



UNIVERSIDAD DE JAÉN  
*Facultad de Ciencias Experimentales*

Trabajo Fin de Grado

**POLÍMEROS  
SEMICONDUCTORES  
 $\pi$ -CONJUGADOS CON UNIDADES  
ACEPTORAS Y DADORAS DE  
ELECTRONES DE INTERÉS EN  
CÉLULAS FOTOVOLTAICAS.  
ESTUDIO TEÓRICO DE SU  
ESTRUCTURA MOLECULAR Y  
PROPIEDADES OPTO-  
ELECTRÓNICAS**

**Alumna: María del Carmen Marín Pérez**

**Julio, 2014**



UNIVERSIDAD DE JAÉN  
*Facultad de Ciencias Experimentales*

Trabajo Fin de Grado

**POLÍMEROS  
SEMICONDUCTORES  
 $\pi$ -CONJUGADOS CON UNIDADES  
ACEPTORAS Y DADORAS DE  
ELECTRONES DE INTERÉS EN  
CÉLULAS FOTOVOLTAICAS.  
ESTUDIO TEÓRICO DE SU  
ESTRUCTURA MOLECULAR Y  
PROPIEDADES OPTO-  
ELECTRÓNICAS**

Alumna: María del Carmen Marín Pérez

Julio, 2014

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

1.	RESUMEN.....	4
2.	INTRODUCCIÓN.....	6
2.1.	Antecedentes.....	6
2.2.	Semiconductores orgánicos $\pi$ -conjugados.....	7
2.3.	Aplicaciones de los semiconductores orgánicos $\pi$ -conjugados a células fotovoltaicas .....	8
2.4.	Objetivos .....	10
3.	NOCIONES SOBRE TRANSPORTE DE CARGA.....	11
3.1.	Inyección de carga .....	11
3.1.1.	<i>HOMO y LUMO. Energía del bandgap.....</i>	11
3.1.2.	<i>Potencial de Ionización y Afinidad Electrónica.....</i>	13
3.2.	Movilidad de carga.....	13
3.2.1.	<i>Velocidad de Transferencia de Carga (<math>k_{ET}</math>). Teoría de Marcus.....</i>	14
3.2.2.	<i>Energía de Reorganización.....</i>	15
3.2.3.	<i>Integral de Transferencia.....</i>	16
4.	MÉTODOS TEÓRICOS.....	17
4.1.	Introducción a la Química Cuántica.....	17
4.2.	Métodos <i>ab initio</i> .....	18
4.2.1.	<i>El Método Hartree-Fock.....</i>	18
4.2.2.	<i>Funciones de base.....</i>	21
4.3.	Detalles computacionales.....	23
4.3.1.	<i>Introducción a GAUSSIAN09.....</i>	23
4.3.2.	<i>Cálculos de Single Point Energy.....</i>	25
4.3.3.	<i>Cálculos de optimización de geometría.....</i>	25

<b>5.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>26</b>
5.1.	Optimización de las estructuras.....	26
5.2.	Análisis de la barrera rotacional.....	33
5.3.	Estudio de los orbitales HOMO, LUMO y <i>bandgap</i> .....	37
5.4.	Energía de reorganización de huecos y de electrones .....	39
5.5.	Potencial de ionización y afinidad electrónica .....	42
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>43</b>
<b>7.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>45</b>
<b>8.</b>	<b>ANEXOS</b> .....	<b>47</b>

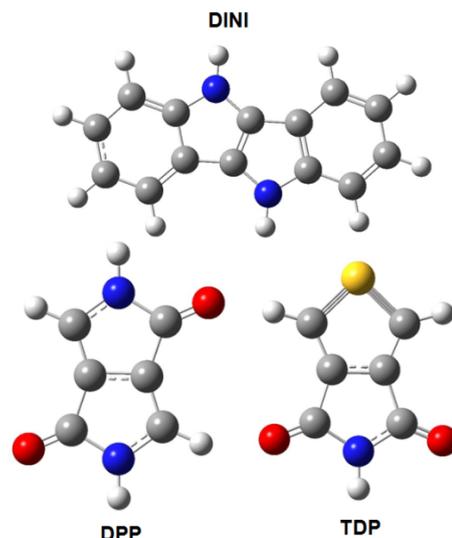
## 1. RESUMEN

Durante los últimos años se ha logrado una mejora significativa del rendimiento de células solares con materiales de semiconductores orgánicos  $\pi$ -conjugados, siendo las células fotovoltaicas de heterounión masiva con las que se ha alcanzado la mayor eficiencia. En este sentido, el diseño de nuevas estructuras moleculares con características mejoradas de transporte de carga juega un papel fundamental en el desarrollo de estos sistemas. En este Trabajo Fin de Grado se ha realizado un estudio, a escala molecular y

mediante cálculos mecanocuánticos, de algunas propiedades relacionadas con el transporte de carga de unidades monoméricas que forman parte de polímeros con estructura dador-aceptor, de utilidad en el diseño de células solares de heterounión masiva.

Los sistemas objeto de este estudio han sido una nueva serie de copolímeros  $\pi$ -conjugados formados por 5,10-dihidroindol [3,2-b] indolo (DINI) como unidad dadora de electrones, y por diketopirrolpirrol (DPP) y tienopirroldiona (TDP), como unidadesceptoras de electrones (Figura 1).

Para los sistemas seleccionados se ha llevado a cabo un estudio de las propiedades estructurales, de los niveles HOMO y LUMO, afinidad electrónica y potencial de ionización, energía de reorganización y de las barreras rotacionales.



**Figura 1: Estructuras moleculares de DINI, DPP y TDP**

## ABSTRACT

In recent years, a significant improvement in the performance of solar cells with organic  $\pi$ -conjugated materials has been achieved, so that the bulk heterojunction photovoltaic cells have shown the maximum efficiency. In this sense, the design of new molecular structures with improved charge transport properties plays an important role in the development of these systems. This work of end of degree deals with the study, at molecular level and by quantum mechanical calculations, of some monomeric units of polymers with donor-acceptor structure, which are useful in the design of bulk heterojunction solar cells of high efficiency.

A new series of copolymers incorporating  $\pi$ -conjugated donor-acceptor units in their structure has been studied. They are composed by 5,10-dihydroindolo [3,2-b] indole (DINI) as electron donor systems units, and diketopyrrolopyrrole (DPP) and thienopyrroledione (TDP) as electron acceptor units.

We have carried out a study of the structural properties for the selected systems, including HOMO and LUMO levels, electron affinity, ionization potential, reorganization energy and rotational barriers.

## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1. Antecedentes

El descubrimiento de polímeros semiconductores orgánicos  $\pi$ -conjugados y su empleo en diodos orgánicos emisores de luz (OLED), transistores orgánicos de efecto campo (OFET), células solares, etc., abre una nueva puerta en el mundo de la información y la tecnología. Su avance ha sido tan rápido debido a que las movilidades alcanzadas por los semiconductores orgánicos han entrado en rivalidad con las de materiales inorgánicos. Una característica básica de este tipo de polímeros  $\pi$ -conjugados es la deslocalización electrónica a lo largo de toda su estructura, lo que permite que estos sistemas sean conductores.

El interés que ha despertado este campo de investigación ha sido tal que un gran número de investigadores están trabajando en el mismo. Entre ellos destacan Alan G. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa, quienes descubrieron que al dopar una película de poliacetileno (oxidándola con yodo ( $I_2$ ), bromo ( $Br_2$ ) o cloro ( $Cl_2$ )), su conductividad eléctrica aumentaba (Shirakawa, 1977). Por ello, en el año 2000 recibieron el Premio Nobel de Química por el descubrimiento y desarrollo de polímeros conductores. En el año 2010, el Premio Nobel de Física fue concedido a Andrey Gueim y Konstantin Novosiólov por los descubrimientos realizados sobre el grafeno (<http://www.nobelprize.org>).

En estos sistemas existe una banda de energía ocupada por electrones (banda de valencia, HOMO) y una banda vacía que contendrá a los electrones excitados por la incidencia de luz o energía (banda de conducción, LUMO) (Figura 2). En función de las características de estas bandas, se puede hablar de polímeros aislantes, conductores y semiconductores. Entre los métodos para diseñar estructuras moleculares de polímeros orgánicos que formen parte de dispositivos electrónicos, se encuentra la metodología computacional basada en cálculos mecanocuánticos, los cuales permiten simular propiedades óptimas de los materiales en relación a su estructura (García Moreno, 2012).



Figura 2: Bandas de conducción y de valencia del semiconductor

## 2.2. Semiconductores orgánicos $\pi$ -conjugados

Una de las principales características de los semiconductores orgánicos  $\pi$ -conjugados nace de la presencia de una distribución alterna de enlaces simples y dobles en las estructuras moleculares, lo que permite la deslocalización de los electrones  $\pi$  de valencia (Blythe, 2005). Es necesario lograr una estructura lo más plana posible para que se beneficie al máximo el solapamiento entre los orbitales atómicos  $p_z$ , dando lugar a un orbital enlazante ( $\pi$ ), de menor energía, y un orbital antienlazante ( $\pi^*$ ), de mayor energía. Estos orbitales darán lugar a la formación de la banda de valencia (HOMO) y banda de conducción (LUMO), respectivamente.

Entre ambas bandas existe una región conocida como *bandgap* o banda prohibida. Cuanto menor sea la anchura de esta banda, mayor será la conducción del semiconductor. El valor del *bandgap* depende de varios factores estructurales como la longitud de la cadena, en el caso de sistemas poliméricos, la planaridad, la alternancia de la longitud de enlace y la presencia de unidades dadoras yceptoras de electrones (Owczarczyk, 2013).

Los semiconductores  $\pi$ -conjugados pueden ser semiconductores tipo *p* (transportadores de huecos) o tipo *n* (transportadores de electrones). La mayoría de

los semiconductores empleados son de tipo  $p$ , ya que poseen altos valores en la energía del orbital HOMO lo que favorece el transporte de huecos y permite una mayor movilidad de los mismos. Los semiconductores de tipo  $n$  poseen bajos niveles de energía LUMO y una alta movilidad de los electrones. Sin embargo, los semiconductores orgánicos suelen presentar altos valores de energía del orbital LUMO, por lo que se suele utilizar grupos funcionales electrón-atrayentes como F, Cl, CN, etc., que disminuyen la energía del orbital LUMO y favorecen la obtención de materiales conductores de electrones.

Además, existen materiales denominados ambipolares, que son aquellos que presentan una eficiente inyección de carga y altas movilidades tanto para huecos como para huecos y electrones.

### **2.3. Aplicaciones de los semiconductores orgánicos $\pi$ -conjugados a células fotovoltaicas**

La principal ventaja de los polímeros semiconductores es su fácil producción, ya que estos están hechos de plásticos sencillos y por tanto combinan flexibilidad, resistencia, y elasticidad con la conductividad de un metal, proporcionando buenas movilidades de carga.

Hoy en día los polímeros conductores constituyen una amplia área de investigación (Mei, 2013), debido a que estos forman parte de muchos de los dispositivos electrónicos que nos rodean en la vida cotidiana, entre los que se encuentran:

- Pantallas de ordenadores que protegen de la radiación
- Diodos orgánicos de emisión de luz
- Músculos artificiales
- Robots
- Baterías recargables
- Células solares

Uno de los ejemplos de las aplicaciones tecnológicas más relevantes han sido las células fotovoltaicas (PVC<sub>s</sub>). El descubrimiento del efecto fotovoltaico se le atribuye a Henry Becquerel, un físico francés, quien generó una fotocorriente al iluminar dos electrodos de platino, recubiertos con bromuro de plata sumergidos en una

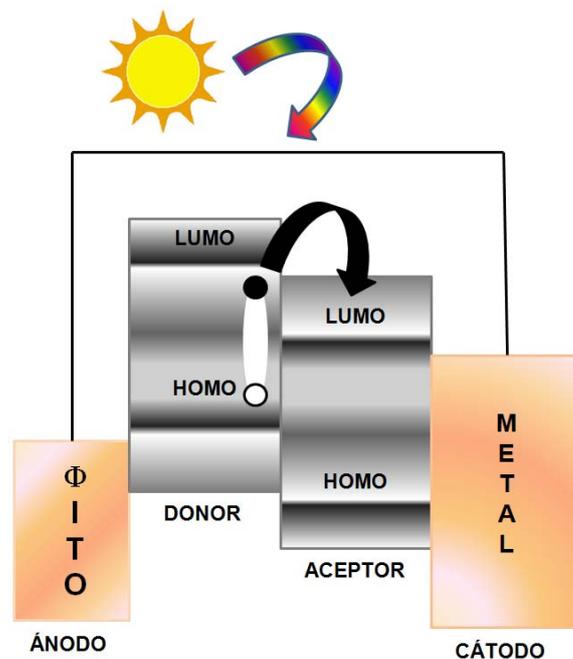
disolución acuosa (Chamorro Coral, 2012). Fue una revolución en la obtención de energía a partir de luz solar.

Las etapas fundamentales en la conversión de la energía solar en energía eléctrica son:

- Absorción de luz por el material orgánico generando excitones
- Migración de los excitones hacia la región interfacial
- Separación de carga como resultado del proceso de transferencia electrónica entre las capas dadoras yceptoras
- Transporte de carga a los electrodos
- Almacenamiento de las cargas en los electrodos

En estos dispositivos es importante la eficiencia fotovoltaica, que no es más que la relación entre el número de cargas recogidas en los electrodos y el número de fotones absorbidos por el dispositivo (Hadziioannou, 2007).

El diseño más empleado en los dispositivos fotovoltaicos es el de heterounión masiva (Nelson, 2011; Scharber, 2013) formado por la mezcla de un polímero  $\pi$ -conjugado (grupo dador de electrones) de *bandgap* estrecho con un derivado de fullereno (grupo aceptor de electrones), encontrándose ambos muy cerca y orientados de forma adecuada para realizar una correcta transferencia electrónica y así poder elevar las eficiencias de los dispositivos (Figura 3).



**Figura 3: Componentes de una célula fotovoltaica**

Una de las estrategias utilizadas para conseguir polímeros lineales de *bandgap* estrecho consiste en alternar unidadesceptoras y dadoras de electrones en la cadena polimérica. Por ello en este trabajo se ha seleccionado dos sistemas que poseen como unidad dadora de electrones el 5,10-dihidroindol [3,2-b] indolo (DINI), y como unidadesceptoras dos estructuras distintas, el diketopirrolpirrol (DPP) y tienopirrolodiona (TDP), respectivamente. Estos compuestos han sido sintetizados recientemente por Owczarczyk y col. (Owczarczyk, 2013).

