

Estudio por DFT: ChCl/Urea y ChBr/Urea

Fabiola López Tenorio¹, Mónica Trejo Durán²

¹ Estudiante de Licenciatura en comunicaciones y electrónica DEM-DICIS

² Investigador DEM-DICIS

Resumen

Se realizó la optimización de dos moléculas, ChBr/Urea y ChCl/Urea por medio del uso de GAMESS, el fin de esta optimización fue encontrar que ambas moléculas optimizadas sean una estructura real y no de transición esto por medio de análisis de frecuencias. Al igual la obtención de estados excitados por medio de UV-vis y propiedades ópticas no lineales como las hiperpolarizabilidades de primer y segundo orden.

Palabras clave: Optimización; propiedades ópticas no lineales; GAMESS; gabedit, espectro UV; hiperpolarizabilidad; polarizabilidad; momento dipolar; isotrópico.

Introducción

El modelado molecular ha sido de suma importancia para estudiar de las sustancias propiedades físicas, propiedades espectroscópicas y de óptica no lineal [1], [2]. Para llegar a una solución real y sintetizada más aproximada de una molécula. Es necesario hoy en día el uso de programas especializados en química computacional tales como GAMESS o GAUSSIAN [3].

Actualmente la química computacional posee muchos métodos teóricos de cálculos moleculares [4], siendo de estos el más destacable la Teoría del Funcional Densidad (DFT), en el cual determina la energía de un estado electrónico [5] y las demás propiedades del sistema las cuales estarán unívocamente determinadas bajo la densidad electrónica. Además, que la menor energía de este sistema obtendrá una densidad real. En DFT la densidad electrónica es una variable fundamental [6] en vez del uso de la función de onda la cual reduce el número de variables tanto como el tiempo computacional.

DFT ha introducido varios índices globales y locales. En caso de los globales estos nos brindaran información relacionada al comportamiento reactivo de la molécula. Y los locales nos permiten diferenciar regiones moleculares asociados a la selectividad de la reacción.

Para los índices globales podemos obtener la Energía de Ionización (EI), en la cual obtendremos la capacidad de una molécula para dar el correspondiente ion positivo. Con el EI podemos obtener la energía característica del homo. Este siendo el orbital molecular más alto ocupado (homo), y tiene la capacidad de donar electrones.

$$EI = -E_{HOMO}$$

La afinidad electrónica (AE) que es una medida de capacidad de la molécula para dar el correspondiente ion negativo, con la AE obtener la energía lumo. Correspondiente de la afinidad electrónica (lumo) suele aceptar electrones.

$$AE = -E_{LUMO}$$

De este modo derivados del EI y AE podemos obtener el potencial químico (μ) medida de resistencia a la pérdida de la densidad electrónica; la separación de las energías homo y lumo (gap); la dureza (η) considerada como la resistencia de la molécula para intercambiar densidad electrónica.

Recientemente, los líquidos iónicos (IL) han demostrado un gran potencial para ser utilizados como absorbentes de gases para la eliminación de CO₂ de diferentes corrientes de gas. En particular, como nuevo tipo de los IL, los solventes eutécticos profundos (DES). Entre los DES sintetizados, el cloruro de colina/urea (ChCl/Urea), se considera uno de los solventes prometedores para lograr aplicaciones a gran escala [7], [8].

El estudio de las propiedades ópticas no lineales (NLO) permite la predicción exacta del diseño racional de nuevos materiales [8], así como la comprensión de la estructura química del material y la relación de sus propiedades [9]. Las NLO se producen principalmente a la interacción de radiación con la materia, siendo estos campos eléctricos muy intensos los cuales son capaces de modificar la polarización de los materiales [10], dada esta interacción podemos obtener propiedades determinadas como la de primer hiperpolarizabilidad y segundo orden (β , γ respectivamente) [11]. Esto nos permite conocer la estructura molecular a la perfección.

Se ha desarrollado, simulado de ChCl/Urea, y el DES hasta el momento no reportado Bromuro de Colina/ Urea (ChBr/Urea). Lo que permite determinar las propiedades evaluadas entre ambos con el cambio del halluro y ver si es factible su sintetización. A pesar de estos hallazgos determinados por otros escritores, hasta donde se tiene conocimiento, no existen trabajos que describan las propiedades moleculares del ChBr/Urea, espectroscópicas (IR, UV-Vis) para este tipo de compuestos. Dicho esto, en este trabajo se presenta la descripción y caracterización de la estructura molecular del ChCl/Urea y ChBr/Urea. La discusión entre ambos DES y en una evaluación detallada de los orbitales moleculares de frontera homo y lumo, β , γ , las propiedades de óptica no lineal y el gap.

Metodología

Detalles computacionales

Las primeras geometrías calculadas para ambos DES fueron el Cloruro de Colina (ChCl) y el Bromuro de Colina (BrCl). Por primera parte se creó una Colina y una Urea por separado a los cuales se les realizó su primera optimización usando el método Hartree-Fork (HF). A su vez, usando los archivos de salida de la optimización de estas dos moléculas se prepararon para ser optimizadas por DFT usando el funcional M06-2X y un basis set 6-311G(d,p). Una vez obtenida la Colina se situó el ion de Bromuro y Cloruro para esto se realizó 4 pruebas para cada ion y situar el correspondiente ion en diferentes zonas. De las cuatro pruebas se optimizó por HF y posteriormente en DFT usando los mismos parámetros de funcional y basis set.

A los archivos de salida se determinaron sus energías y se determinó el de menor energía descartando los demás, Ahora teniendo ChCl y el ChBr se realizaron 5 pruebas para cada DES, localizando 2 moléculas de Urea alrededor de los mismos, de esta manera obtenemos 10 archivos de entrada los cuales optimizamos por HF y seguido por DFT.

