

# Estudio de la Dependencia Intermolecular en las Propiedades Ópticas en Líquidos Moleculares

Study of the Intermolecular Dependence in the Optical Properties of Molecular Liquids

H. Romero-Torres<sup>1\*</sup>, M. Malagón-Álvarez<sup>1</sup>, C. A. Pacheco-González<sup>1</sup>, I. M. Gutiérrez-García<sup>1</sup>, I. E. Balanzar-Urzuá<sup>1</sup>, J. Martínez-Vega<sup>1</sup>, O. Shulika<sup>1</sup>, J.E Castellanos-Águila<sup>1</sup>

<sup>1</sup>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.  
dh.romerotorres@ugto.mx<sup>\*</sup>

## Resumen

En este trabajo de Verano de la Ciencia se estudió la dependencia de las propiedades electrónicas y ópticas de diversos sistemas moleculares, respecto a su distancia de interacción. Para ello se hicieron cálculos a primeros principios, los cuales se basaron en la teoría del funcional de la densidad. Se analizaron y compararon diferentes condiciones de interacción, para fundamentar las características de cálculo que mejor represente al sistema de mayor estabilidad. Asimismo, se evaluó la dependencia de las propiedades de interés con respecto al solvente y a diferentes campos externos. De acuerdo con nuestros resultados, las propiedades tales como la energía de interacción, polarizabilidad e hiperpolarizabilidad están fuertemente influenciadas por las distancias de interacción, los medios en los que se encuentren disueltos y de los campos externos de interacción.

**Palabras clave:** Líquidos Moleculares; DFT; Polarizabilidad; Hiperpolarizabilidad.

## Introducción

El estudio de las propiedades ópticas no lineales de los líquidos moleculares, tales como la hiperpolarizabilidad de primer y segundo orden, son de gran importancia en el campo de la óptica y la fotónica [1,2]. Estas propiedades se refieren a la capacidad de estos líquidos para mostrar un comportamiento óptico que no es linealmente proporcional a la intensidad luminosa de entrada. Por lo tanto, entender el comportamiento de estas propiedades a diferentes condiciones, es importante para el desarrollo de nuevos materiales y dispositivos que puedan controlar y manipular la luz.

Particularmente, la dependencia de las propiedades ópticas no lineales con las interacciones intermoleculares, los disolventes en los que se encuentren y los campos externos aplicados, son aspectos cruciales por comprender. Esto es debido a que las interacciones entre moléculas en un líquido pueden tener un profundo impacto en sus propiedades ópticas. Por ejemplo, las interacciones intermoleculares fuertes dan lugar a respuestas no lineales mejoradas, mientras que las interacciones débiles presentan respuestas más débiles [3].

Asimismo, el tipo de disolvente que rodea a las moléculas también puede influir en sus propiedades ópticas no lineales. Los distintos disolventes pueden tener efectos variables en la estructura electrónica de las moléculas, lo que a su vez afecta en su respuesta a la luz [4]. Además, la frecuencia de excitación de la luz utilizada en los experimentos tales como de Z-scan, influye en la determinación de sus propiedades [5].

Por tales motivos en este trabajo estudiamos la dependencia intermolecular de las propiedades ópticas no lineales del líquido molecular 1-Butil-3-Metilimidazolium Tetrafluoroborato (BMIM<sup>+</sup>...BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), un líquido molecular ampliamente estudiado por sus potenciales aplicaciones en el campo de la óptica no lineal [6, 7]. Para ello hicimos uso de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) [8-11]. Con base a nuestros resultados encontramos una fuerte dependencia de las propiedades ópticas no lineales respecto a la distancia de interacción y los medios en los que se encuentren disueltos.

## Metodología

Para llevar a cabo este estudio se utilizó la DFT [8], tal y como está implementada en el software computacional Gaussian 09W [12]. Para determinar las propiedades estructurales y ópticas del líquido molecular conformado por los iones BMIM<sup>+</sup> y BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, se usó el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP [13] y el conjunto de bases atómicas 6-311g. La corrección de los términos dispersivos se realizó mediante la aproximación de Grimme (GD3) [14].