## 2.4. Objetivos

En este Trabajo de Fin de Grado se presenta un estudio predictivo de propiedades relacionadas con el transporte de carga a escala molecular para una serie de semiconductores orgánicos  $\pi$ -conjugados haciendo uso de metodología mecanocuántica (*ab initio*), lo cual permitirá proponer modificaciones en las estructuras moleculares que produzcan nuevos materiales con propiedades mejoradas.

Los sistemas seleccionados en este trabajo han sido las estructuras 5,10-dihidroindol [3,2-b] indolo con diketopirrolpirrol, abreviado como DINI-DPP y 5,10-dihidroindol [3,2-b] indolo con tienopirrolodiona, abreviado DINI-TDP (Figura 4).



**Figura 4: Estructuras DINI-DPP y DINI-TDP**

En ambos casos se ha llevado a cabo la optimización de las estructuras moleculares, tanto en estado neutro como catiónico y aniónico, así como el cálculo de las frecuencias vibracionales, debiendo ser todas ellas positivas para asegurar que se trata de un verdadero mínimo de energía.

Además se ha realizado un estudio del efecto de la presencia de una o dos unidades fusionadas de tiofeno en los sistemas anteriores, como estructura de unión entre las unidades dadora y aceptora de electrones (DINI-DPP-2T y DINI-TDP-2T). Con ello se pretende disminuir la anchura del *bandgap*, proporcionando con ello una mejor

movilidad de electrones en el polímero. El efecto en la anchura de la banda prohibida la observaremos con el estudio de los niveles de energía HOMO-LUMO. Se han estudiado las barreras rotacionales entre las dos unidades monoméricas DINI-DPP y DINI-TDP, para analizar la estabilidad de los mínimos hallados y la planaridad de ambas estructuras. Finalmente, se ha determinado la energía de reorganización interna, así como el potencial de ionización y la afinidad electrónica, propiedades todas ellas relacionadas con el transporte de carga.

### 3. NOCIONES SOBRE TRANSPORTE DE CARGA

Para que se produzca una adecuada movilidad de carga, los electrones deben ser capaces de moverse de una molécula a otra rápidamente. Existen algunos factores que afectan a la movilidad de carga como son el empaquetamiento molecular (*herringbone* o de raspa de pescado y apilamiento  $\pi$ -*stacking*), los defectos que provocaría empaquetamientos no perfectos, las impurezas, la temperatura, campo eléctrico y densidad de carga (Coroppeanu, 2007).

Por otro lado la inyección de carga desde el electrodo al semiconductor es uno de los procesos más importantes que puede afectar a las características finales del dispositivo, por lo que a continuación vamos a analizar algunas de las propiedades de las que depende.

#### 3.1. Inyección de carga

##### 3.1.1. HOMO y LUMO. Energía del *bandgap*.

Podemos definir la barrera de inyección como la diferencia de energía de los orbitales HOMO y LUMO y el nivel de Fermi del metal que estemos empleando como electrodo. Por ello la conducción de huecos o electrones se interpretará como una condición de resonancia entre el nivel de Fermi y el orbital del semiconductor (Figura 5).

Cuanto menor sea la distancia entre los orbitales HOMO y LUMO, menor será la anchura del *bandgap*, y esto facilitará la movilidad de electrones. La diferencia de energía del HOMO y LUMO y la función trabajo del metal debe ser inferior a 0,3 eV

para permitir el contacto óhmico. Para una anchura grande del *bandgap*, el proceso de inyección de carga será el que domine las características finales del dispositivo (Zhou, 2012).

Algunos materiales son más propensos a la inyección de huecos, mientras que otros lo son a la inyección de electrones. En la Tabla 1 se recoge una muestra de los principales metales usados como electrodos clasificados en función de su uso como inyector de huecos (ánodo) o electrones (cátodo) junto con su función de trabajo.

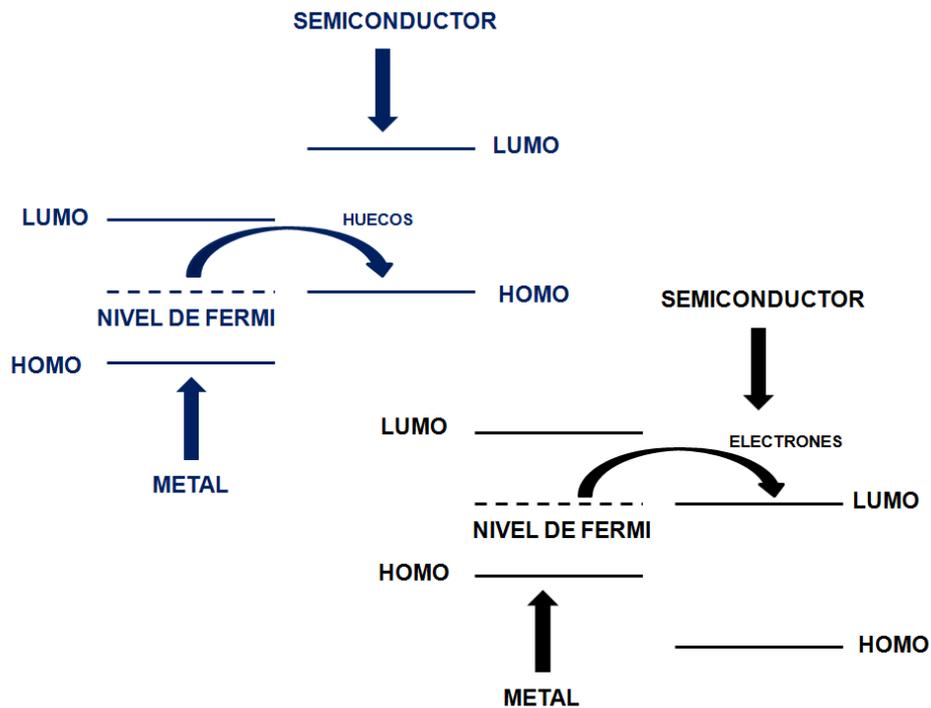


Figura 5: Estructuras de resonancia para la inyección de carga de huecos o de electrones

Tipo <i>p</i> (ánodo)	Tipo <i>n</i> (cátodo)
ITO, $\Phi \approx 4,7$ eV	Cs, $\Phi \approx 2,1$ eV
Pt, $\Phi \approx 5,7$ eV	Na, $\Phi \approx 2,6$ eV
Au, $\Phi \approx 5,0$ eV	Sm, $\Phi \approx 2,7$ eV
	Ca, $\Phi \approx 2,8$ eV
	Mg, $\Phi \approx 3,2$ eV
	Ag, $\Phi \approx 4,2$ eV

Tabla 1: Principales metales empleados como electrodos

En los semiconductores en los que se realiza inyección de huecos, los niveles de Fermi de los electrodos poseen energías próximas al orbital HOMO, mientras que cuando se produce la inyección de electrones los electrodos deben poseer energías próximas a la del orbital LUMO. En la actualidad el desarrollo de semiconductores de tipo *p* ha ido por delante al desarrollo de los semiconductores de tipo *n* (Usta, 2009).

### 3.1.2. Potencial de ionización y afinidad electrónica

Es importante poder estimar correctamente el potencial de ionización (IP) y afinidad electrónica (EA) de los sistemas estudiados. El IP está relacionado con la energía necesaria para sustraer un electrón al sistema y la EA está relacionada con la energía desprendida al adicionar un electrón al sistema. Por tanto, el IP está relacionado con la energía del orbital HOMO y la EA con el orbital LUMO. Estos parámetros se relacionan íntimamente mediante el teorema de Koopmans. De este modo se suelen obtener valores teóricos que reproducen casi a la perfección los valores experimentales (Casanovas, 2005).

Para una eficiente inyección de carga se necesita que el IP sea bajo. Respecto a la EA se necesita que sea mayor de 0,3 eV para una eficiente inyección de electrones, pero no mayor de 4 eV, ya que provocaría que la molécula fuera muy electrofílica y la haría inestable en presencia de oxígeno.

En este Trabajo de Fin de Grado se evaluarán los niveles HOMO y LUMO, además de los IP y EA, para conseguir una eficiente inyección de carga.

## 3.2. Movilidad de carga

La movilidad de carga ( $\mu$ ) se define como la relación entre la velocidad de los portadores de carga y el campo eléctrico. Existen dos mecanismos fundamentales para explicar el transporte de carga en sólidos:

- Transporte en régimen de bandas: ocurre en sistemas altamente ordenados donde la carga se deslocaliza a lo largo de todo el cristal.
- Transporte mediante *hopping*, en el cual la carga se encuentra localizada y va “saltando” entre todas las moléculas adyacentes mediante un proceso térmicamente activado.

Según el modelo de Holstein, la movilidad total del sistema ( $\mu$ ) puede expresarse como suma de dos contribuciones (Pope, 1999):

$$\mu = \mu_{tun} + \mu_{hop}$$

donde el primer término da cuenta de la conducción mediante bandas (o *tunnelling*), el cual domina el transporte a bajas temperaturas, y el segundo término está relacionado con una conducción mediante *hopping*, dominante a temperatura ambiente. La conducción mediante *tunnelling* se obtiene como:

$$\mu_{tun} = \frac{e \tau}{m_{eff}}$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $\tau$  es el tiempo de relajación medio de las bandas y  $m_{eff}$  es la masa efectiva de los portadores de carga.

### 3.2.1. Velocidad de Transferencia de Carga ( $k_{ET}$ ). Teoría de Marcus

Entre 1956 y 1965, Rudolph A. Marcus publicó una serie de artículos sobre las reacciones de transferencia electrónica. El mecanismo de *hopping* es el más empleado en el estudio de semiconductores orgánicos. Según este mecanismo, el portador de carga se deslocaliza en moléculas individuales el tiempo suficiente para que relaje su geometría. El transporte de carga junto con la deformación que lo suele acompañar se conoce como polarón, cuyo tamaño varía en función de la nube electrónica.

La movilidad se relaciona con el coeficiente de difusión,  $D$  a través de la ecuación de Einstein (Pope, 1999):

$$\mu_{hop} = \frac{e D}{k_B T}$$

donde el coeficiente de difusión,  $D$  viene dado por:  $D = k_{ET} l^2$

$l$  es la distancia entre las dos moléculas implicadas en el salto de la carga y  $k_{ET}$  la velocidad de transferencia de carga entre ambas moléculas. El proceso de *hopping* podría describirse como una reacción de intercambio electrónico.

Para describir la constante de transferencia de carga  $k_{ET}$  utilizaremos la Teoría de Marcus (Marcus, 1993):

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} t^2 \exp \left[ \frac{-(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right]$$

donde los parámetros clave son la energía de reorganización ( $\lambda$ ), necesaria para realizar los cambios estructurales, y la integral de transferencia de carga ( $t$ ) que da cuenta de la fortaleza de las interacciones entre moléculas. La mayoría de los materiales están formados por un solo tipo de moléculas, de modo que la variación de la energía libre de Gibbs durante el proceso será próxima a cero, quedando:

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} t^2 \exp \left[ \frac{-\lambda}{4k_B T} \right]$$

Por tanto podemos evaluar la movilidad mediante hopping de los semiconductores orgánicos  $\pi$ -conjugados mediante:

$$\mu_{hop} = \frac{e l^2}{k_B T} \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} t^2 \exp \left[ \frac{-\lambda}{4k_B T} \right]$$

### 3.2.2. Energía de Reorganización

La energía de reorganización,  $\lambda$  tiene dos componentes: una componente interna,  $\lambda_i$  que da cuenta del impacto de la inyección de carga sobre la geometría molecular y una contribución externa,  $\lambda_{ext}$ , debida a la polarización de las moléculas adyacentes, siendo esta última difícil de evaluar por lo que en numerosas ocasiones, por simplificación, se desprecia su contribución. La energía de reorganización interna ( $\lambda_i$ ) se puede evaluar como la suma de dos términos:  $\lambda_1$  que corresponde con la diferencia de energía para la molécula neutra con la geometría del estado cargado ( $E^\circ(G^*)$ ) y la del estado neutro ( $E^\circ(G^\circ)$ ), y el segundo término es  $\lambda_2$  debida a la diferencia de energía para la molécula cargada con las geometrías neutras ( $E^*(G^\circ)$ ) y cargada ( $E^*(G^*)$ ).

$$\lambda_i = \lambda_1 + \lambda_2$$

$$\lambda_1 = E^\circ(G^*) - E^\circ(G^\circ)$$

$$\lambda_2 = E^*(G^\circ) - E^*(G^*)$$

La energía de reorganización para huecos y electrones se calcula para las moléculas cargadas positiva y negativamente, las ecuaciones anteriores

corresponden con el principio de Frank-Condon. A partir de estos términos podemos obtener el potencial de ionización y la afinidad electrónica adiabáticos.

$$AEA = E^{\circ}(G^{\circ}) - E^{-}(G^{-})$$

$$AIP = E^{+}(G^{+}) - E^{\circ}(G^{\circ})$$

A continuación, en la Figura 6, se muestran de las superficies de la energía potencial para las moléculas neutras y excitadas con respecto a la coordenada de reacción (Atkins, 2008).

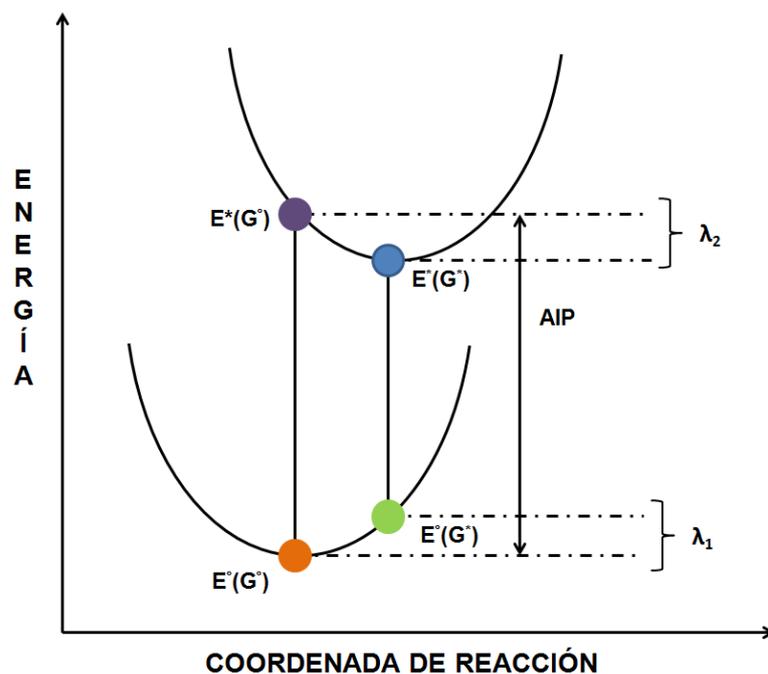


Figura 6: Representación de las curvas de energía potencial

### 3.2.3. Integral de Transferencia

La integral de transferencia de carga está relacionada con la fortaleza de las interacciones electrónicas entre moléculas vecinas, y muestra la probabilidad de intercambio electrónico entre dos moléculas adyacentes. Por ello,  $t$  está influida por el solapamiento entre los orbitales de moléculas vecinas y la orientación relativa entre éstas.

$$t = t_{HOMO[LUMO]} = \frac{E_{HOMO[LUMO+1]} - E_{HOMO-1[LUMO]}}{2}$$

## 4. MÉTODOS TEÓRICOS

### 4.1. Introducción a la Química Cuántica

En Mecánica Cuántica, un sistema en estado estacionario es descrito por una función de ondas  $\psi$ , cuyo valor se obtiene de la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (Levine, 2001):

$$H\psi = E\psi$$

donde  $H$  es el operador Hamiltoniano asociado con la energía del sistema,  $E$  es la energía total del sistema y  $\psi$  es la función correspondiente que contiene toda la información del sistema. El Hamiltoniano independiente del tiempo para una molécula de  $n$  electrones y  $m$  núcleos viene dado por:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2}_A - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_A^m \frac{1}{M_A} \nabla_A^2}_B - \underbrace{\sum_i^n \sum_A^m \frac{Z_A e^2}{r_{iA}}}_C + \underbrace{\sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}}_D + \underbrace{\sum_A^m \sum_{B>A}^m \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}}}_E$$

siendo  $\nabla_i^2$  y  $\nabla_A^2$  los operadores  $\nabla$  asociados a los electrones y los núcleos, respectivamente,  $M_A$  la masa relativa del núcleo  $A$ ,  $Z_A$  el número atómico del núcleo  $A$ , y  $r_i$  y  $R_A$  los vectores de posición del electrón  $i$  y el núcleo  $A$ .