A los archivos de salida de DFT se determinó la prueba con la menor energía para ChCl/Urea y ChBr/Urea de cada uno y se realizó un archivo de entrada para determinar la radiación infrarroja (IR) y la espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).

Resultados y discusión

De las primeras optimizaciones para la Colina y Urea, podemos observar el resultado después de HF y DFT, un basis set 6-311-G(d,p) que se ha probado con anterioridad y da mejores resultados que otras basis.

Podemos observar que la Urea parece ser una estructura plana después de estas dos optimizaciones, y la colina por lo tanto pareciera tener ángulos similares para todos sus enlaces.

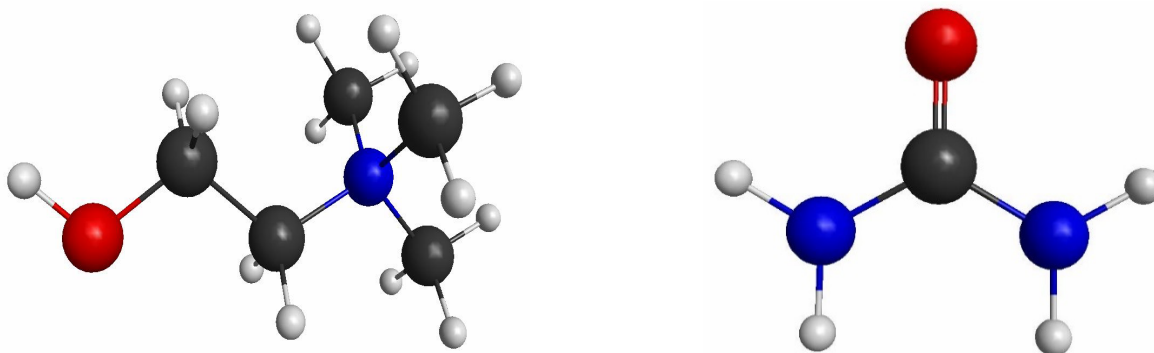


Figura 1. Moléculas de colina y urea optimizadas por DFT utilizando el funcional M06-2X y un basis set 6-311G(d,p).

Cuando a la Colina se le situó el ion faltante, podemos observar que la colina se curva ligeramente hacia el ion esto se nota ya que ahora se nota una diferencia en los ángulos entre cada enlace. También se puede observar que en el caso del ChBr genera 4 enlaces de hidrogeno situando al ion en la parte superior entre el O-C-C. Mientras que en ChCl genera un único enlace de hidrogeno centrándolo en la parte superior O-C-C-N.

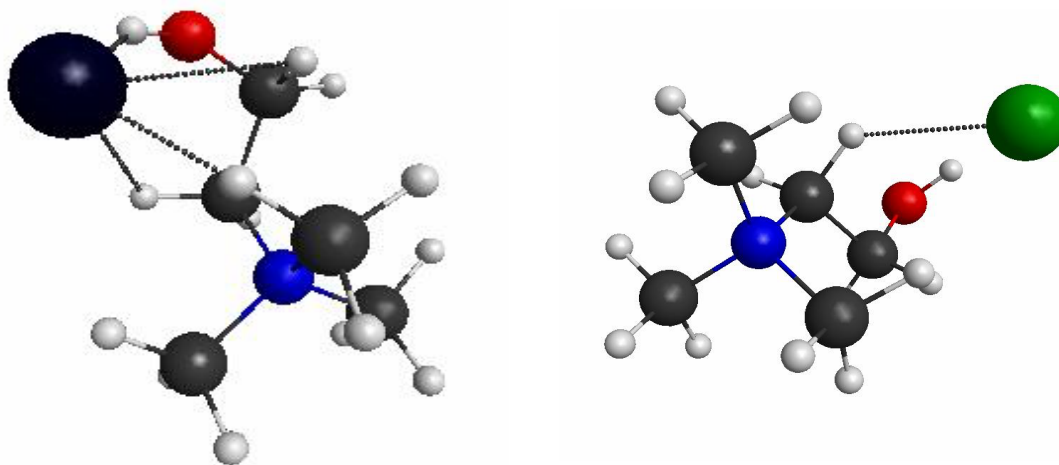


Figura 2. Moléculas de ChCl y ChBr optimizadas por DFT

Cuando se situaron las dos Ureas a cada una de las moléculas, podemos notar que las Ureas que en un principio eran planas ahora tienen un pequeño curvado.

Ahora el ion respectivo de cada molécula mantiene dos puentes de hidrogeno para el ChBr/Urea los mantiene para una Urea y otro para el hidrogeno acido de la Colina a su vez su ion fue recorrido principalmente hacia su oxígeno, curvando más a la colina. Mientras que para ChCl/Urea los enlaces de hidrogeno se mantienen entre las dos Ureas y el ion cambio a estar más centrado superior al Nitrógeno de la colina.