Para entender las interacciones físicas entre los iones, desde un punto de vista teórico, usamos un modelo que simplifica los cálculos de las propiedades moleculares dependientes de la distancia intermolecular. Para ello, primeramente, se estableció el sitio de mayor probabilidad de interacción. En la Figura 1a) se presentan los cuatro sitios de interacción propuestos. Bajo criterio de mínima energía y frecuencia de vibración no negativa, se determinó cuál de ellas era la más estable. A partir de la configuración de menor energía se determinó el momento dipolar molecular de interacción ( $\mu$ ) y se desplazó la molécula BF<sub>4</sub><sup>-</sup> en dirección paralela al  $\mu$  en un rango de -0.5 a 6 Å, tal y como se muestra en la Figura 1b).

La interacción entre moléculas y solventes (benceno, etanol y agua) se realizó mediante la Teoría de Campos auto-consistentes de Reacciones (SCRf, por sus siglas en inglés) [15], bajo el Modelo Continuo Polarizable (PCM, por sus siglas en inglés) [16]. Asimismo, se estudió la dependencia de la polarizabilidad ( $\alpha$ ) e hiperpolarizabilidad ( $\beta$ ) con respecto a diferentes campos externos aplicados ( $\lambda = 550, 630, 800, 850, 1064, 1310$  y  $1550$  nm), a partir de la Aproximación de Campos Finitos (FF, por sus siglas en inglés) [17].

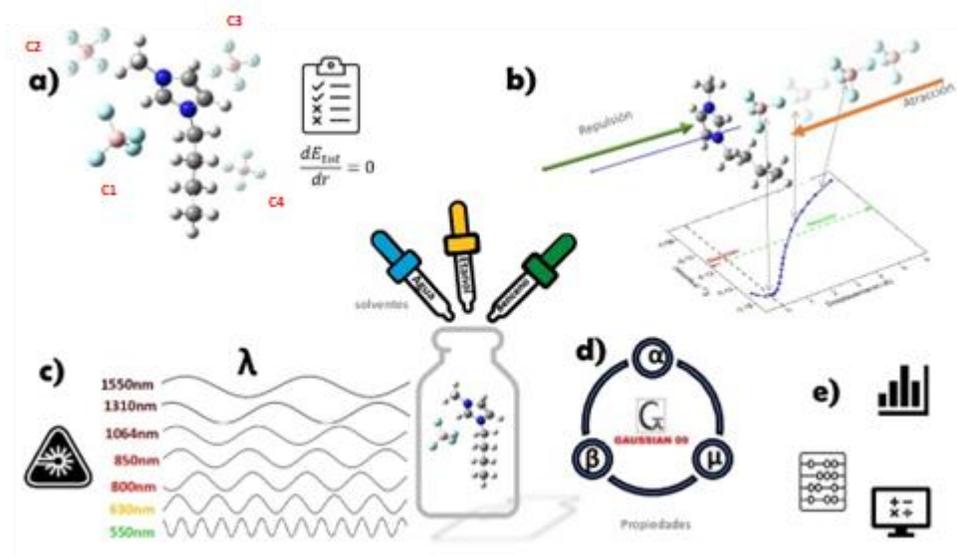


Figura 1. Metodología empleada en este estudio: a) determinación del sitio de interacción más estable bajo criterio de mínima energía, b) desplazamiento del anión en dirección paralela al momento dipolar del líquido molecular, c) aplicación de diferentes campos externos al sistema molécula BMIM<sup>+</sup>...BF<sub>4</sub><sup>-</sup>; asimismo se consideraron diferentes solventes para su interacción, d) obtención de las propiedades de interés, y finalmente e) análisis y discusión de resultados.

## Resultados

Con el objetivo de analizar y entender el tipo de interacción presente en el caso de estudio, determinamos la energía de interacción. Puesto que las interacciones moleculares son fuerzas atractivas o repulsivas entre moléculas no enlazados, su energía de interacción es un indicador de la estabilidad estructural para no disociarse o perder su estructura cuando se encuentre en diferentes entornos.

Por lo tanto, a partir de la configuración de interacción de menor energía (C1, correspondiente al caso “vacío”) se estudió la dependencia de la  $E_{int}$  respecto a la distancia entre los iones. A fin de evitar interacciones espurias desplazamos uno de los iones ( $BF_4^-$ ) en dirección paralela al vector resultante de momento dipolar. La energía de interacción se determinó con la siguiente ecuación:

$$E_{int} = E_{sistema} - E_{BMIM} - E_{BF_4^-}$$

donde  $E_{sistema}$  es la energía total del líquido molecular, mientras que  $E_{BMIM}$  y  $E_{BF_4^-}$  son las energías totales del catión y anión, respectivamente.