Los términos A y B están asociados a las energías cinéticas de los electrones y las energías cinéticas de los núcleos respectivamente, el término C corresponde a la atracción electrostática entre electrones y núcleos, el cuarto término D da cuenta de la repulsión interelectrónica y, por último, el término E está asociado a la repulsión internuclear. Inconveniente, ésta solo tiene solución exacta para sistemas atómicos hidrogenoides (H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>, etc.) o molécula como H<sub>2</sub><sup>+</sup>, por lo que son necesarias aproximaciones para sistemas de mayor tamaño.

La base de la Química Cuántica es el desarrollo de métodos que resuelvan de forma aproximada esta ecuación. Uno de estos métodos puede ser *ab initio*, en los que se calcula todas las magnitudes necesarias para realizar el cálculo sin más aproximaciones que las derivadas del nivel de cálculo escogido.

## 4.2. Métodos ab initio

La teoría de los orbitales moleculares ab initio tiene como objetivo predecir las propiedades de sistemas atómicos y moleculares. Se basa en las leyes fundamentales de la mecánica cuántica y usa una variedad de técnicas de transformación y aproximación matemáticas para resolver las ecuaciones fundamentales (Bertrán, 2002).

$$\psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix}$$

La ecuación de Schrödinger describe la función de ondas de una partícula:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right\} \psi(r, t) = -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\delta\psi(r, t)}{\delta t}$$

donde  $\psi$  es la función de ondas,  $m$  es la masa de la partícula,  $\hbar$  es la constante de Planck, y  $V$  es el campo de potencial en el cual la partícula se está moviendo. La ecuación de Schrödinger para un conjunto de partículas como una molécula, es muy similar. En tal caso,  $\psi$  será una función de las coordenadas de todas las partículas del sistema, y del tiempo.

La energía y muchas otras propiedades de la partícula pueden ser obtenidas resolviendo la ecuación de Schrödinger para  $\psi$ , sujeta a las condiciones de contorno adecuadas. Muchas funciones de onda diferentes son soluciones de dicha ecuación, correspondiendo cada solución a diferentes estados estacionarios del sistema. Sin embargo, dicha ecuación sólo tiene solución de modo exacto para los sistemas más triviales. Es necesario asumir una serie de aproximaciones para obtener la solución más exacta posible.

### 4.2.1. El Método Hartree-Fock

En 1930 Hartree y Fock pusieron en marcha un método del campo autoconsistente (SCF). En la aproximación de Hartree-Fock (HF), la función de ondas más sencilla que puede ser utilizada para describir el estado fundamental de un sistema con  $N$

electrones, y que satisface el principio de antisimetría, corresponde con un único determinante de Slater:

siendo  $\chi_N (N)$  los correspondientes espín-orbitales. Esta aproximación consiste en suponer que cada electrón se mueve en un potencial promedio generado por los restantes electrones. El principal objetivo del método Hartree-Fock es encontrar la mejor aproximación para todo el conjunto de funciones de ondas mono electrónicas  $\chi_i$  presentes en el determinante de Slater. Dichas funciones serán orbitales moleculares en el caso de moléculas y orbitales atómicos en el caso de átomos.

Si nos centramos en que  $V$  es independiente del tiempo, tras obtener una expresión para el Hamiltoniano del sistema atómico o molecular bajo estudio (resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:  $H\psi = E\psi$ ) y aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer, la teoría de Hartree-Fock comienza considerando como primera aproximación la que surge de interpretar  $|\psi|^2$  como la densidad de probabilidad para los electrones del sistema. La teoría de orbitales moleculares, descompone  $\psi$  en una combinación de orbitales moleculares:  $\psi_1, \psi_2 \dots$  que han de formar un conjunto ortonormal.

Por otro lado, los orbitales moleculares:  $\psi_1, \psi_2 \dots$  solo dependen de las coordenadas electrónicas, por lo que habría que añadir la correspondiente función de espín ( $\alpha, \beta$ ). Para que la función  $\psi$ , formada a partir de los orbitales moleculares  $\psi_i$ , cumpla además la condición de ser antisimétrica se describe la misma como un determinante.

La siguiente aproximación consiste en expresar los orbitales moleculares como combinaciones lineales de funciones unielectrónicas pre-definidas conocidas como funciones de base. Estas funciones base generalmente están centradas sobre el núcleo atómico de modo que guardan cierta similitud con los orbitales atómicos. Un orbital molecular se define como:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu}$$

donde los coeficientes  $c_{\mu i}$  se conocen como los coeficientes de expansión del orbital molecular. Las funciones de base  $\chi_1 \dots \chi_N$  son elegidas de modo que estén normalizadas. Gaussian09 utiliza funciones atómicas tipo gaussiana como funciones de base, las cuales tienen de forma general:

$$g(\mathbf{r}, t) = c x^n y^m z^l e^{-ar^2}$$

donde  $\alpha$  es una constante que determina la expansión radial de la función,  $c$  depende de  $\alpha, l, m$  y  $n$ . A estas funciones tipo gaussiana se las conoce como gaussianas primitivas. Las funciones de base quedan finalmente construidas como combinaciones lineales de estas gaussianas primitivas, conociéndose como gaussianas contraídas:

$$\chi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p$$

donde los  $d_{\mu p}$  son constantes fijas para un conjunto de bases definido. De este modo, los orbitales moleculares quedan expresados como:

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left( \sum_p d_{\mu p} g_p \right)$$

De este modo, el problema radica en calcular los valores de los coeficientes  $c_{\mu i}$ . La teoría Hartree-Fock utiliza el principio variacional, según el cual para el estado fundamental de cualquier función asimétrica normalizada de las coordenadas electrónicas, que denotamos como  $\equiv$ , el valor de expectación de la energía correspondiente a  $\equiv$  siempre será mayor que la energía de la función de ondas exacta:

$$E(\equiv) > E(\psi); \equiv \neq \psi$$

Por tanto, el problema es encontrar un conjunto de coeficientes que minimicen la energía de la función de ondas resultante. El principio variacional lleva a un conjunto de ecuaciones derivadas por Roothaan y Hall:

$$\sum_{v=1}^N (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) c_{vi} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N$$

que puede expresarse en forma matricial como:

$$FC = SC\varepsilon$$

donde cada elemento es una matriz.  $\varepsilon$  es una matriz diagonal de energías de orbitales, siendo cada uno de sus elementos  $\varepsilon_i$  la energía orbital unielectrónica del orbital molecular  $\chi_i$ . Por otro lado  $F$  es la matriz de Fock, que representa los efectos promediados del campo de todos los electrones sobre cada orbital. Para un sistema cerrado, estos elementos son:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\nu|\lambda\sigma) \right]$$

donde  $H_{\mu\nu}^{core}$  es otra matriz que representa la energía de un electrón en el campo formado por los núcleos desnudos.  $P$ , por otro lado, es la matriz de densidad, definida como:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{core} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i}$$

donde la sumatoria se extiende sobre los orbitales ocupados, y el factor 2 viene del hecho de que cada orbital puede tener 2 electrones. Finalmente, la matriz  $S$  es la matriz de solapamiento, que describe el solapamiento entre orbitales.

Es importante tener en cuenta que tanto la matriz de Fock como los orbitales dependen de los coeficientes de expansión del orbital molecular, de modo que la ecuación  $FC = SC\varepsilon$  no es lineal y debe ser resuelta por métodos iterativos. El mecanismo para resolverla es conocido como el método del campo auto consistente (SCF) (Bertrán, 2002).

Al alcanzar la convergencia durante el procedimiento iterativo, la energía estará en un mínimo, y se obtendrá un conjunto de orbitales, tanto ocupados como virtuales. El número total de orbitales es igual al número de funciones de base usadas.

De este modo la estrategia usada por para el método SCF es:

- Evaluar las integrales y guardarlas en el disco duro para leerlas en cada iteración.
- Construir una primera suposición para los coeficientes de los orbitales moleculares y construir la matriz de densidad.
- Determinar la matriz de Fock.
- Resolver la matriz de densidad.
- Testear la convergencia. Si no se ha conseguido, comenzar la siguiente iteración. Si sí se ha conseguido, continuar con otras partes del cálculo (como por ejemplo, análisis de poblaciones).

#### 4.2.2. Funciones de base

Para disponer de un conjunto de funciones de base que esté bien definido para cualquier configuración nuclear es conveniente definir un conjunto de funciones de

base asociadas con cada núcleo; y que dependan sólo de la carga de dicho núcleo. (Levine, 2001; Hehre, 1986)

Es conveniente, por razones obvias a la hora de interpretar la función de onda total, que dichas funciones tengan las propiedades de simetría de los orbitales atómicos y que por ello puedan ser clasificadas como orbitales *s*, *p*, *d*, *f*,...

Hay dos tipos de funciones que han sido muy utilizadas a tal efecto: los orbitales de Slater, los cuales consisten en expresar los orbitales atómicos como una combinación lineal de funciones gaussianas. Cada función de base viene dada por las gaussianas primitivas (STO). Si limitamos en nuestros cálculos las funciones de base sólo a los orbitales atómicos de la capa interna y de la capa de valencia ocupados en el estado fundamental, estaremos ante las llamadas bases mínimas, las cuales se denotan como STO-NG, donde N indica el número de funciones gaussianas primitivas que se utiliza en el desarrollo del orbital atómico y que suelen variar entre 2 y 6.

Una primera flexibilización de la misma consiste en desdoblar cada orbital en dos, esto es, describir cada orbital por dos funciones de base (bases doble Z) de tal manera que una de las funciones será la contraída y otra la difusa. La flexibilización es efectiva en orbitales de valencia, los cuales son más sensibles al entorno molecular, mientras que tiene un efecto muy pequeño en los orbitales internos.

Por ello habitualmente se desdobla sólo la capa de valencia y a este tipo de bases se les suele denominar Split-Valence. Una de la más usada en cálculos moleculares es la 6-31G, donde se emplean 6 gaussianas para describir cada orbital de las capas internas, mientras que las capas de valencia se desdoblan en una función contraída representada por 3 gaussianas y una difusa representada por otra gaussiana.

Una flexibilización posterior consiste en introducir funciones de polarización que describan correctamente las zonas alejadas de los núcleos, generalmente funciones *d* sobre átomos pesados y funciones *p* sobre hidrógeno. En el caso de que incorporemos funciones *d* sobre los átomos del primer periodo en las base 6-31G, estaremos ante la base 6-31G\* o también denotada como 6-31G (d); si además incluimos una función *p* sobre los átomos de hidrógeno y helio, obtendremos la base 6-31G\*\* o también denotada 6-31G (dp). El uso de funciones de polarización es imprescindible en sistemas con fuertes tensiones estructurales para la correcta

descripción de hibridaciones muy forzadas en los átomos del anillo, o en el caso de moléculas hipervalentes.

Otra flexibilización es la de introducir funciones difusas. Las bases que incorporan componentes muy difusos fueron inicialmente diseñadas para la descripción de aniones, dado que el electrón extra, al estar poco ligado, suele presentar una distribución muy expandida. En la notación usual la incorporación de componentes difusos a una base se simboliza por el signo +. El uso de estas bases se hace imprescindible en los sistemas que existen interacciones de Van der Waals o puentes de hidrógeno, ya que se tratan de interacciones débiles y de largo alcance (Pope, 1999).

### **4.3. Detalles computacionales**

Los cálculos fueron llevados a cabo con el paquete de programa GAUSSIAN 09 (Frisch, 2009) implementado en un clúster de cálculo científico en el Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Jaén, Grupo de Investigación PAI FQM-133.

#### *4.3.1. Introducción a GAUSSIAN09*

GAUSSIAN09 es la última versión de una gran gama de programas de química computacional, que es capaz de predecir un conjunto de propiedades de moléculas y reacciones, incluyendo las siguientes:

- Energía moleculares y estructurales
- Energías y estructuras de estados de transición
- Energías de enlace y reacción
- Orbitales moleculares
- Cargas atómicas y potenciales electrostáticos
- Frecuencias vibracionales
- Espectro IR y Raman
- Propiedades RMN
- Polarizabilidades e hiperpolarizabilidades
- Caminos de reacción

Los cálculos pueden hacerse tanto en fase gaseosa como en disolución, y tanto en el estado fundamental como cálculos en el estado excitado.

GAUSSIAN09 es operativo por sí solo, y funciona procesando un fichero de entrada que puede escribirse en cualquier editor de texto, para proporcionar un fichero de salida con los resultados de los cálculos requeridos. No obstante, el procedimiento de preparar el fichero de entrada y analizar los resultados obtenidos del fichero de salida puede agilizarse y hacerse más intuitivo con el programa GAUSSVIEW (Dennington, 2009), disponible en el Departamento de Química Física y Analítica, que no es más que un entorno gráfico para el GAUSSIAN09.