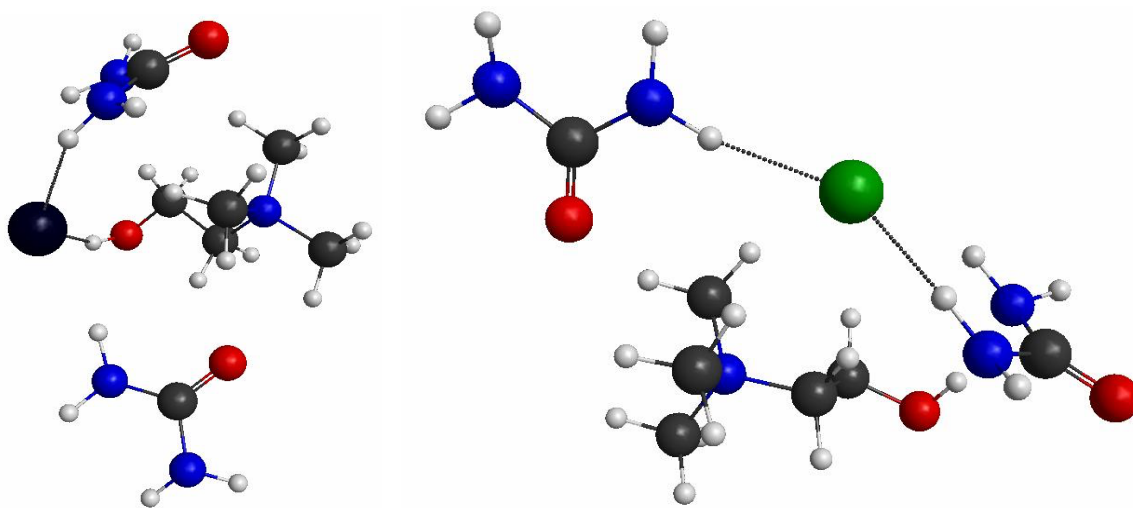


Figura 3. optimización DFT, pruebas con menor energía. BrCh/Urea y ClCh/Urea

Ya las moléculas completas, obtuvimos el HOMO y LUMO. Para el ChCl/Urea y el ChBr/Urea el homo está más representado en el ion cloruro con una pequeña parte en la colina. Mientras que el lumo está completamente en la Colina.