En la Figura 2 se muestra el comportamiento obtenido de la energía de interacción respecto al desplazamiento. Presenta la forma típica del potencial de Lennard-Jones: una región atractiva a distancias lejanas y repulsivas a distancias cortas. Para separaciones grandes, la energía de interacción es pequeña (con tendencias hacia el cero) y decrece conforme la molécula de  $BF_4^-$  se acerca al  $BMIM^+$ . Como el  $BF_4^-$  pasa a los mínimos de energía de enlace, las interacciones de repulsión comienzan a dominar; sin embargo, esta interacción conduce a la disminución simultánea en la energía de enlace y un rápido aumento de la energía de antienlace. La fuerza repulsiva debido al estado antienlazante del  $BMIM^+$  empuja a la molécula a apartarse formando una barrera energética, la cual, si se supera, puede generar la formación de enlace entre los iones produciendo la pérdida de su naturaleza iónica.

Este comportamiento se conserva en los diferentes casos de estudio, siendo para el caso ideal (vacío) el que menor energía de interacción presenta (asociado a una mayor estabilidad estructural). Para el caso C4, las energías de interacción tienden a energías mayores, lo cual es un indicativo de que el sitio de interacción es un factor importante en la determinación de las propiedades de estudio y que en este caso no corresponde al de mínima energía. Por el contrario, para los casos donde el  $BMIM^+ \cdots BF_4^-$  se encuentra inmerso en los diferentes solventes, notamos que estos presentan menores energías de interacción a medida que incrementa el valor de la constante dieléctrica que caracteriza a los solventes, siendo para el benceno de 2.27, para el etanol es de 24.3 y para el agua de 78.35 [4].

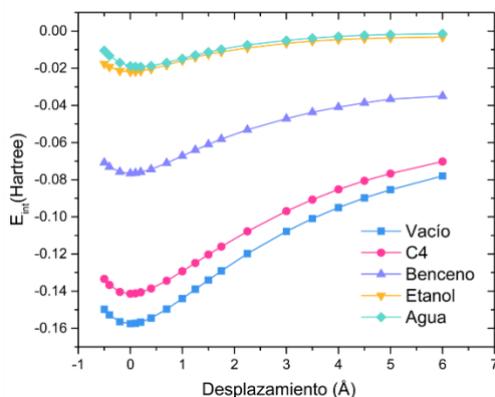


Figura 2. Representación de la energía de interacción en el vacío y en presencia de diferentes solventes para el sistema  $BMIM^+ \cdots BF_4^-$ .

La separación/transferencia de la carga dentro de un líquido molecular se caracteriza por su momento dipolar ( $\mu$ ). El momento dipolar está descrito por las magnitudes de las cargas de los iones y por la distancia entre ellas. En la Figura 3 se presentan los valores obtenidos de momento dipolar para los diferentes casos de estudio. Para el caso del sistema  $BMIM^+ \cdots BF_4^-$  (vacío), el momento dipolar es 11.41 Debye (2.5 veces mayor al valor de la urea, un prototipo de molécula óptica no lineal [18]). Esto se debe a un mayor desequilibrio en la carga entre el anión y el catión debido a las interacciones débiles (tales como las de puentes de hidrógeno o de Van der Waals) generadas al interactuar.

Asimismo, al comparar la magnitud del momento dipolar para los sitios de mayor (vacío) y menor (C4) estabilidad estructural (bajo criterio de mínima energía), observamos que el  $\mu$  del caso C4 siempre es mayor con respecto al del vacío. Esto es debido a que la distancia de interacción es aproximadamente de 2.45 Å,

mientras que para el caso del vacío es de 2.24 Å. Esto está en buen acuerdo con los resultados presentados en la Figura 2, donde a menor  $d_{int}$  entre los iones mayor es su  $E_{int}$ .