El fichero de entrada de GAUSSIAN09 se divide en varias partes como son:

- La sección **Link0**, donde se especifican parámetros como localización de ficheros, memoria a utilizar, número de procesadores, etc. Se comienza con el símbolo %.
- La **Sección de Ruta**, donde se especifica el tipo de trabajo que se quiere ejecutar y el método teórico y conjunto de funciones base a utilizar. Todos estos ítems son especificados mediante palabras clave. La primera línea empieza con un signo #.
- El **Título**, que consiste en una o más líneas que describen el cálculo.
- La **Sección de especificación molecular**, donde se especifica por un lado la carga de la molécula, la multiplicidad de espín y por último las coordenadas cartesianas de la estructura molecular.

Un fichero de entrada tendría este aspecto (Figura 7):

```
%mem=1025MB
%nprocshared=4
#P HF/6-31G** opt freq test

Optimización y frecuencias

0 1
C          0.00000000    0.00000000    0.00000000
C          1.43402915    0.00000000    0.00000000
N          0.80173641    2.25894773    0.00000000
```

**Figura 7: Ejemplo de fichero de entrada a GAUSSIAN09**

### 4.3.2. Cálculos de Single Point Energy

Se trata de cálculos de predicción de la energía y otras propiedades relacionadas de una molécula para una geometría determinada. Es decir, se hace un cálculo sobre un punto fijo de la superficie de energía potencial de la molécula. Obviamente, entre otros factores, la validez de los resultados de estos cálculos depende de tener una estructura molecular razonable.

### 4.3.3. Cálculos de optimización de geometría

La optimización geométrica intenta localizar los mínimos en la superficie de energía potencial, prediciendo estructuras de equilibrio de sistemas moleculares. En estos mínimos la primera derivada de la energía conocida como gradiente, será cero.

Una optimización geométrica comienza con una estructura molecular de partida especificada en el fichero de entrada. Se calcula la energía y el gradiente en ese punto, y se determina en qué dirección y a qué distancia se moverá el sistema sobre la superficie de energía potencial.

El gradiente indicará la dirección sobre la superficie en la que la energía decrece más rápidamente a partir del punto actual. La mayoría de optimizaciones también estiman o calculan el valor de la segunda derivada de la energía respecto a las coordenadas moleculares, actualizando así la matriz de constantes de fuerza. Estas constantes de fuerza especifican la curvatura de la superficie en dicho punto.

Una optimización se ha completado cuando ha convergido, los criterios de convergencia del GAUSSIAN09 son:

- Las fuerzas son esencialmente cero
- La desviación cuadrática media de las fuerzas debe ser esencialmente cero
- El desplazamiento calculado para el siguiente paso debe ser menor que un valor umbral predefinido
- La desviación cuadrática media de dicho desplazamiento debe estar también por debajo de un determinado valor predefinido.

El hecho de usar 4 criterios de convergencia previene al programa de identificar prematuramente un punto como mínimo sin serlo. El diagrama del Anexo I, muestra los procedimientos empleados por el programa para llegar a la convergencia.

## 5. RESULTADOS Y DISCURSIÓN

### 5.1. Optimización de las estructuras

Uno de los grandes potenciales de la química cuántica es su capacidad de predecir la geometría de equilibrio y el espectro vibracional de una molécula. Para ello, es necesaria la utilización de una serie de algoritmos que permiten minimizar la energía de un sistema con respecto a sus parámetros geométricos.

Como es sabido, en la superficie de energía potencial podemos encontrar *puntos estacionarios* en los que la primera derivada de energía respecto a las coordenadas es cero. Estos puntos estacionarios pueden ser mínimos o puntos de ensilladura. Los *mínimos* son aquellos puntos donde la segunda derivada de la energía es cero y todos los valores de las frecuencias son positivos mientras que los *puntos de ensilladura* son aquellos donde la matriz de las segundas derivadas no ofrece todos los valores de las frecuencias positivos (Bertrán, 2002).

En este trabajo, se ha realizado el cálculo de las geometrías de equilibrio correspondientes a las diferentes unidades (DINI, DPP, TDP) que forman parte de los sistemas estudiados DINI-DPP y DINI-TDP, a nivel HF y con las funciones de base 6-31G\*, 6-31G\*\* y 6-31+G\*\*. Para todas las estructuras optimizadas se obtuvieron valores de frecuencias positivas, confirmando que los parámetros geométricos calculados correspondían a estructuras estables, de mínima energía.

Se ha analizado el efecto del aumento del tamaño de la base sobre los valores calculados para las distancias de enlace, ángulos de enlace y torsiones o ángulos diedros intra e inter- anillos de los sistemas estudiados. Además, cuando ha sido posible, como en el caso de la unidad DPP, se ha comparado los valores de los parámetros geométricos calculados con los datos experimentales obtenidos por difracción de rayos X (Quiao, 2012). En las Tablas 2 y 3 se muestran los valores de los parámetros geométricos calculados y experimentales para la unidad de DPP cuya estructura aparece representada en la Figura 8.

Mediante el cálculo de la desviación cuadrática media (r.m.s.), cuyos valores se han recogido en las Tablas 2 y 3, se ha comprobado que las diferencias entre los valores calculados de los parámetros geométricos con las distintas funciones de base y los datos experimentales para la unidad DPP, nos son significativas.

Para las otras dos unidades, DINI y TDP, no ha sido posible la comparación con datos experimentales pero las diferencias entre los resultados obtenidos con cada una de las funciones de base no muestran diferencias importantes.

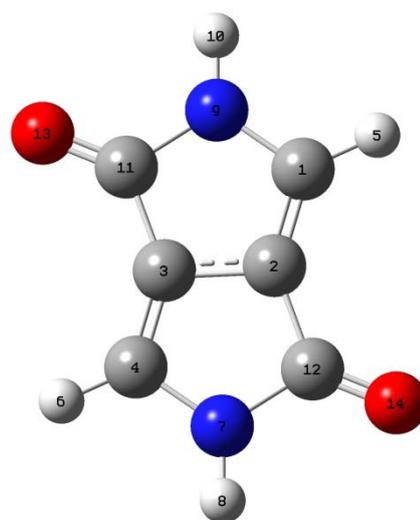


Figura 8: Estructura molecular de la unidad DPP

DPP				
Enlaces	6-31G*	6-31G**	6-31+G**	Rayos X
<b>Distancia de enlace (Angstroms)</b>				
<b>C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub></b>	<b>1,335</b>	<b>1,334</b>	<b>1,336</b>	<b>1,443</b>
<b>C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub></b>	<b>1,450</b>	<b>1,446</b>	<b>1,447</b>	<b>1,344</b>
<b>C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub></b>	<b>1,469</b>	<b>1,471</b>	<b>1,469</b>	<b>1,486</b>
<b>C<sub>11</sub>-N<sub>9</sub></b>	<b>1,401</b>	<b>1,400</b>	<b>1,401</b>	<b>1,400</b>
<b>N<sub>9</sub>-C<sub>1</sub></b>	<b>1,385</b>	<b>1,385</b>	<b>1,385</b>	<b>1,388</b>
<b>C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub></b>	<b>1,469</b>	<b>1,469</b>	<b>1,469</b>	<b>1,486</b>
<b>C<sub>12</sub>-N<sub>7</sub></b>	<b>1,401</b>	<b>1,400</b>	<b>1,401</b>	<b>1,400</b>
<b>N<sub>7</sub>-C<sub>4</sub></b>	<b>1,358</b>	<b>1,386</b>	<b>1,385</b>	<b>1,388</b>
<b>C<sub>4</sub>-C<sub>3</sub></b>	<b>1,334</b>	<b>1,334</b>	<b>1,336</b>	<b>1,443</b>
<b>C<sub>12</sub>-O<sub>14</sub></b>	<b>1,191</b>	<b>1,191</b>	<b>1,193</b>	<b>1,217</b>
<b>N<sub>7</sub>-H<sub>8</sub></b>	<b>0,995</b>	<b>0,993</b>	<b>0,993</b>	<b>1,464</b>
<b>C<sub>4</sub>-H<sub>6</sub></b>	<b>1,071</b>	<b>1,071</b>	<b>1,071</b>	<b>1,377</b>
<b>C<sub>11</sub>-O<sub>13</sub></b>	<b>1,191</b>	<b>1,191</b>	<b>1,193</b>	<b>1,217</b>
<b>N<sub>9</sub>-H<sub>10</sub></b>	<b>0,995</b>	<b>0,993</b>	<b>0,993</b>	<b>1,464</b>
<b>C<sub>1</sub>-H<sub>5</sub></b>	<b>1,071</b>	<b>1,071</b>	<b>1,071</b>	<b>1,377</b>
<b>r.m.s.</b>	<b>0,211</b>	<b>0,206</b>	<b>0,204</b>	

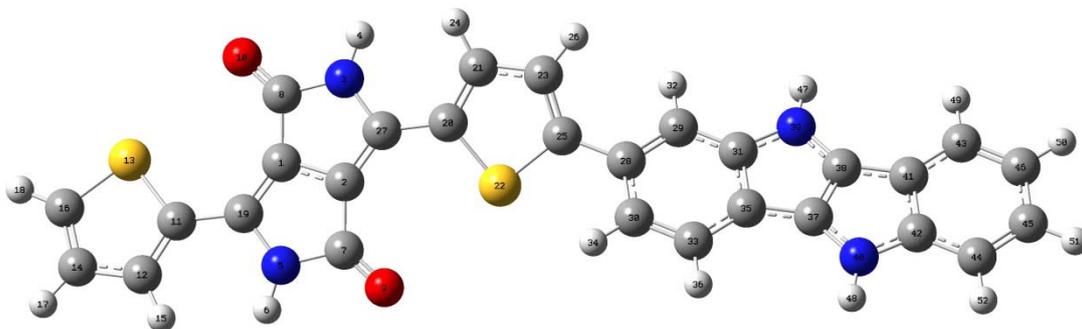
Tabla 2: Valores calculados y experimentales de distancia de enlace para la unidad DPP

DPP				
Enlaces	6-31G*	6-31G**	6-31+G**	Rayos X
<b>Ángulo de Enlace (°)</b>				
N <sub>9</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	108,8	108,8	108,7	105,6
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	108,2	108,3	108,3	110,0
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>11</sub>	107,9	107,9	107,8	108,5
C <sub>3</sub> -C <sub>11</sub> -N <sub>9</sub>	102,3	102,3	102,4	104,1
C <sub>11</sub> -N <sub>9</sub> -C <sub>1</sub>	112,8	112,7	112,7	111,9
N <sub>7</sub> -C <sub>12</sub> -O <sub>14</sub>	125,0	125,0	124,9	124,3
H <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> -N <sub>7</sub>	120,4	120,5	120,6	127,7
C <sub>4</sub> -N <sub>7</sub> -H <sub>8</sub>	125,4	125,4	125,4	129,1
r.m.s.	12,8	12,7	12,9	
<b>Torsiones (°)</b>				
N <sub>9</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	0,007	0,008	0,008	1,5
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>11</sub> -O <sub>13</sub>	180,0	180,0	180,0	178,4
C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> -O <sub>14</sub>	-180,0	-180,0	-180,0	-178,4
C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> -N <sub>7</sub>	0,007	0,008	0,007	-0,3
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	180,0	180,0	180,0	180,0
r.m.s.	2,1	2,1	2,1	

Tabla 3: Valores calculados y experimentales de los ángulos de enlace y torsiones para la unidad DPP

A partir de las estructuras optimizadas de las unidades DINI, DPP y TDP, se ha llevado a cabo la optimización de las estructuras de los sistemas dador-aceptor unidos mediante un anillo de tiofeno, DINI-DPP y DINI-TDP, no solo para la especie neutra sino también para las especies cargadas, catión y anión. De la comparación de las estructuras neutra y cargada se puede obtener información sobre los cambios estructurales producidos en la molécula cuando ésta se ve implicada en el transporte de carga.

Mientras que las diferencias en los valores calculados con las bases 6-31G\*, 6-31G\*\* y 6-31+G\*\* para estos sistemas no son significativas, las variaciones de magnitud de los parámetros geométricos calculados para los compuestos neutros e iónicos son importantes, como se puede comprobar en las Tablas 4, 5 y 6. Estas tablas muestran los valores de los datos geométricos (distancias de enlace, ángulos de enlace y torsiones), optimizados a nivel HF/6-31G\*\* de las estructuras neutra, anión y catión correspondientes a los sistemas DINI-DPP y DINI-DPT (ver Figuras 9 y 10, respectivamente).



**Figura 9: Estructura molecular del sistema DINI-DPP**

En la Tabla 4 se puede apreciar como las principales diferencias entre las distancias de enlace calculadas de las especies neutras e iónicas se producen en el caso de los enlaces simple C-C que unen los anillos de tiofeno con la unidad DPP o DPT y el anillo de tiofeno con la unidad DINI (marcados con fondo verde en la tabla), así como los dobles enlaces C=C próximos a los enlaces entre las unidades anteriores (marcados con fondo naranja). Así, en el caso del sistema DINI-DPP los enlaces simples  $C_{11}-C_{19}$ ,  $C_{27}-C_{20}$  y  $C_{25}-C_{28}$  acortan sus distancias en las estructuras iónicas mientras que los dobles enlaces próximos a estos enlaces,  $C_{12}-C_{11}$  y  $C_{19}-C_1$ ,  $C_{27}-C_2$  y  $C_{20}-C_{21}$ ,  $C_{25}-C_{23}$  y  $C_{28}-C_{29}$  aumentan sus distancias de enlace.

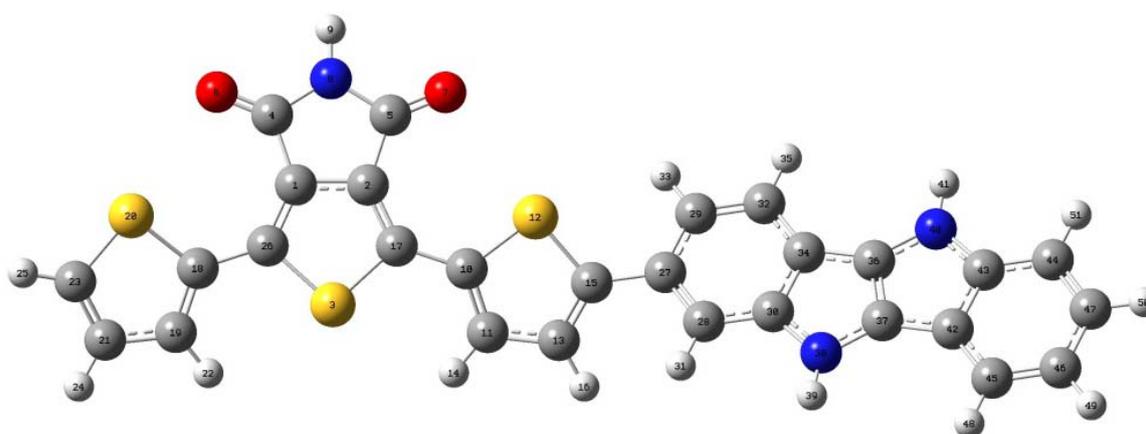
Un comportamiento similar se observa para el caso del enlace C=C que comparten los dos anillos de indol fusionados y que constituyen la unidad DINI de los sistemas estudiados. Para el caso del compuesto DINI-DPP, el enlace indólico,  $C_{37}-C_{38}$  (marcado en azul) aumenta su longitud en las especies iónicas, preferentemente en el catión, mientras que los enlaces contiguos,  $C_{37}-C_{35}$  y  $C_{38}-C_{41}$ , reducen la distancia de enlace y, por tanto, se ve favorecida la deslocalización de carga en esta parte de la estructura relacionada con la unidad DINI.