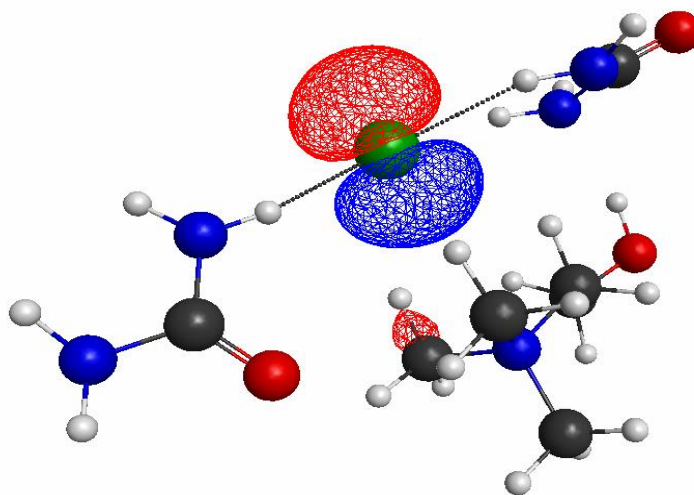


Figura 4. HOMO ClCh/Urea

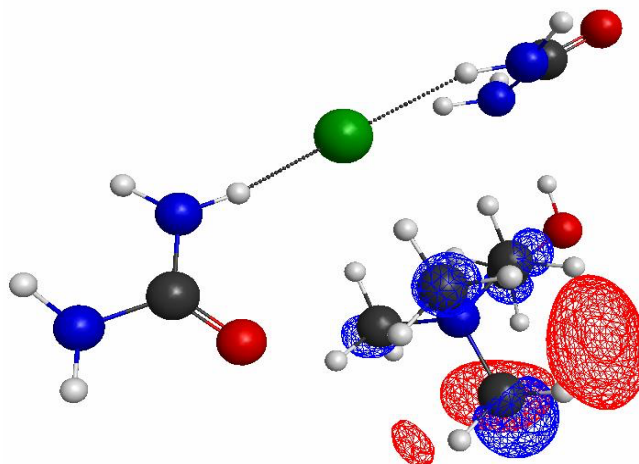


Figura 5. LUMO ClCh/Urea

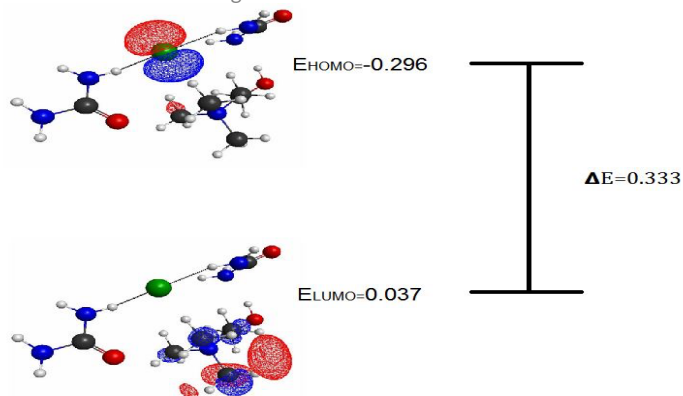


Figura 6. Gap ChBr/Urea

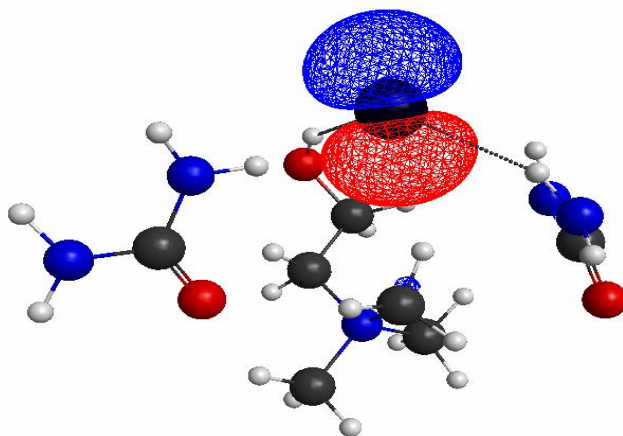


Figura 7. HOMO BrCh/Urea

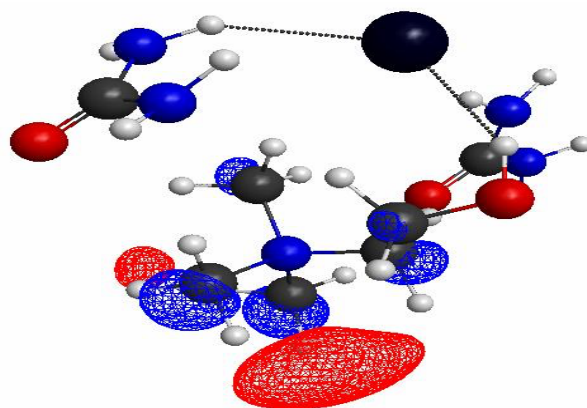


Figura 8. LUMO BrCh/Urea

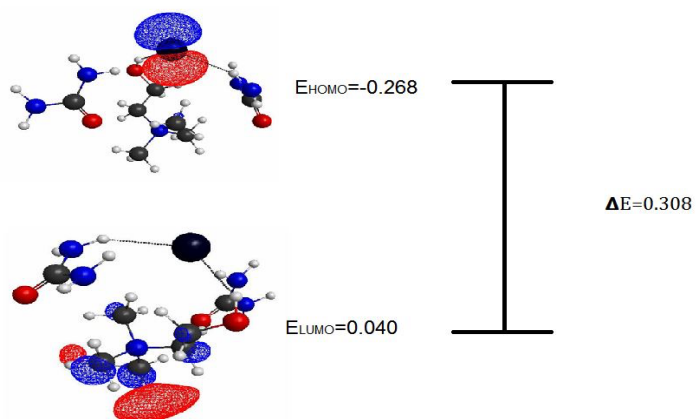


Figura 9. Gap ChBr/Urea

Espectros de absorción ChBr/Urea

Para el análisis UV para el ChCl/Urea podemos observar 5 picos prominentes de los cuales el más alto se sitúa en 154.46 nm y los siguientes 5 en orden descendente respecto su intensidad 146.70, 162.95, 143.55, 152.039 nm. Aun así podemos observar que el pico de esta normalización no se encuentra en el pico más grande sino en 147.43nm.

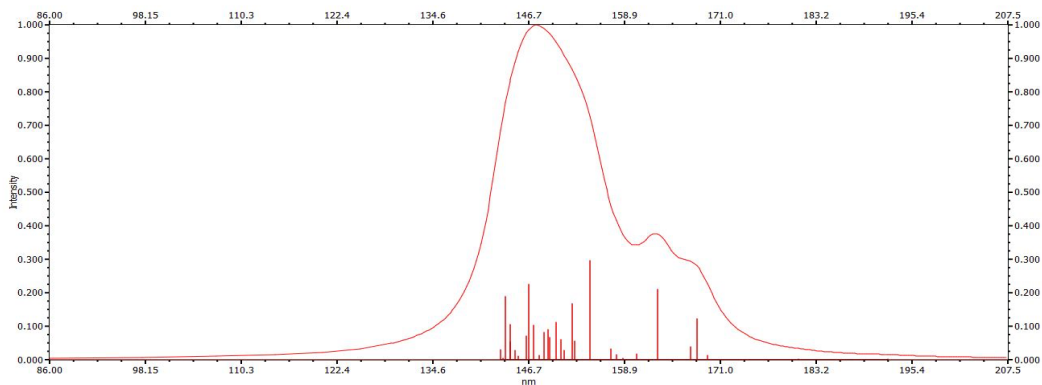


Figura 10. Espectro UV ChCl/Urea

Para cada uno de los 5 picos se analizó su fuerza de oscilación y obtener la amplitud de excitación.

Para la intensidad 1 de 0.29823 a 154.96 nm, su transición más significativa de HOMO-2→LUMO+3, aporta un 19.27% de intensidad.

Para la intensidad 2 de 0.225322 a 146.70 nm, su transición más significativa de HOMO-4→LUMO, aporta un 13.73% de intensidad.

Para la intensidad 3 de 0.2103 a 162.95 nm, su transición más significativa de HOMO-2→LUMO, aporta un 76.09% de intensidad.

Para la intensidad 4 de 0.190987 a 143.55 nm, su transición más significativa de HOMO-4→LUMO, aporta un 14.88% de intensidad.

Para la intensidad 5 de 0.169528 a 152.039 nm, su transición más significativa de HOMO-4→LUMO+3, aporta un 20.82% de intensidad.

Si observamos existen 2 porcentajes más grandes como la intensidad 3 con un 76.09% y la intensidad 5 con un 20.82%, si observamos en la gráfica de espectro de frecuencias UV notamos que estas están más apartadas del resto, sin embargo, con su intensidad generan hombros que destacan en la función lorentziana.

Espectros de absorción ChBr/Urea

En el caso para ChBr/Urea existen 5 picos que destacan al resto los cuales en orden descendiente respecto a su intensidad: 174.94, 168.625, 149.6548, 180.101092, 178.6958 nm. Para este caso observamos 3 picos que destacan en la gráfica, dos de ellos se encuentran bajo los picos más grandes antes señalados y el más grande encontrado en 151.76nm que es una de las zonas que tiene más picos.