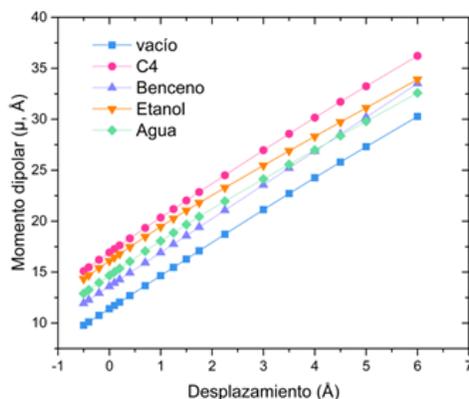


Figura 3. Representación del momento dipolar en presencia de diferentes solventes benceno (rojo), etano l(morado) y agua (verde), respecto al desplazamiento del anión.

Además, el elevado momento dipolar del líquido molecular sugiere que las interacciones dipolares son importantes para la conformación e interacciones de este. Por lo tanto, la naturaleza iónica es un factor por considerar. El  $\text{BF}_4^-$  es una molécula no polar debido a su geometría tetraédrica, por el contrario, el  $\text{BMIM}^+$  es una molécula polar al presentar un momento dipolar de 5.78 Debye, con una dirección paralela a los  $\text{N}\cdots\text{N}$  del imidazol (ver Figura 1b). En consecuencia, la interacción del sistema propuesto es del tipo dipolo-dipolo inducido. Ahora bien, cuando el  $\text{BF}_4^-$  interactúa con el  $\text{BMIM}^+$ , la densidad electrónica del  $\text{BF}_4^-$  (molécula polarizable) se desplaza y se deforma por los campos eléctricos de la molécula polar ( $\text{BMIM}^+$ ), lo cual genera un momento dipolar diferente, lo cual conlleva a un cambio e incremento del  $\mu$ .

Esto es debido a que cualquier molécula con un momento dipolar (o ion) que está rodeada por un campo electrostático desplaza la densidad de electrones alterando los momentos dipolares de las moléculas cercanas. Asimismo, un cambio en el momento dipolar de una molécula debido a otra molécula (o campo eléctrico externo) se llama polarización. La facilidad con la que la densidad electrónica se desplaza de una molécula a otra se denomina polarizabilidad. Por lo tanto, las propiedades ópticas lineales y no lineales son dependientes de la forma en que interactúan y del momento dipolar.

Al comparar los comportamientos de los sistemas inmersos en un solvente, estos presentan un mayor momento dipolar respecto al caso en vacío. En estos casos, la polaridad del solvente cambia la interacción de los iones debido a redistribución de las cargas internas, conduciendo a variaciones estructurales que influyen en la magnitud del momento dipolar del sistema molecular bajo estudio. La polarizabilidad y la hiperpolarizabilidad son una medida de la deslocalización electrónica a lo largo de una dirección, ya que estas propiedades dependen fuertemente de las interacciones entre los iones del compuesto. La deslocalización electrónica es la propiedad que tienen ciertos electrones de no asociarse con un sólo átomo o con un solo enlace. Se presenta en anillos y estructuras resonantes, donde un electrón es compartido por varios átomos.

La Figura 4 (a) muestra el comportamiento de la polarizabilidad en función al desplazamiento del anión bajo las diferentes condiciones de estudio. Observamos que los mayores valores de  $\alpha$  se encuentran en las regiones de mínima energía, mientras que los menores valores se dan a desplazamientos lejanos. Este comportamiento es concordante con el observado en la Figura 2. Asimismo, notamos que el sistema  $\text{BMIM-BF}_4$ -vacío presenta los menores valores de  $\alpha$  a lo largo de toda la región de desplazamiento, mientras que cuando se encuentra en agua, presenta los mayores valores. Esto está directamente relacionado con el valor de la constante dieléctrica de los solventes, puesto que para el caso del agua este tiene un valor de  $\epsilon = 78.35$ , mientras que, para el benceno y el etanol, corresponde a los valores de 2.27 y 24.3, respectivamente, lo cual genera mayores cambios en la nube electrónica de los iones, repercutiendo en la polarizabilidad.

En la Figura 4 (b) se presenta la dependencia de la hiperpolarizabilidad respecto al desplazamiento. Notamos que  $\beta$  en la región cercana al cero del desplazamiento, presenta valores en el rango de 2.5 a  $3.0 \times 10^{-30}$  esu,

excepto el caso de C4. Esto es debido a que la hiperpolarizabilidad es una propiedad asociada a la simetría radial de las moléculas. Moléculas centrosimétricas anulan  $\beta$ , mientras a menor centro-simetría, mayor será la  $\beta$ . Por el contrario, a desplazamientos lejanos, notamos que los valores de la hiperpolarizabilidad se encuentran en un rango de 1.5 a  $3.0 \times 10^{-30}$  esu.