Los enlaces N-C al igual que los enlaces S-C aumentan también sus distancias en las especies catiónica y aniónica, mientras que los enlaces C-H o N-H no sufren variación en las especies cargadas y mantienen sus distancias con respecto a la estructura neutra.

En relación con las variaciones observadas en los valores calculados de los ángulos de enlace y recogidas en la Tabla 5, no se aprecian cambios significativos excepto en el caso de los ángulos N-C=C de los dos anillos fusionados que forman la unidad DPP, próximos a los enlaces C-C que unen las distintas unidades. En el caso del sistema DINI-DPP los enlaces C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>-N<sub>5</sub> y N<sub>3</sub>-C<sub>27</sub>-C<sub>2</sub> presentan una reducción de ~ 2° y 4° al pasar de la especie neutra a la catiónica y aniónica, respectivamente. Esta variación es menos importante para el caso de la unidad TDP en la que los enlaces S-C=C apenas reducen su valor en 1° y 2° al pasar a la formas iónicas de catión y anión, respectivamente.

Los valores calculados para los ángulos diedros entre las unidades de las estructuras neutras de DINI-DPP (~ 7°, 9° y 38°) y DINI-TDP (~ -19°, 21° y -39°), que se muestran en la Tabla 6, son resultado, por una parte, de la deslocalización electrónica de estos sistemas conjugados que se encuentra favorecida en estructuras planas con ángulos de torsión próximos a 0°, y por otra parte, de las repulsiones estéricas entre las unidades DINI y DPP o TDP que provoca la rotación de los anillos voluminosos fuera del plano molecular.

Cuando los sistemas se encuentran cargados se observa como los valores de las torsiones interunidades tienden a reducirse para favorecer la planaridad de la estructura y facilitar, por tanto, la conducción de la carga. Este efecto también es observado cuando se utilizan dos anillos fusionados de tiofeno como unión de la unidad aceptora y dadora de electrones. De este modo, los sistemas DINI-DPP-2T y DINI-TDP-2T presentan una estructura totalmente plana en sus respectivos estados iónicos (ver ANEXO II).



**Figura 10: Estructura molecular del sistema DINI-TDP**

Distancias de enlace (angstroms)							
DINI-DPP				DINI-TDP			
Enlaces	Neutro	Catión	Anión	Neutro	Catión	Anión	Enlaces
C <sub>11</sub> -S <sub>13</sub>	1,737	1,755	1,768	1,738	1,756	1,772	C <sub>18</sub> -S <sub>20</sub>
S <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	1,715	1,734	1,740	1,716	1,732	1,739	S <sub>20</sub> -C <sub>23</sub>
C <sub>14</sub> -C <sub>12</sub>	1,424	1,412	1,413	1,073	1,073	1,075	C <sub>21</sub> -H <sub>24</sub>
C <sub>12</sub> -H <sub>15</sub>	1,073	1,073	1,073	1,426	1,412	1,412	C <sub>21</sub> -C <sub>19</sub>
C <sub>12</sub> -C <sub>11</sub>	1,358	1,395	1,398	1,357	1,393	1,399	C <sub>19</sub> -C <sub>18</sub>
C <sub>11</sub> -C <sub>19</sub>	1,457	1,417	1,406	1,461	1,428	1,410	C <sub>18</sub> -C <sub>26</sub>
C <sub>19</sub> -N <sub>5</sub>	1,392	1,403	1,406	1,750	1,775	1,796	C <sub>26</sub> -S <sub>3</sub>
N <sub>5</sub> -H <sub>6</sub>	0,992	0,992	0,99	1,750	1,771	1,799	S <sub>3</sub> -C <sub>17</sub>
N <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	1,395	1,376	1,384	1,350	1,392	1,431	C <sub>17</sub> -C <sub>2</sub>
C <sub>7</sub> -O <sub>9</sub>	1,195	1,198	1,213	1,429	1,407	1,403	C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>
C <sub>7</sub> -C <sub>2</sub>	1,462	1,471	1,443	1,350	1,389	1,405	C <sub>1</sub> -C <sub>26</sub>
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	1,440	1,396	1,408	1,486	1,489	1,465	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>
C <sub>1</sub> -C <sub>19</sub>	1,349	1,399	1,405	1,187	1,184	1,201	C <sub>4</sub> -O <sub>6</sub>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub>	1,463	1,473	1,448	1,385	1,388	1,385	C <sub>4</sub> -N <sub>8</sub>
C <sub>8</sub> -N <sub>3</sub>	1,395	1,385	1,382	0,995	0,996	0,992	N <sub>8</sub> -H <sub>9</sub>
N <sub>3</sub> -C <sub>27</sub>	1,392	1,399	1,409	1,386	1,378	1,395	N <sub>8</sub> -C <sub>5</sub>
C <sub>27</sub> -C <sub>2</sub>	1,350	1,407	1,410	1,485	1,489	1,445	C <sub>5</sub> -C <sub>2</sub>
C <sub>27</sub> -C <sub>20</sub>	1,448	1,409	1,393	1,459	1,423	1,394	C <sub>17</sub> -C <sub>10</sub>
C <sub>20</sub> -S <sub>22</sub>	1,737	1,759	1,772	1,737	1,760	1,777	C <sub>10</sub> -S <sub>12</sub>
S <sub>22</sub> -C <sub>25</sub>	1,730	1,756	1,766	1,731	1,755	1,765	S <sub>12</sub> -C <sub>15</sub>
C <sub>25</sub> -C <sub>23</sub>	1,357	1,401	1,400	1,354	1,399	1,400	C <sub>15</sub> -C <sub>13</sub>
C <sub>23</sub> -H <sub>26</sub>	1,073	1,072	1,073	1,073	1,072	1,073	C <sub>13</sub> -H <sub>16</sub>
C <sub>23</sub> -C <sub>21</sub>	1,420	1,396	1,395	1,422	1,397	1,394	C <sub>13</sub> -C <sub>11</sub>
C <sub>21</sub> -C <sub>20</sub>	1,358	1,402	1,405	1,357	1,400	1,408	C <sub>11</sub> -C <sub>10</sub>
C <sub>25</sub> -C <sub>28</sub>	1,477	1,436	1,439	1,477	1,437	1,439	C <sub>15</sub> -C <sub>27</sub>
C <sub>28</sub> -C <sub>30</sub>	1,407	1,432	1,426	1,385	1,422	1,424	C <sub>27</sub> -C <sub>28</sub>
C <sub>30</sub> -H <sub>34</sub>	1,074	1,072	1,073	1,075	1,072	1,073	C <sub>28</sub> -H <sub>31</sub>
C <sub>30</sub> -C <sub>33</sub>	1,374	1,376	1,386	1,388	1,375	1,383	C <sub>28</sub> -C <sub>30</sub>
C <sub>35</sub> -C <sub>31</sub>	1,413	1,425	1,425	1,394	1,417	1,409	C <sub>34</sub> -C <sub>32</sub>
C <sub>31</sub> -C <sub>29</sub>	1,387	1,375	1,383	1,374	1,376	1,386	C <sub>32</sub> -C <sub>29</sub>
C <sub>29</sub> -C <sub>28</sub>	1,385	1,422	1,424	1,407	1,431	1,426	C <sub>29</sub> -C <sub>27</sub>
C <sub>38</sub> -N <sub>39</sub>	1,378	1,338	1,388	1,379	1,338	1,388	C <sub>37</sub> -N <sub>38</sub>
N <sub>39</sub> -H <sub>47</sub>	0,990	0,993	0,993	0,990	0,993	0,993	N <sub>38</sub> -H <sub>39</sub>
N <sub>39</sub> -C <sub>31</sub>	1,374	1,402	1,402	1,374	1,402	1,402	N <sub>38</sub> -C <sub>30</sub>
C <sub>37</sub> -N <sub>40</sub>	1,379	1,342	1,384	1,379	1,342	1,384	C <sub>36</sub> -N <sub>40</sub>
N <sub>40</sub> -C <sub>42</sub>	1,375	1,397	1,388	1,374	1,397	1,388	N <sub>40</sub> -C <sub>43</sub>
C <sub>42</sub> -C <sub>41</sub>	1,412	1,421	1,428	1,415	1,421	1,428	C <sub>43</sub> -C <sub>42</sub>
C <sub>41</sub> -C <sub>38</sub>	1,433	1,406	1,419	1,433	1,406	1,419	C <sub>42</sub> -C <sub>37</sub>
C <sub>44</sub> -C <sub>45</sub>	1,376	1,398	1,399	1,375	1,384	1,392	C <sub>45</sub> -C <sub>46</sub>
C <sub>43</sub> -C <sub>41</sub>	1,396	1,414	1,407	1,392	1,386	1,388	C <sub>44</sub> -C <sub>43</sub>

Tabla 2: Valores de distancias de enlace calculadas a nivel HF/ 6-31G\*\* para las estructuras neutras, aniónicas y catiónicas de sistemas estudiados

Ángulos de Enlace (°)							
DINI-DPP				DINI-TDP			
Ángulos	Neutro	Catión	Anión	Neutro	Catión	Anión	Ángulos
C <sub>11</sub> -S <sub>13</sub> -C <sub>16</sub>	91,1	91,0	91,4	91,3	91,1	91,5	C <sub>18</sub> -S <sub>20</sub> -C <sub>23</sub>
S <sub>13</sub> -C <sub>16</sub> -C <sub>14</sub>	112,7	112,7	112,2	112,6	112,7	112,3	S <sub>20</sub> -C <sub>23</sub> -C <sub>21</sub>
C <sub>16</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>12</sub>	112,1	112,6	113,0	112,8	112,5	112,9	C <sub>23</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>19</sub>
C <sub>12</sub> -C <sub>11</sub> -S <sub>13</sub>	110,9	110,4	109,6	110,7	110,2	109,3	C <sub>19</sub> -C <sub>18</sub> -S <sub>20</sub>
C <sub>19</sub> -N <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	113,4	113,8	114,3	94,1	93,9	94,5	C <sub>26</sub> -S <sub>3</sub> -C <sub>17</sub>
N <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>2</sub>	102,7	103,2	103,5	108,1	107,8	106,5	S <sub>3</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>2</sub>
C <sub>7</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	107,7	108,4	108,6	114,8	115,1	115,8	C <sub>17</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>19</sub>	109,1	109,4	109,8	114,9	115,3	116,2	C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>26</sub>
C <sub>1</sub> -C <sub>19</sub> -N <sub>5</sub>	107,1	105,2	103,9	108,1	107,8	106,9	C <sub>1</sub> -C <sub>26</sub> -S <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub>	107,7	108,3	108,6	107,9	107,9	108,4	C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -N <sub>3</sub>	102,7	103,3	103,5	104,3	104,4	104,5	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -N <sub>8</sub>
C <sub>8</sub> -N <sub>3</sub> -C <sub>27</sub>	113,4	113,6	114,4	115,6	114,8	113,4	C <sub>4</sub> -N <sub>8</sub> -C <sub>5</sub>
N <sub>3</sub> -C <sub>27</sub> -C <sub>2</sub>	107,1	105,2	103,8	104,3	104,5	104,6	N <sub>8</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>2</sub>
C <sub>27</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	109,5	109,6	109,6	108,0	108,3	108,6	C <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>
C <sub>20</sub> -S <sub>22</sub> -C <sub>25</sub>	91,8	91,87	92,3	91,9	91,9	92,3	C <sub>10</sub> -S <sub>12</sub> -C <sub>15</sub>
S <sub>22</sub> -C <sub>25</sub> -C <sub>23</sub>	111,2	110,5	109,8	111,1	110,5	109,8	S <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -C <sub>13</sub>
C <sub>25</sub> -C <sub>23</sub> -C <sub>21</sub>	113,0	113,7	114,2	113,1	113,6	114,2	C <sub>15</sub> -C <sub>13</sub> -C <sub>11</sub>
C <sub>23</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>20</sub>	113,3	113,7	114,4	113,4	114,0	114,6	C <sub>13</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>10</sub>
C <sub>21</sub> -C <sub>20</sub> -S <sub>22</sub>	110,8	110,3	109,3	110,6	110,7	108,9	C <sub>11</sub> -C <sub>10</sub> -S <sub>12</sub>
C <sub>30</sub> -C <sub>33</sub> -C <sub>35</sub>	119,4	118,5	119,2	121,4	122,3	112,1	C <sub>28</sub> -C <sub>30</sub> -C <sub>34</sub>
C <sub>33</sub> -C <sub>35</sub> -C <sub>31</sub>	119,2	119,3	118,9	119,1	119,4	118,8	C <sub>30</sub> -C <sub>34</sub> -C <sub>32</sub>
C <sub>35</sub> -C <sub>31</sub> -C <sub>29</sub>	121,4	122,3	122,1	119,4	118,5	119,2	C <sub>34</sub> -C <sub>32</sub> -C <sub>29</sub>
C <sub>29</sub> -C <sub>28</sub> -C <sub>30</sub>	120,1	118,9	118,1	120,1	118,9	118,1	C <sub>29</sub> -C <sub>27</sub> -C <sub>28</sub>
C <sub>31</sub> -N <sub>39</sub> -C <sub>38</sub>	107,5	107,9	106,4	107,5	107,9	106,5	C <sub>30</sub> -N <sub>38</sub> -C <sub>37</sub>
N <sub>39</sub> -C <sub>38</sub> -C <sub>37</sub>	109,7	109,2	109,7	109,7	109,2	109,7	N <sub>38</sub> -C <sub>37</sub> -C <sub>36</sub>
C <sub>38</sub> -C <sub>37</sub> -C <sub>35</sub>	108,6	108,3	109,0	108,6	108,3	109,0	C <sub>37</sub> -C <sub>36</sub> -C <sub>34</sub>
C <sub>35</sub> -C <sub>31</sub> -N <sub>39</sub>	109,6	109,6	109,7	109,6	109,6	109,7	C <sub>34</sub> -C <sub>30</sub> -N <sub>38</sub>

Tabla 3: Valores de ángulos de enlace calculadas a nivel HF/ 6-31G\*\* para las estructuras neutras, aniónicas y catiónicas de sistemas estudiados