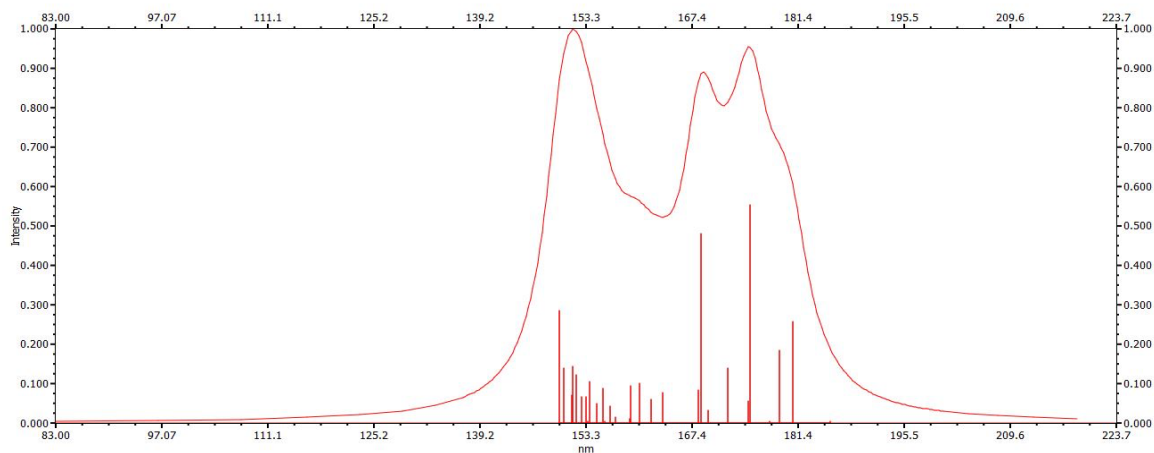


Figura 11. Espectro UV ChBr/Urea

Para la intensidad 1 de 0.555794 a 174.94 nm, su transición más significativa de HOMO-2→LUMO, aporta un 63.59% de intensidad.

Para la intensidad 2 de 0.482833 a 168.625 nm, su transición más significativa de HOMO-2→LUMO, aporta un 30.11% de intensidad.

Para la intensidad 3 de 0.287554 a 149.6548 nm, su transición más significativa de HOMO-4→LUMO+3, aporta un 11.20% de intensidad.

Para la intensidad 4 de 0.0257511 a 180.101092 nm, su transición más significativa de HOMO-4→LUMO+3, aporta un 68.85% de intensidad.

Para la intensidad 5 de 0.1845 a 178.06958 nm, su transición más significativa de HOMO-4→LUMO+3, aporta un 56.15% de intensidad.

Se puede observar que en ambas moléculas, cuando obtenemos porcentajes altos sus transiciones están cerca del HOMO y del LUMO. Al igual que en la graficas lorentzianas los picos más grandes que están apartados unos de otros suelen tener porcentajes grandes.

Propiedades NLO

Las propiedades NLO se analizaron en base a cada una de las fases de las cuales se calcularon por medio de TD-HF para obtener la polarizabilidad lineal y la primera y segunda hiperpolarización por lo cual, obtuvimos las propiedades ópticas de la Urea, ChCl, ChBr, ChCl/Urea y ChBr/Urea. Analizando las NLO estáticas y dinámicas a 532.41 nm.

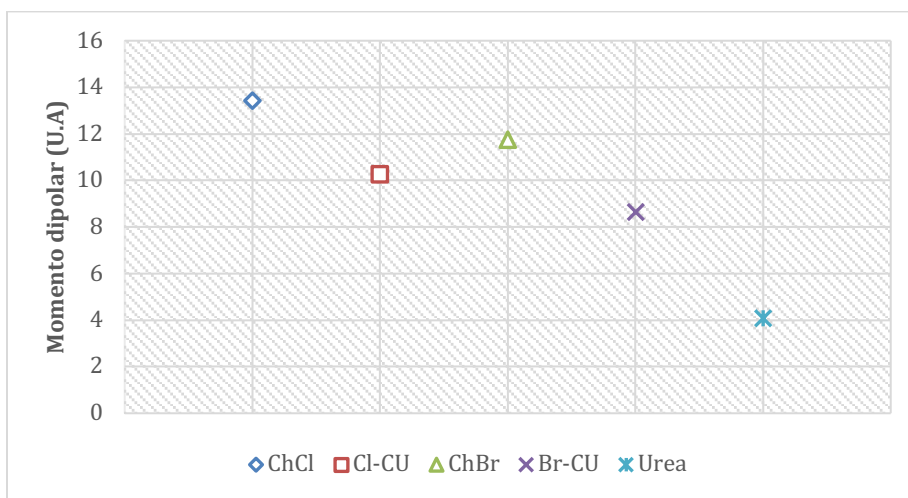


Figura 12. Momento dipolar (estático)

El cambio de la polarizabilidad de la molécula cuando se agrega una urea, en comparación se determina que es una disminución constante de esta y siendo un valor muy aproximado del alfa de la urea por sí sola. Además, que la polaricidad aumenta mediante el número atómico.

