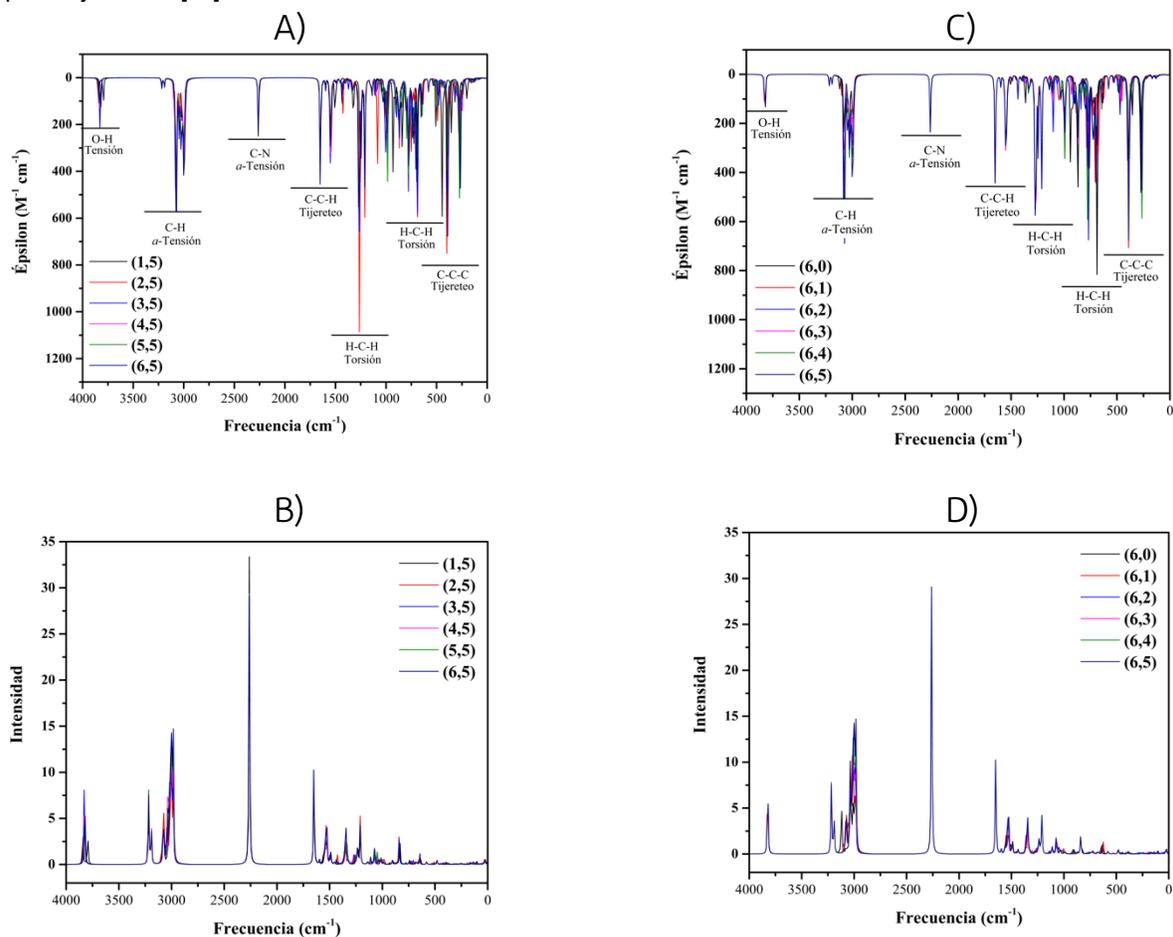


Figura 6. Espectros IR (A y C) y Raman (B y D) de la permuta (6,5). Los demás sistemas presentan un comportamiento similar al mostrado aquí, salvo ligeros cambios de intensidad de los modos vibracionales correspondientes a los del C-C, debido a la longitud de las cadenas alquílicas.

Conclusiones

En este trabajo se presentaron los resultados estructurales y electrónicos obtenidos para 36 permutas de la estructura molecular N-dihidroxi-metil-silil-M-oxi-cianobenceno. De acuerdo a los resultados obtenidos, la molécula en cuestión es estructuralmente muy estable, independientemente de la longitud de las cadenas alquílicas y del solvente en el que se encuentre. Se observó que los principales cambios estructurales se daban en las distancias de enlaces Si-O, y en los ángulos de enlace C-Si-C y en el ángulo diedro N-O-O-O. Esto es debido a la polaridad de cada solvente, siendo en los casos del agua, DMSO y etanol, los que mayores cambios producen.

A partir de los espectros UV-Vis y de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, identificamos que el grupo oxo-cianobenceno es el grupo funcional que absorbe a dos longitudes de onda, desplazándose a longitudes de onda menor respecto de los grupos funcionales de partida.

De los espectros IR y Raman se corrobora que la molécula no presenta centro-simetría al observarse que los modos normales activos en IR son inactivo en Raman y viceversa. Además, los modos vibracionales obtenidos mediante estos análisis correspondientes a los grupos funcionales presentes en la molécula. Finalmente, los espectros UV-Vis, IR y Raman están en buen acuerdo a los resultados experimentales, lo cual valida el nivel de teoría empleada en este estudio.

Agradecimientos

"Agradecemos especialmente a Fabiola López Tenorio y a Miguel Ángel López Zavala el apoyo en el análisis y discusión de resultados obtenidos en este trabajo de verano científico."

Referencias

- Reyes-Esqueda, et. al., Effect of chromophore–chromophore electrostatic interactions in the NLO response of functionalized organic–inorganic sol–gel materials. *Optics communications*, 198(1-3), 207-215 (2001).
- Acebal, et. al., Estudio de cromóforos orgánicos con propiedades ópticas no lineales. *Boletín-sociedad española de cerámica y vidrio*, 43(2), 467-469 (2004).
- Huang, et. al., Characterization and enhanced nonlinear optical limiting response in carbon nanodots dispersed in solid-state hybrid organically modified silica gel glasses. *Optical Materials*, 76, 335-343 (2018).
- Jothi, et. al., A comparative molecular structure–NLO activity study of ortho-bridged dibenzaldehydes: Synthesis, crystal structure, SHG, and DFT studies. *Journal of Molecular Structure*, 1250, 131776 (2022).
- Gheribi, et. al., Synthesis, spectroscopic characterization, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, linear and NLO properties of new hybrid compound based on Tin fluoride oxalate and organic amine molecule $(C_{12}N_2H_9)_2[SnF_2(C_2O_4)_2]_2 \cdot H_2O$. *Journal of Molecular Structure*, 1248, 131392 (2022).
- Upendranath, et. Al., Optoelectronic, DFT and current-voltage performance of new Schiff base 6-nitro-benzimidazole derivatives. *Inorganic Chemistry Communications*, 139, 109354 (2022).
- W. Kohn, et.al., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, 140, A1133 (1965).
- Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, et. al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- M. C. Payne, et. al., Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Reviews of modern physics*, 64, 1045 (1992).
- D. Grimme, et. al., System-Dependent Dispersion Coefficients for the DFT-D3 Treatment of Adsorption Processes on Ionic Surfaces. *Chem. Phys. Chem*, 12, 3414-3420 (2011).
- Trejo-Durán, et.al., Structural and thermal characterization of hybrid materials based on TEOS and DCN. *Journal of applied polymer science*, 111(2), 794-804 (2009).