Torsiones (°)							
DINI-DPP				DINI-TDP			
Ángulos	Neutro	Catión	Anión	Neutro	Catión	Anión	Ángulos
S <sub>13</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub>	0,3	0	0	-0,4	-0,03	0	S <sub>20</sub> -C <sub>18</sub> -C <sub>19</sub> -C <sub>21</sub>
C <sub>12</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>19</sub> -N <sub>5</sub>	7,1	-0,013	0,005	-19,1	-0,02	-0,01	C <sub>19</sub> -C <sub>18</sub> -C <sub>26</sub> -S <sub>3</sub>
O <sub>13</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	177,9	180,0	-179,9	-179,1	-180,0	180,0	O <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>
C <sub>8</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	179,0	-180,0	-179,9	-178,1	-180,0	180,0	C <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>17</sub>
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> -O <sub>9</sub>	178,2	-180,0	180,0	178,8	-180,0	-180,0	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>10</sub>
N <sub>3</sub> -C <sub>27</sub> -C <sub>20</sub> -C <sub>21</sub>	9,0	0,01	-0,06	21,1	0,004	-0,02	S <sub>3</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>
S <sub>22</sub> -C <sub>25</sub> -C <sub>28</sub> -C <sub>30</sub>	-38,0	-0,03	-1,28	-38,6	0,01	-0,1	S <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub>
C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub> -C <sub>37</sub> -C <sub>40</sub>	178,8	180,0	176,6	179,9	-180,0	179,4	C <sub>36</sub> -C <sub>37</sub> -C <sub>42</sub> -C <sub>45</sub>

Tabla 4: Valores de torsiones calculadas a nivel HF/ 6-31G\*\* para las estructuras neutras, aniónicas y catiónicas de sistemas estudiados

## 5.2. Análisis de la barrera rotacional

En este trabajo se ha realizado el estudio de las barreras rotacionales respecto a los ángulos diedros formados por las unidades DPP y TDP unidas, cada una de ellas, a un anillo de tiofeno y de la unidad DINI unida a las agrupaciones tiofeno-DPP-tiofeno y tiofeno-TDP-tiofeno. Este estudio nos ha permitido obtener las estructuras más estables en las que se produce una mayor deslocalización  $\pi$  y, por tanto, mayor transferencia de carga entre anillos.

Se han realizando cálculos de energía a nivel HF/ 6-31G\*\*, variando el valor del ángulo diedro de 5 en 5° o de 10 en 10° y sin permitir la relajación del resto de la estructura molecular.

En la Figura 11 se muestra la barrera rotacional entre la unidad DPP y el anillo de tiofeno, en donde se aprecia cómo están favorecidas las estructuras planas frente a la conformación con los dos sistemas perpendiculares que corresponde al máximo de la barrera rotacional. La estructura más estable presenta un ángulo diedro de 180° y está favorecida por el establecimiento de una posible interacción entre el átomo de oxígeno de la unidad DPP y el átomo de hidrógeno del anillo de tiofeno próximo al oxígeno ( $d(O...H) = 2,49\text{\AA}$ ). Sin embargo, cuando esta estructura se une a los anillos voluminosos de la unidad DINI para formar el sistema DINI-DPP, la estructura con un ángulo diedro de 0° está más favorecida ya que las repulsiones entre las unidades son menores.

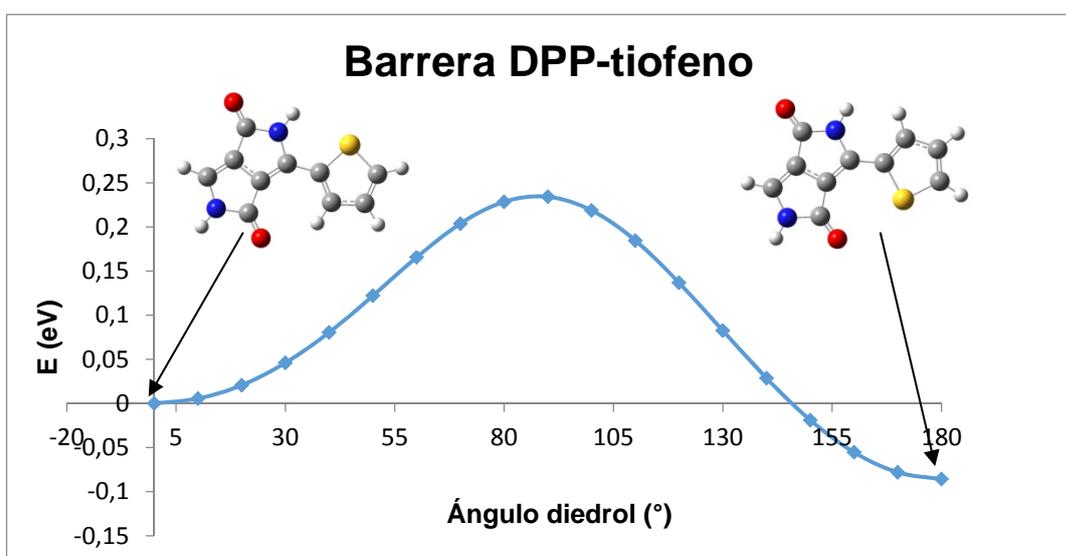
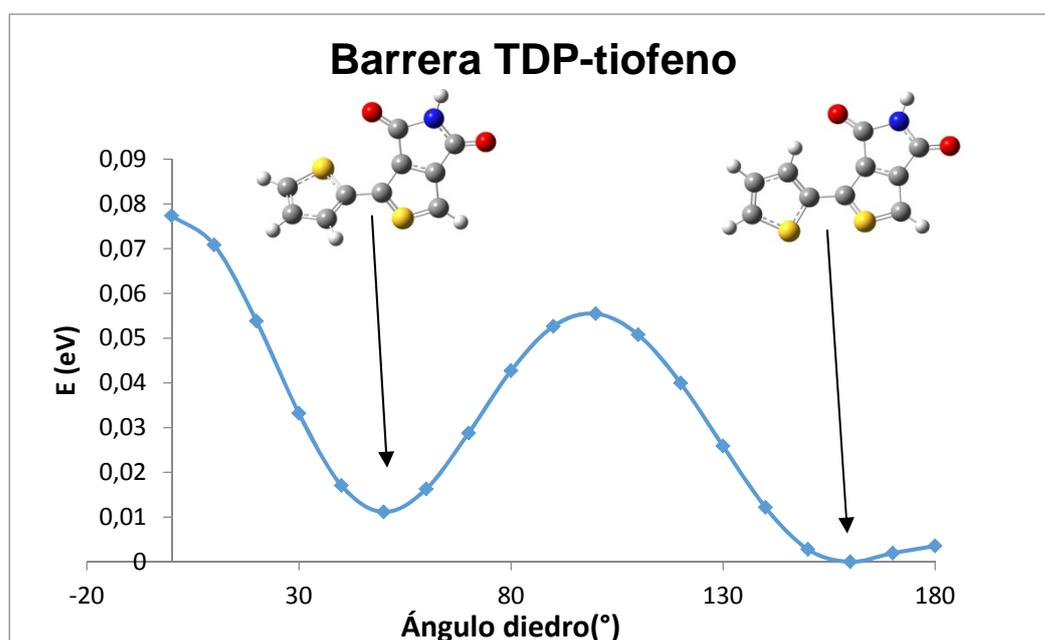


Figura 11: Barrera rotacional calculada a nivel HF/6-31G\*\* del sistema DPP-tiofeno

En el caso de la barrera rotacional del ángulo diedro formado entre el anillo de tiofeno y la unidad de TDP se puede observar, en la Figura 12, como están favorecidas dos estructuras no planas con valores de torsión de 50° y 160°, siendo la conformación más desfavorecida la correspondiente a un ángulo diedro de 90°. A diferencia de la barrera rotacional del tiofeno y la unidad DPP, en este caso se produce una mayor repulsión entre el átomo de azufre del anillo de tiofeno y los átomos de oxígeno y de azufre de la unidad TDP, lo que provoca la pérdida de planaridad de las estructuras más estables.

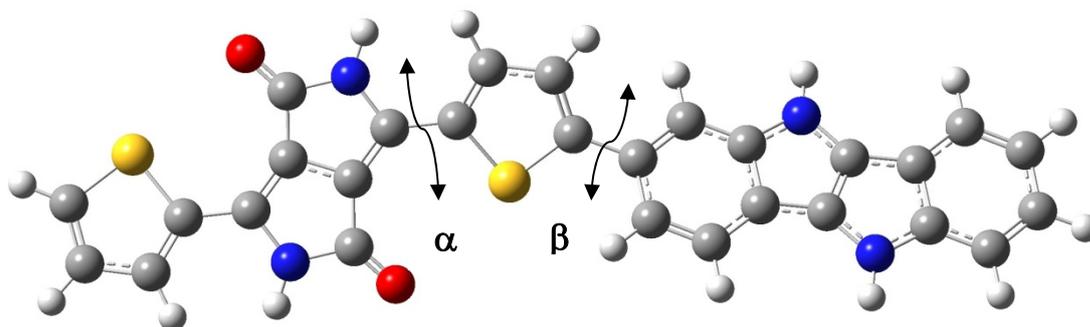


**Figura 12: Barrera rotacional calculada a nivel HF/6-31G\* del sistema tiofeno-TDP**

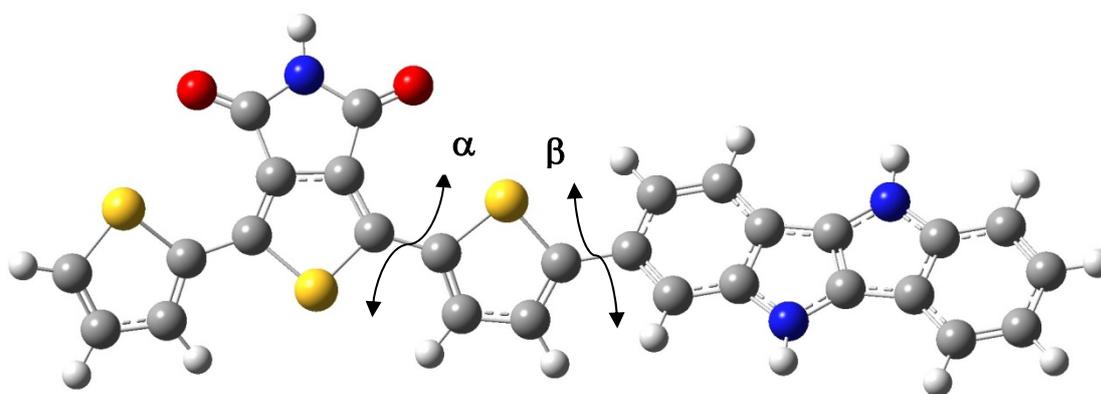
Aunque la estructura más estable para el sistema tiofeno-TDP corresponde con la torsión de 150°, es la conformación con los átomos de azufre del anillo de tiofeno y de la unidad TDP en posición *trans* la que se une a la unidad DINI para formar el sistema DINI-TDP, al ser menores los impedimentos estéricos.

A continuación, se ha estudiado las barreras rotacionales del diedro que conecta las unidades de DPP-tiofeno y TDP-tiofeno con la unidad DINI para formar los sistemas estudiados en este trabajo. En las figuras 13 y 14, se muestran las estructuras de los sistemas DINI-DPP y DINI-TDP con indicación de las torsiones analizadas.

Una vez fijados los valores de la torsión  $\alpha$  para las estructuras de tiofeno-DPP y tiofeno-TDP a  $0^\circ$  y  $50^\circ$ , respectivamente, se han calculado las barreras rotacionales para la torsión  $\beta$  de forma similar a como se ha comentado anteriormente.



**Figura 13: Representación de las principales torsiones del complejo DINI-DPP**



**Figura 14: Representación de las principales torsiones del complejo DINI-TDP**

En las Figuras 15 y 16 se muestran las barreras rotacionales obtenidas para la torsión  $\beta$  en los sistemas DINI-DPP y DINI-TDP, respectivamente. En ambos casos la estructura más estable corresponde a una conformación no plana entre la unidad DINI y el resto del sistema.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de las barreras rotacionales se puede concluir que mientras la unidad DPP-tiofeno mantiene la planaridad de los anillos, y por tanto una mayor deslocalización electrónica, la unión del anillo tiofeno con la unidad TDP origina estructuras no planas. Además, cuando a las unidades aceptoras se les une, a través del anillo de tiofeno, la unidad dadora DINI se produce la rotación del diedro interanillos de entre  $35-40^\circ$ .