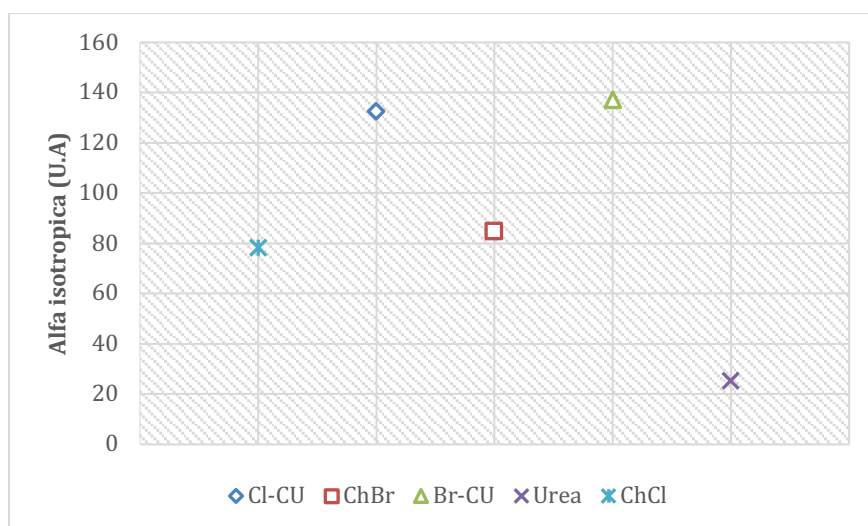


Figura 13. Alfa isotrópica (estática)

En la polarización lineal o alfa, este caso isotrópico la adición de la urea al compuesto aumenta de forma invariante para ambos casos. Al igual que es muy cercano para ambos casos al doble de la polarizabilidad de la urea.

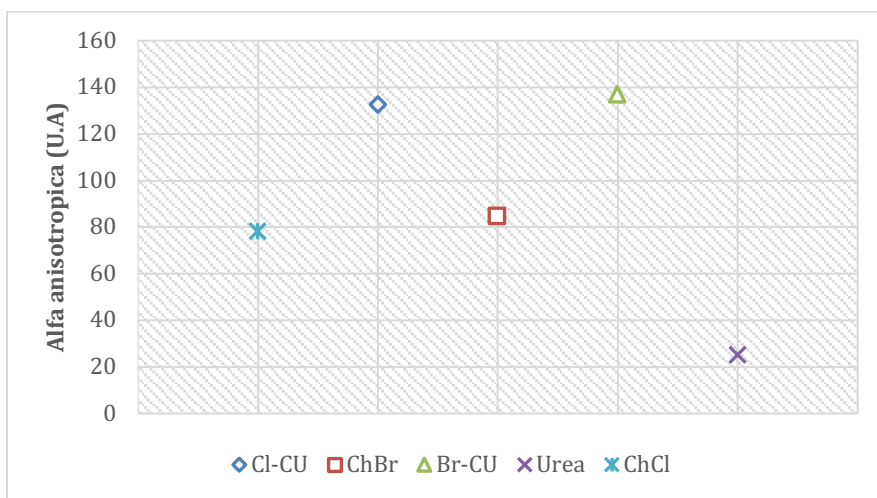


Figura 14. Alfa anisotrópica (estática)

La alfa isotrópica y la alfa anisotrópica muestra similitud en datos siendo lineal una de la otra por un error mínimo.

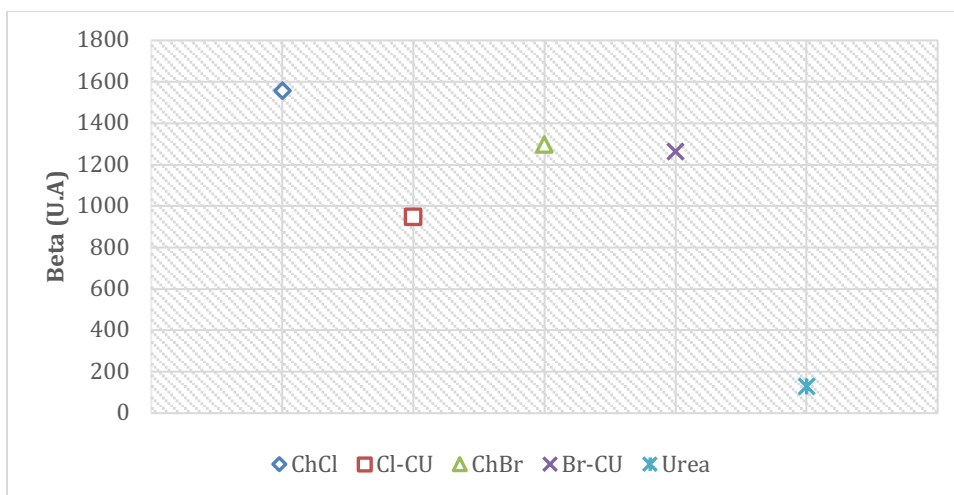


Figura 15. Beta (estática)

A diferencia de las propiedades vistas anteriormente, para la hiperpolarizabilidad de primer grado no presenta aumento o decremento de manera lineal, para con el uso del ion cloruro este muestra una reducción en hiperpolarizabilidad de primer grado al agregar la urea mientras que para el ion bromuro este se mantiene casi en su mismo estado. No encontrando formas comparables para esta propiedad.

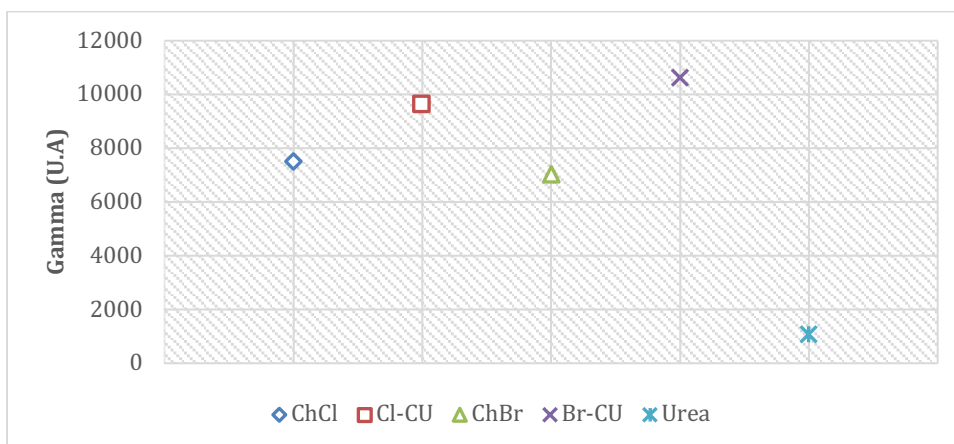


Figura 16. Gamma (estática)

En el caso de las Gammas se determina que para ambos DES existe un aumento de la hiperpolarizabilidad de segundo grado cuando se añade la urea.