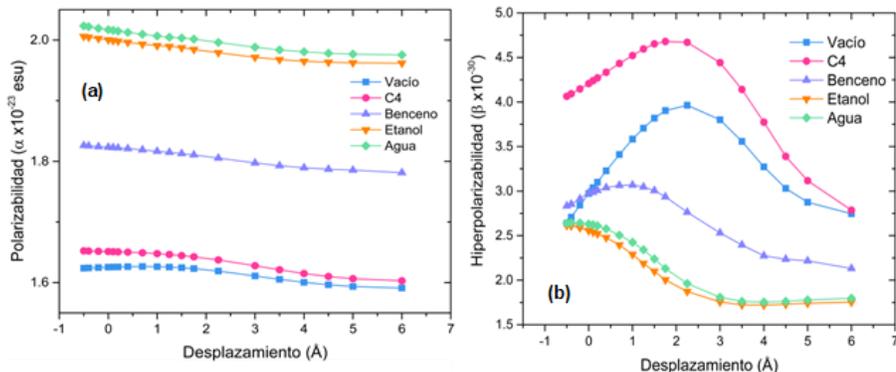


Figura 4. Polarizabilidad (a) e hiperpolarizabilidad (b) del líquido molecular  $\text{BMIM}^+\cdots\text{BF}_4^-$  considerando diferentes solventes y sitios de interacción.

En la Figura 5 se presentan los resultados obtenidos de la polarizabilidad (5a) e hiperpolarizabilidad (5b) del sistema en el vacío considerando diferente campos externos aplicados. Podemos observar en ambos casos, que los mayores valores obtenidos corresponden a los casos de 550nm (línea verde) y disminuyen ordenadamente conforme incrementa la longitud de onda, siendo el caso estático el que menores valores presenta de  $\alpha$  y  $\beta$ .

Asimismo, es importante señalar que la polarizabilidad a medida que se aleja disminuye su valor; esto está en buena concordancia respecto al comportamiento observado para la energía de interacción. Finalmente, para el caso de la hiperpolarizabilidad dependiente de los diferentes campos externos aplicados, presentan el mismo comportamiento al observado para el caso vacío de la Figura 4 b. Sin embargo, al analizar la dependencia de  $\beta$  con respecto al desplazamiento, notamos que los máximos valores se encuentran a desplazamientos de 2.25 Å.

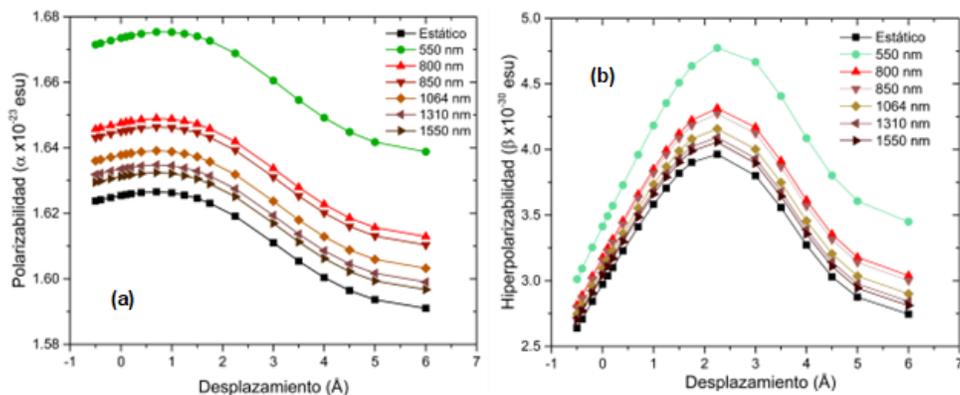


Figura 5. Polarizabilidad (a) e hiperpolarizabilidad (b) del líquido molecular  $\text{BMIM}^+\cdots\text{BF}_4^-$  considerando diferentes campos externos aplicados.