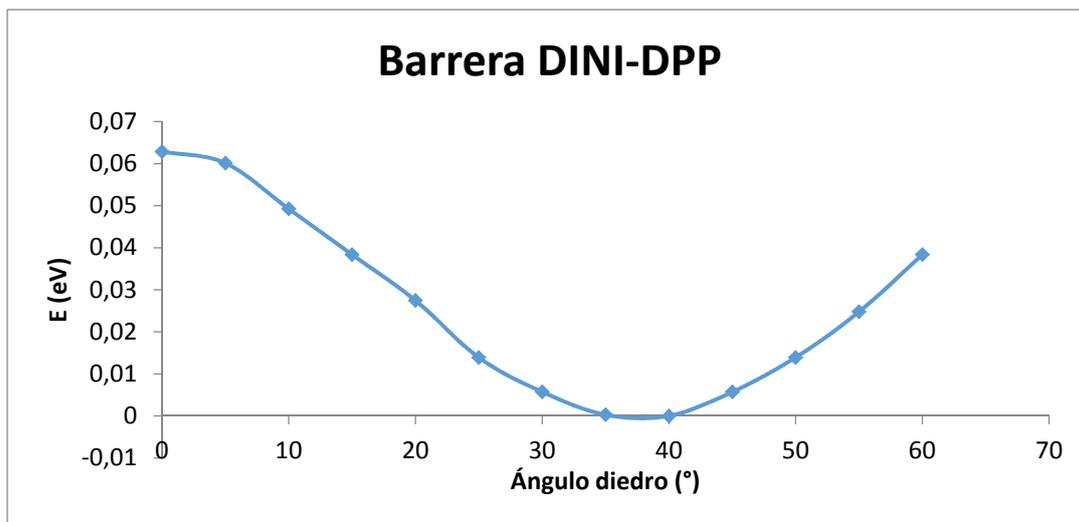


Figura 85: Representación de la barrera rotacional DINI-DPP

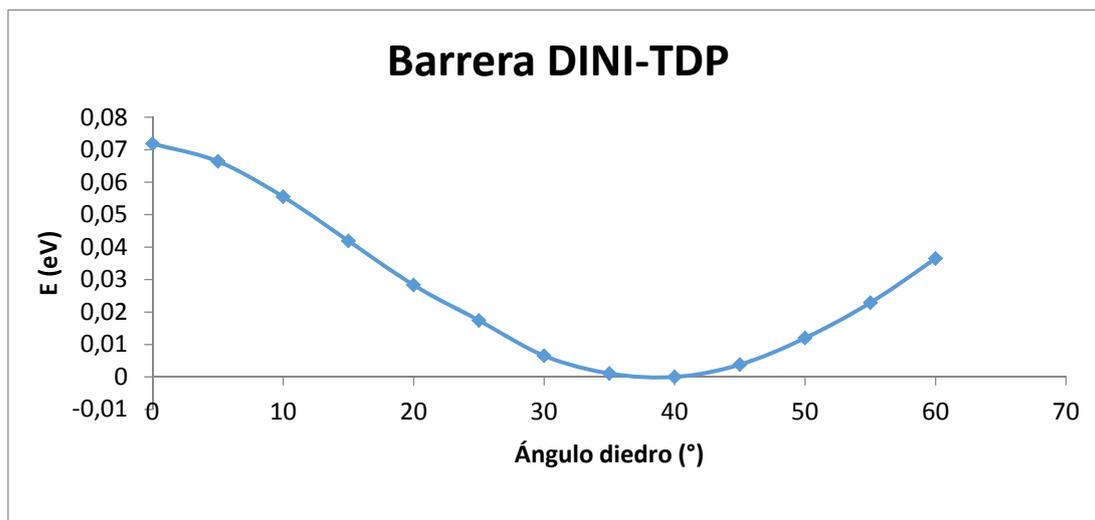


Figura 16: Representación de la barrera rotacional DINI-TDP

### 5.3. Estudio de los orbitales HOMO, LUMO y *bandgap*

Se ha calculado la energía de los niveles HOMO y LUMO, así como el *bandgap* ( $E_g$ ), tanto para las unidades DINI, DPP y TDP, como para las dos últimas añadiendo anillos de tiofeno (TDPPT y TTDPT), así como la de los sistemas DINI-DPP y DINI-TDP. Se pretenden estudiar el efecto de las diferentes bases empleadas, 6-31G\*, 6-31G\*\* y 6-31+G\*\* sobre la anchura del *bandgap*. Los resultados obtenidos se reflejan en las tablas 7, 8 y 9:

BASE 6-31G*			
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_g$ (eV)
DINI	-6.72	2.91	9.63
DPP	-8.19	1.55	9.74
TDP	-9.98	2.17	12.15
TDPPT	-7.23	0.73	7.96
TTDPT	-7.78	1.08	8.86
DINI-DPP	-6.69	0.76	7.45
DINI-TDP	-6.72	1.17	7.89

Tabla 5: Valores de energía HOMO, LUMO y *bandgap* calculados a nivel HF/ 6-31G\*

BASE 6-31G**			
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_g$ (eV)
DINI	-6.69	2.93	9.62
DPP	-8.19	1.55	9.74
TDP	-9.98	2.14	12.12
TDPPT	-7.23	0.73	7.96
TTDPT	-7.78	1.08	8.86
DINI-DPP	-6.66	0.76	7.42
DINI-TDP	-6.72	1.17	7.89

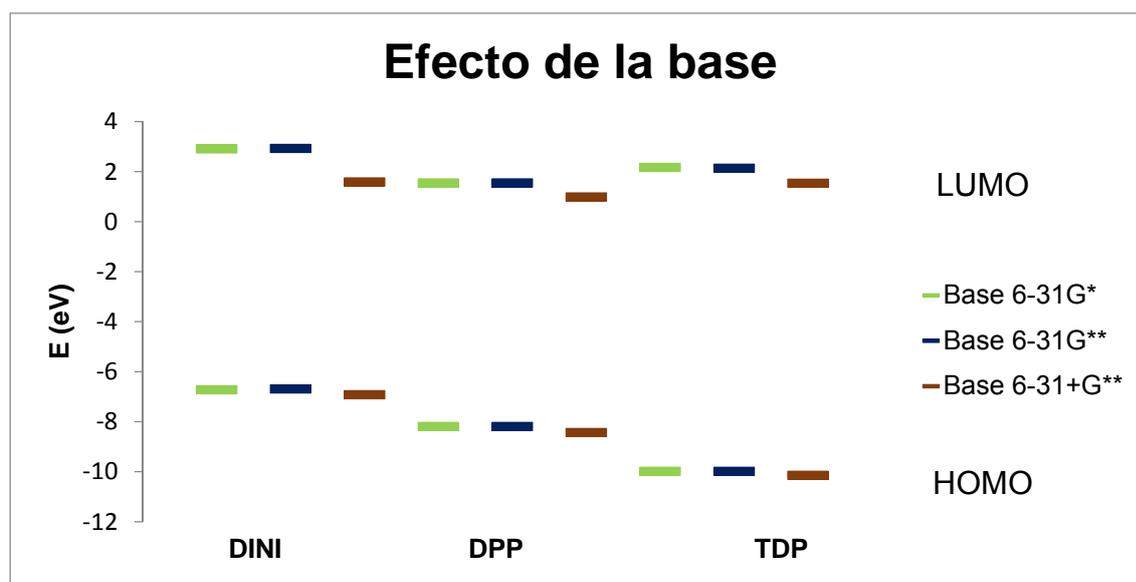
Tabla 6: Valores de energía HOMO, LUMO y *bandgap* calculados a nivel HF/6-31G\*\*

BASE 6-31+G**			
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_g$ (eV)
DINI	-6.92	1.59	8.51
DPP	-8.43	0.99	9.42
TDP	-10.14	1.54	11.68
TDPPT	-7.45	0.44	7.89
TTDPT	-8.17	0.47	8.64
DINI-DPP	-6.89	0.47	7.36
DINI-TDP	-6.93	0.91	7.84

Tabla 7: Valores de energía HOMO, LUMO y *bandgap* calculados a nivel HF/6-31+G\*\*

Como se observa el valor del *bandgap* se ha reducido al combinar las unidades de DINI con DPP y TDP.

Del análisis de las tablas anteriores se desprende que las bases 6-31G\* y 6-31G\*\* proporcionan resultados similares, observándose un mayor efecto en los valores de energía cuando se incorporan funciones difusas a la base, esto es, cuando se emplea la base 6-31+G\*\*. Respecto a la bondad de resultados, no podemos concluir debido a que no se dispone de datos experimentales para el *bandgap*. En la Figura 17 se muestra gráficamente el efecto de las bases sobre las energías HOMO y LUMO de las unidades DINI, DPP y TDP.



**Figura 17: Representación del efecto de las bases empleadas en las energías HOMO/LUMO de las unidades DINI, DPP y TDP**

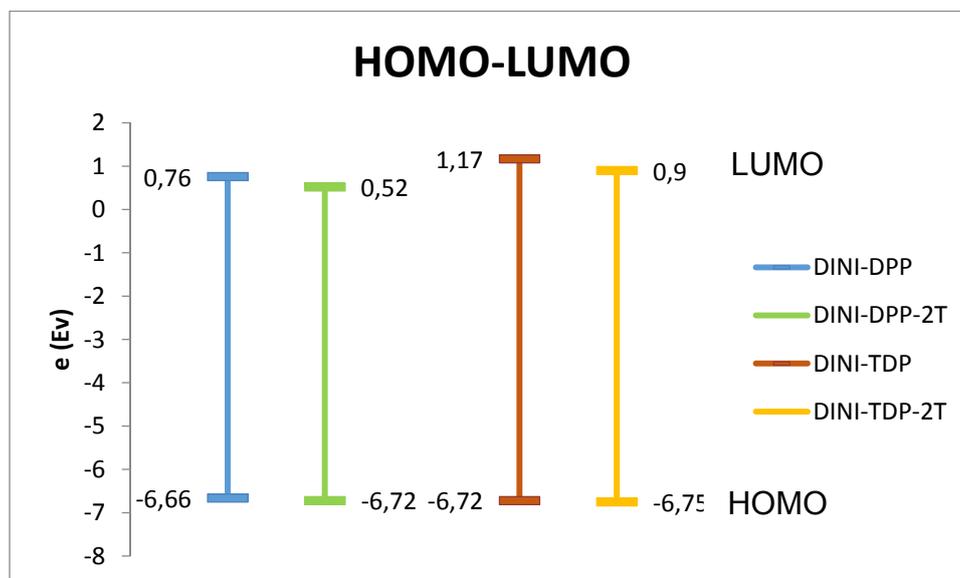
Como se observa, la unidad dadora DINI presenta los valores más altos para el HOMO, mientras que para las dos unidades aceptoras, DPP es la que muestra los valores más bajos de energía para el LUMO.

Por simplicidad, y con fines comparativos, en la Tabla 10 se muestran los resultados obtenidos solo con la base 6-31G\*\* para los sistemas DINI-DPP y DINI-TDP (que contienen un solo anillo de tiofeno), así como aquellos a los que se añade dos anillos de tiofeno fusionados (DINI-DPP - 2T y DINI-TDP - 2T).

BASE 6-31G**			
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E <sub>g</sub> (eV)
DINI-DPP	-6.66	0.76	7.42
DINI-TDP	-6.72	1.17	7.89
DINI-DPP - 2T	-6.72	0.52	7.24
DINI-TDP - 2T	-6.75	0.90	7.65

**Tabla 8: Valores de la energía del HOMO, LUMO y bandgap para la base 6-31G\*\***

Como se observa, la energía del *bandgap* disminuye cuando se emplean dos anillos de de tiofeno fusionados en lugar de uno (Figura 18), por lo que este estrechamiento en el *bandgap* hace que los sistemas DINI-DPP - 2T y DINI-TDP - 2T sean mejores candidatos que DINI-DPP y DINI-TDP de cara a la fabricación de las células solares. Los resultados de la tabla anterior se muestran gráficamente en la siguiente figura.



**Figura 18: Representación del efecto de la presencia de una molécula de tiofeno o dos moléculas de tiofeno en los complejos DINI-DPP y DINI-TDP**

A continuación, en la Figura 19, se muestran los orbitales HOMO y LUMO para los diferentes sistemas estudiados. Como se observa, los orbitales HOMO y LUMO están localizados sobre las unidades dadoras yceptoras, respectivamente.

#### 5.4. Energía de Reorganización de huecos y de electrones.

En la siguiente tabla se muestra los valores de la energía de reorganización interna para huecos,  $\lambda^+$ , y electrones,  $\lambda^-$ , de los sistemas estudiados, empleando diferentes bases. Como se observa, DINI-TDP presenta la menor energía de reorganización de huecos. Asimismo, la inclusión de dos anillos de tiofeno fusionados provoca un aumento en el valor de  $\lambda^+$ . Para la energía de reorganización de electrones, DINI-DPP presenta los valores más bajos. De nuevo, la inclusión de dos anillos de tiofeno fusionados provoca un aumento en la energía de reorganización de electrones.

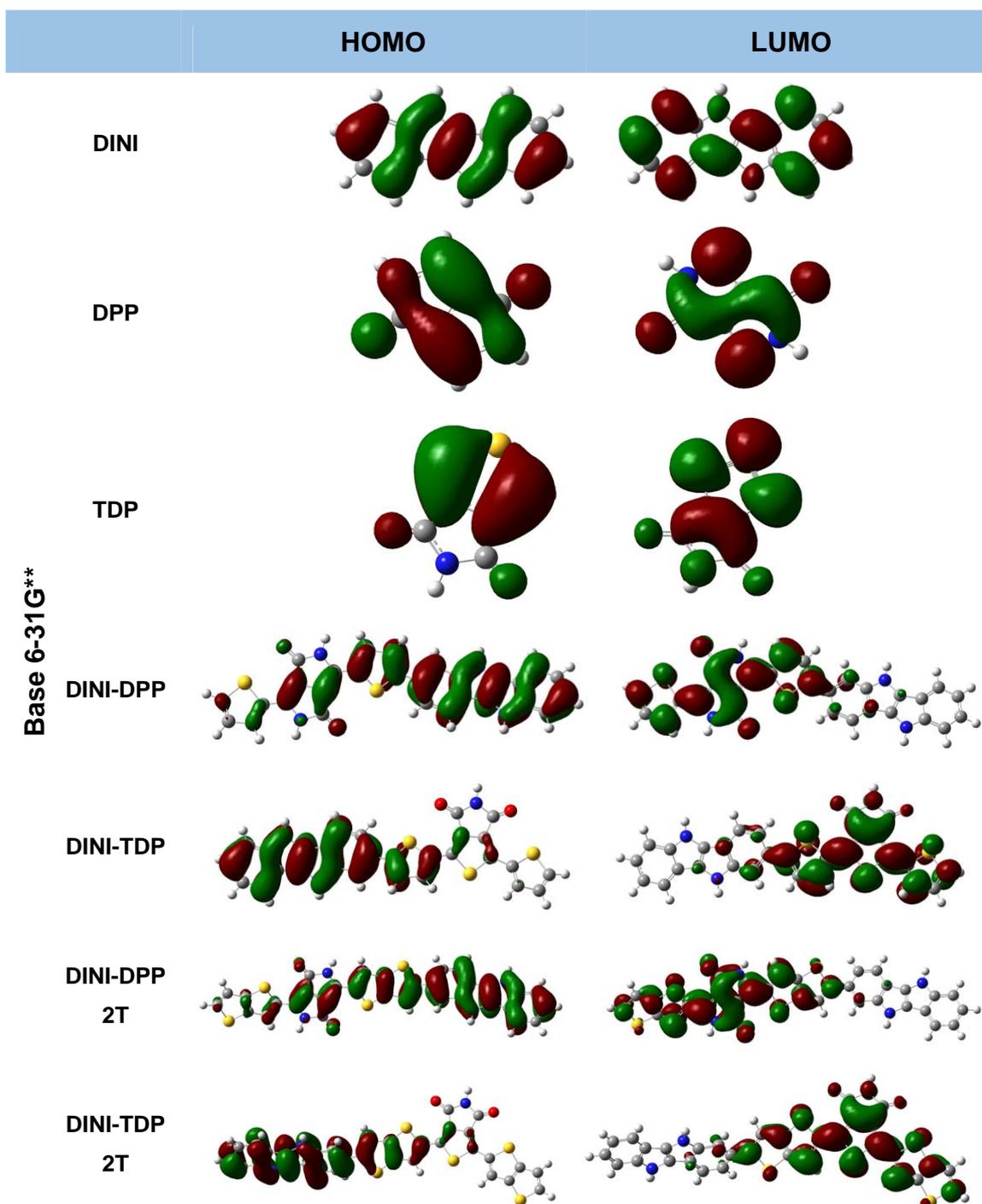


Figura 19: Representación de los orbitales HOMO y LUMO de todas las unidades y complejos con respecto a la base 6-31G\*\*