Propiedades NLO con frecuencia incidente

Para el estudio de las siguientes propiedades NLO se puso a prueba que datos de polarizabilidad y hiperpolarizabilidad serian obtenidos si ambos DES fuesen incididos con un laser a 532.41 nm (luz verde) y obtener resultados para ser comparados en futuros trabajos con resultados obtenidos por Z-scan.

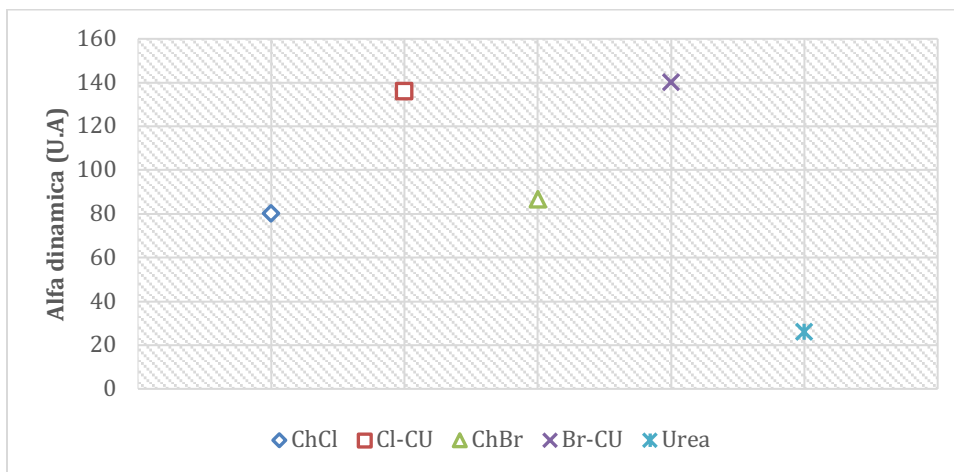


Figura 17. Alfa (dinámica)

Se sigue obteniendo que para alfa la polarizabilidad aumenta cuando se añade la urea y que también aumenta si el numero atómico es mayor, si es verdad que la comparación del compuesto con y sin la urea su aumento no es proporcional al de la urea por si misma podemos decir que su amento sigue siendo lineal. Además, que la diferencia entre la alfa estática y dinámica es muy pequeño este muestra una diferencia muy similar comparando así mismo los compuestos con urea y sin urea.

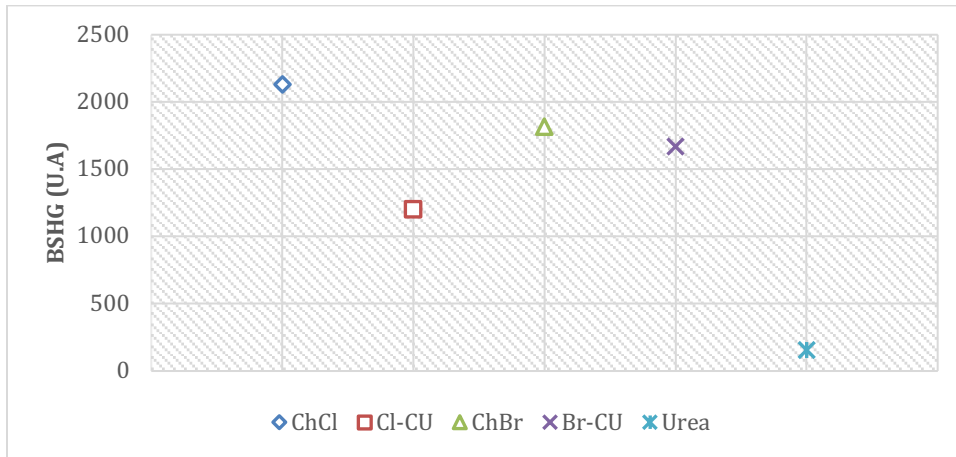


Figura 18. Beta de segundo armónico (dinámico)

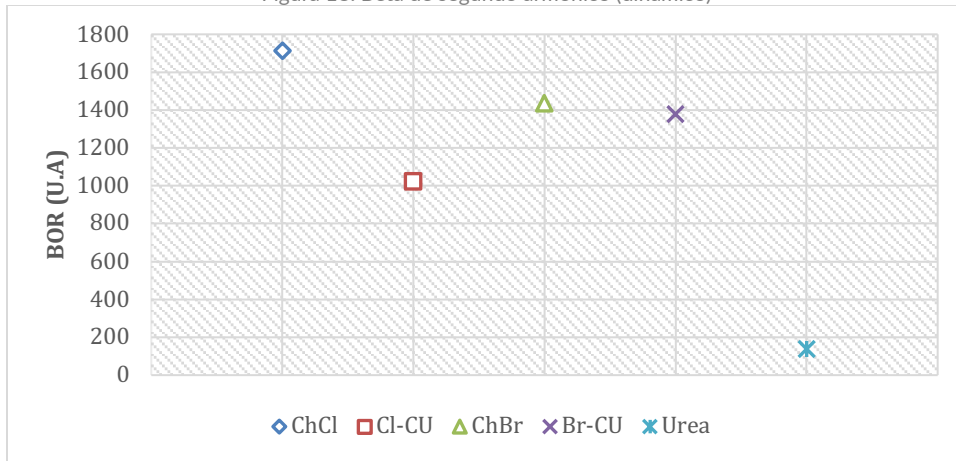


Figura 19. Beta Optical Rectification (dinámica)