## Conclusiones

En este trabajo de investigación se estudió la interacción entre los iones BMIM<sup>+</sup> y el BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, a fin de determinar la dependencia de las propiedades ópticas no lineales, polarizabilidad e hiperpolarizabilidad, así como la energía de interacción y el momento dipolar, todo ello con respecto a la distancia de interacción entre dichos iones. De los resultados discutidos, podemos concluir que el valor de las propiedades tales como la energía de interacción, polarizabilidad e hiperpolarizabilidad están fuertemente influenciadas por las distancias de interacción, los medios en los que se encuentren disueltos y de los campos externos de interacción, entre los iones que componen al líquido molecular. Por lo tanto, la correcta descripción de estas propiedades permitirá proponer diferentes aplicaciones en el campo de la óptica y fotónica.

## Bibliografía/Referencias

- [1] F. Bardak, C. Bardak, C. Karaca, E. Kose, S. Bilgili, A. Atac, *Anionic dependency of electronic and nonlinear optical properties of ionic liquids*, *Journal of Molecular Liquids*, **345**, (2022)
- [2] MacFarlane Douglas R., Seddon Kenneth R. *Ionic Liquids—Progress on the Fundamental Issues*. Australian Journal of Chemistry **60**, 3-5. (2007)
- [3] Bhat, H.L. *Growth and characterization of some novel crystals for nonlinear optical applications*. Bull. Mater. Sci. **17**, 1233–1249 (1994)
- [4] M. de Dios Leyva, R. Pérez, O.D Castaño, *Cálculo de la Constante Dieléctrica en el Modelo de Bandas de Kane*, **295**, (1983).
- [5] Balbin Villaverde, Antonio Guillermo José. *Daño por láseres de capas finas sumergidas en líquidos*. (Tesis Doctoral. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.).
- [6] J.E. Castellanos Águila, M. Trejo-Durán, Theoretical study of the second-order nonlinear optical properties of ionic liquids, *J. Mol. Liq.* **269** (2018) 833–838.
- [7] C.D. Rodríguez, E. López, C. Schröder, L. M. Varela, *Non-additive electronic polarizabilities of ionic liquids: Charge delocalization effects*, *Journal of Molecular Liquids* **346**, 117099 (2022).
- [8] W. Kohn, et.al., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [9] Paz, J. L., Lascano, L., & Costa-Vera, C. (2019). *Propiedades Ópticas no lineales en Señales de Mezcla de Cuatro Ondas: Consideraciones Estocásticas del Solvente y Difusión Espectral*. Revista Politécnica, **43**(2), 7-20.
- [10] M. Mahato, Y. Murakami, S. Kumar Das, Recent advances and applications of ionic liquids-based photonic materials, *J. App. Mat.*, **22**, 101808 (2023).
- [11] C.D. Rodríguez, L. M. Varela, C. Schröder, E. López, *Charge delocalization and hyperpolarizability in ionic liquids*, *Journal of Molecular Liquids* **349**, 118153 (2022).
- [12] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, et. al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016
- [13] Urbietta, D. A. B., Caballero, N. B., Badenes, M. P., & Cobos, C. J. (2011). *estudio teórico de las propiedades moleculares del antibiótico cinoxacina al nivel de teoría B3LYP/6-311++ G (d, p)*. Reportes Científicos de la FACEN, **2**(1), 24-31.
- [14] Makarewicz, E., Lundell, J., Gordon, A. J., & Berski, S. (2016). *The nature of inter-and intramolecular interactions in F 2 OXe... HX (X= F, Cl, Br, I) complexes*. *Journal of Molecular Modeling*, **22**, 1-11.
- [15] Luque, F. J., Orozco, M., Bhadane, P. K., & Gadre, S. R. (1993). *SCRF calculation of the effect of water on the topology of the molecular electrostatic potential*. *The Journal of Physical Chemistry*, **97**(37), 9380-9384.
- [16] Cabrera, G., Neacato, P., & Guevara, P. (2017). *Síntesis de 3-ciano-4-hidroxicumarina y análisis de su equilibrio tautomérico utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) y el modelo de solvatación continua (PCM)*. Saber: Revista Multidisciplinaria del Consejo de investigación, **(29)**.
- [17] Görlner-Walrand, C., & Binnemans, K. (1998). Spectral intensities of ff transitions. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, **25**, 101-264.
- [18] I. Ledoux, J. Zyss, (1982) *Influence of the molecular environment in solution measurements of the second-order optical susceptibility for urea and derivatives*, *Chemical Physics* **73**, pp 203-213.