MOLECULA	Nivel	$E^{\circ}(G^{\circ})$	$E^+(G^+)$	$E^-(G^-)$	$E^+(G^{\circ})$	$E^-(G^{\circ})$	$E^{\circ}(G^+)$	$E^{\circ}(G^-)$
DINI-DPP	HF/6-31G*	-2232,16458	-2232,01698	-2232,22035	-2231,99114	-2232,19757	-2232,13666	-2232,13930
	HF/6-31G**	-2232,20295	-2232,05537	-2232,25839	-2232,03003	-2232,23566	-2232,17503	-2232,17503
	HF/6-31+G**	-2232,23744	-2232,08121	-2232,28386	-2232,05648	-2232,27879	-2232,21061	-2232,22131
DINI-TDP	HF/6-31G*	-2574,66097	-2574,50345	-2574,70635	-2574,47895	-2574,67764	-2574,63600	-2574,63228
	HF/6-31G**	-2574,69535	-2574,53780	-2574,74044	-2574,51386	-2574,71175	-2574,67037	-2574,66667
	HF/6-31+G**	-2574,72765	-2574,56187	-2574,77981	-2574,53693	-2574,69986	-2574,70332	-2574,69986
DINI-DPP - 2T	HF/6-31G**	-3178,68947	-3178,54788	-3178,76039	-3178,49380	-3178,73527	-3178,65706	-3178,66007
DINI-TDP - 2T	HF/6-31G**	-3521,18181	-3521,03026	-3521,24236	-3521,00371	-3521,21234	-3521,15256	-3521,14920

Tabla 9. Valores de energías de los complejos DINI-DPP, DINI-TDP, DINI-DPP-2T y DINI-TDP-2T en Hartrees

MOLECULA	Nivel	$\lambda_1^+$ (eV)	$\lambda_2^+$ (eV)	$\lambda^+$ (eV)	$\lambda_1^-$ (eV)	$\lambda_2^-$ (eV)	$\lambda^-$ (eV)
DINI-DPP	HF/6-31G*	0,76	0,70	1,46	0,69	0,62	1,31
	HF/6-31G**	0,76	0,69	1,45	0,76	0,62	1,38
	HF/6-31+G**	0,73	0,67	1,40	0,44	0,12	0,58
DINI-TDP	HF/6-31G*	0,68	0,67	1,35	0,78	0,78	1,56
	HF/6-31G**	0,68	0,65	1,33	0,78	0,78	1,56
	HF/6-31+G**	0,66	0,68	1,34	0,76	2,18	2,93
DINI-DPP - 2T	HF/6-31G**	0,88	1,47	2,35	0,80	0,68	1,48
DINI-TDP - 2T	HF/6-31G**	0,80	0,72	1,52	0,89	0,82	1,70

Tabla 10. Valores de energías de reorganización de los complejos DINI-DPP, DINI-TDP, DINI-DPP-2T y DINI-TDP-2T en eV

## 5.5. Potencial de Ionización y afinidad electrónica

En la Tabla 13 se muestran los valores de de afinidad electrónica y potencial iónico adiabáticos (AEA y AIP, respectivamente). AEA Y AIP se definen como la energía que libera o que necesita un sistema cuando se añade o se elimina un electrón. La AEA debe ser lo suficientemente alta para la inyección de electrones en el orbital LUMO y el AIP lo bastante bajo para la inyección de huecos en el orbital HOMO de la molécula.

MOLECULA	Nivel	AEA	AIP
DINI-DPP	HF/6-31G*	1,31	4,01
	HF/6-31G**	1,38	4,01
	HF/6-31+G**	1,58	4,24
DINI-TDP	HF/6-31G*	1,56	4,27
	HF/6-31G**	1,56	4,27
	HF/6-31+G**	2,93	4,50
DINI-DPP_2T	HF/6-31G**	1,48	3,84
DINI-TDP_2T	HF/6-31G**	1,70	4,11

Tabla 11. Valores de AEA y AIP en eV

En la Figura 20 se muestran los resultados obtenidos con la base 6-31G\*\*. Como se observa, para DINI-TDP-2T se obtiene el valor más alto de EA, mientras el sistema DINI-DPP-2T tiene el menor valor de IP.

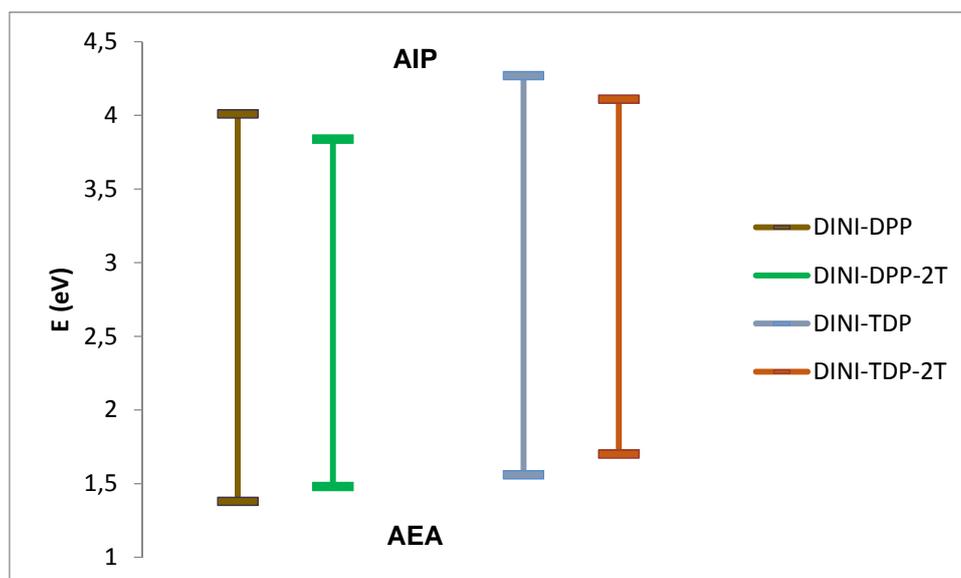


Figura 20: Representación de AIP y AEA en eV

## 6. CONCLUSIONES

En este Trabajo de Fin de Grado se ha llevado a cabo el estudio de la estructura molecular, barrera rotacional y diferentes propiedades relacionadas con el transporte de carga para los sistemas dador-aceptor DINI-DPP y DINI-TDP. Para ellos se ha empleado cálculos mecanocuánticos a nivel HF empleado diferentes funciones de base. Así mismo se ha estudiado el efecto de la presencia de uno o dos anillos de tiofeno en la estructura molecular. A continuación se resaltan los resultados más relevantes obtenidos para los diferentes sistemas:

- Cuando se comparan las geometrías de las especies neutras con las de las especies aniónicas o catiónicas, las torsiones entre unidades se modifican, proporcionando una mayor planaridad a la estructura para acomodar mejor la carga y facilitar así el transporte de huecos y electrones.
- En cuanto a los análisis de las barreras rotacionales, en ambos sistemas aparecen mínimos que favorecen la deslocalización electrónica.
- Cuando se combinan las unidades de DINI con DPP y TDP se observa que el valor del *bandgap* se reduce.
- Los resultados para el *bandgap* nos revelan que la presencia de dos anillos de tiofeno fusionadas proporcionan una menor anchura de *bandgap* favoreciendo por tanto el transporte de carga.
- Para la energía de reorganización el sistema DINI-TDP muestra el menor valor para la conducción de huecos, mientras que DINI-DPP muestra el menor valor para la conducción de electrones. La inclusión de dos anillos de tiofeno fusionados no produce una disminución del valor de la energía de reorganización de huecos y electrones.

- Para los valores de energía HOMO y LUMO, DINI-DPP muestra el mayor valor para el HOMO, mientras que DINI-DPP-2T muestra el menor valor para el LUMO. DINI-TDP-2T presenta el mayor valor de afinidad electrónica y el DINI-DPP-2T presenta el menor valor de potencial iónico.

Este trabajo ha permitido poner de manifiesto la aplicación de los cálculos mecanocuánticos en el diseño de estructuras moleculares y su relación con las propiedades relacionadas con el transporte de carga. Para concluir acerca de la bondad de los resultados, sería necesario comparar con datos experimentales, y realizar estimaciones a niveles de cálculo más elevados.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

P. Atkins, J de Paula, "Química física", 8ª Ed., Editorial Médica Panamericana, 2008.

J. Bertrán Rusca, V. Branchadell Gallo, M. Moreno Ferrer, M. Sodupe Roure, "Química Cuántica", 2ª Ed., Síntesis, 2002.

T. Blythe, D. Bloor, "Electrical properties of polymers" 2ed. Cambridge University Press, 2005.

J. Casanovas, E. Armelin, J.I. Iribarren, C. Alemán, F. Lise, *Polímeros: Ciencia y Tecnología*, 15 (4) (2005) 239.

W.A. Chamorro Coral, S. Urrego Rivero, *Revista elementos*, 2(1) (2012) 139.

V. Coroppeanu, J. Cornil, D.A. de Silva Filho, Y. Oliver, R. Silbey, J.L. Brédas, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 926.

R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, version 5, *Semichem Inc.*, Shawnee Mission KS, 2009.

M.J. Frisch y col. Gaussian 09, revisión B. 01; Gaussian, Inc: Wallingford, CT, 2009.

G. García Moreno, "Tesis Doctoral: Semiconductores orgánicos  $\pi$ -conjugados basados en el Tiofeno. Un estudio teórico". Universidad de Jaén, 2012.

G. Hadziioannou, G.G. Malliaras, "Semiconducting Polymers". Wiley-VCH, Weinheim, 2007.

W.J. Hehre, L. Radom, P.R. Schleyer, J.A. Pople, "Ab Initio. Molecular Orbital Theory", 1ª Ed., Wiley-Interscience Pub., 1986.

I. N. Levine, "Química Cuántica", 5ª Edición. Pearson Education, 2001.

R.A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* 65 (1993) 99.

J. Mei, Y. Diao, A.L. Appleton, L. Fang, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 6724.

J. Nelson, *Materials today*, 14 (10) (2011) 462.

Z.R. Owczarczyk, W.A. Braunecker, A. García, R. Larsen, A.M. Nardes, N. Kopidakis, D.S. Ginley, D.C. Olson, *Macromolecules*, 46 (2013) 1350.

M. Pope, C. E. Swenberg, "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers", 2<sup>a</sup> Edition, Oxford, New York, 1999.

Y. Qiao, Y. Guo, C. Yu, F. Zhang, W. Xu, Y. Liu, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 4084.

M.C. Scharber, N.S. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.*, 38 (2013) 1929.

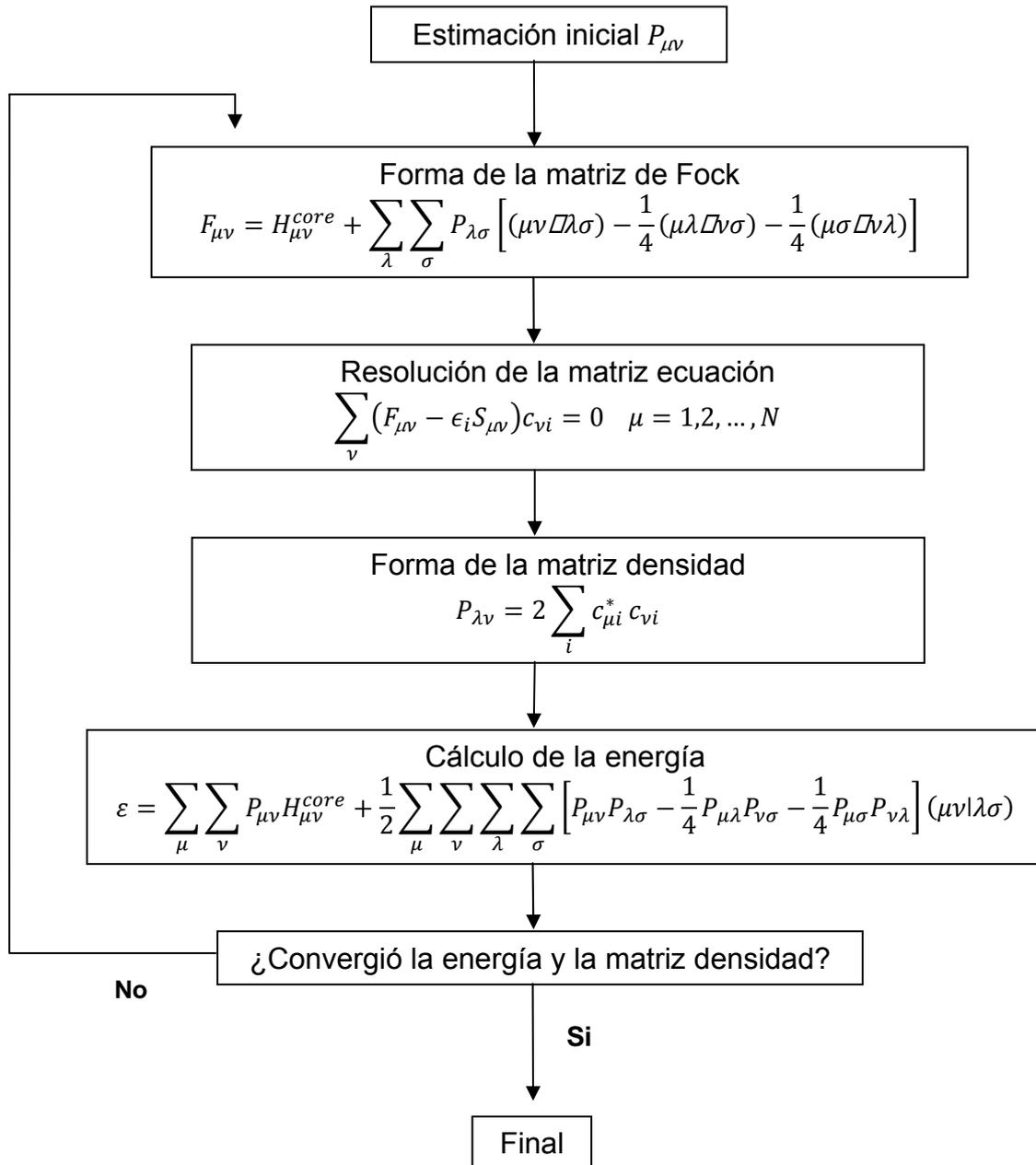
H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977) 578.

H. Usta, C. Risko, Z. Wang, H. Huang, M.K. Delimeroglu, A. Zhurklovitskiy, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009.

H. Zhou, L. Yang, W. You, *Macromolecules*, 45 (2012) 607.

## 8. ANEXOS

### ANEXO I: Diagrama de convergencia del GAUSSIAN09



**ANEXO II: Estructura molecular de sistemas DINI-DPP-2T y DINI-TDP-2T**