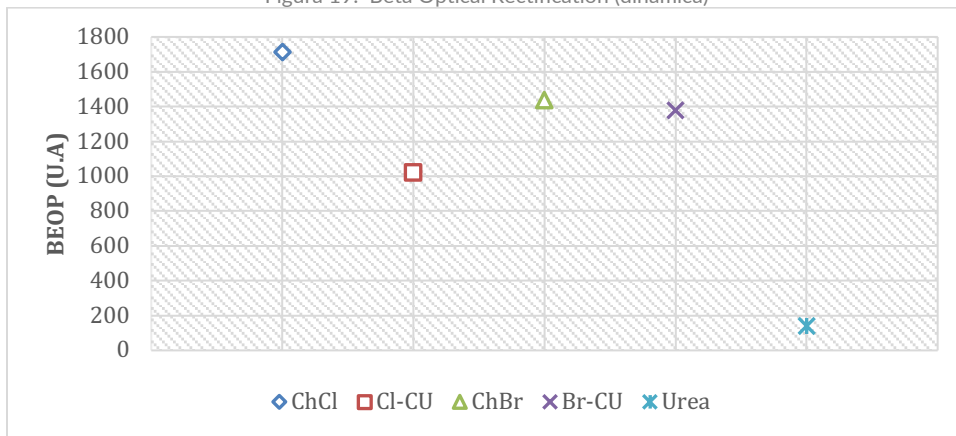


Figura 20. Electropic Pockets effect

En las betas ya sean estáticas o dinámicas existe una tendencia que continúa generándose para ambos, esta particularidad persiste que para cuando se añade la urea al ion de ChCl este disminuye su hiperpolarizabilidad de primer orden, sin embargo aunque no son los mismos valores para el caso del ion ChBr y ChBr/Urea este parece que se

mantiene al margen disminuyendo muy poco, esto podría asumirse que a mayor numero atómico existe menos decremento de la hiperpolarizabilidad.

También obtenemos de los datos que para BOR y BEOP los datos son ridículamente exactos uno del otro.

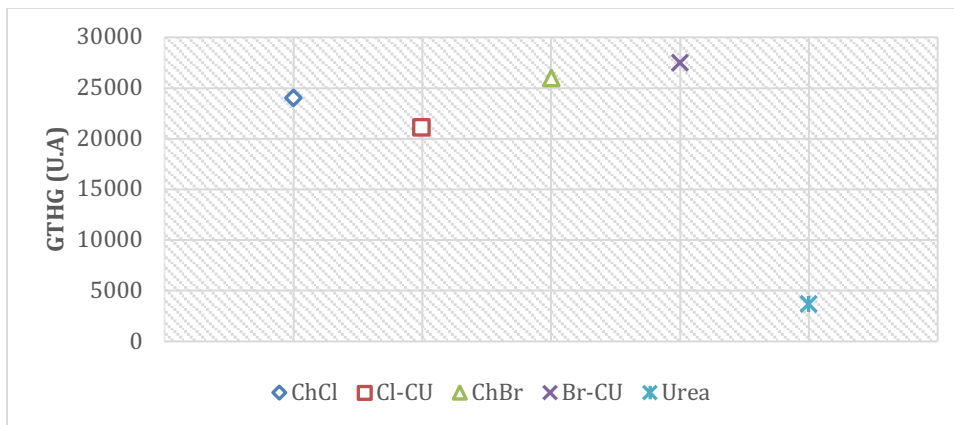


Figura 21. Gamma generadora de tercer armónico

Para GTHG presenta propiedades diferentes a las demás gammas ya sean estáticas o dinámicas ya que en este caso para el ion ChCl al agregarle la urea el GTHG disminuye y para ChBr al agregar la urea este aumenta. En este caso no hay forma de comparar ambos compuestos.

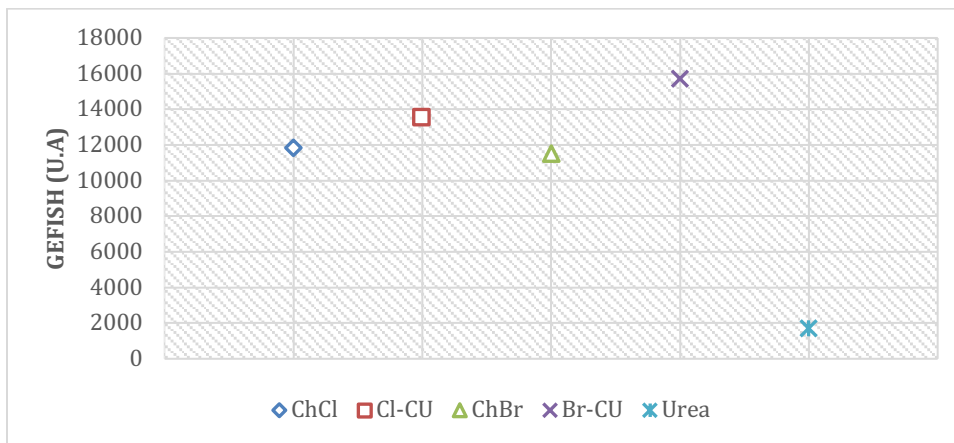


Figura 22. Gamma segundo armonico dependiente

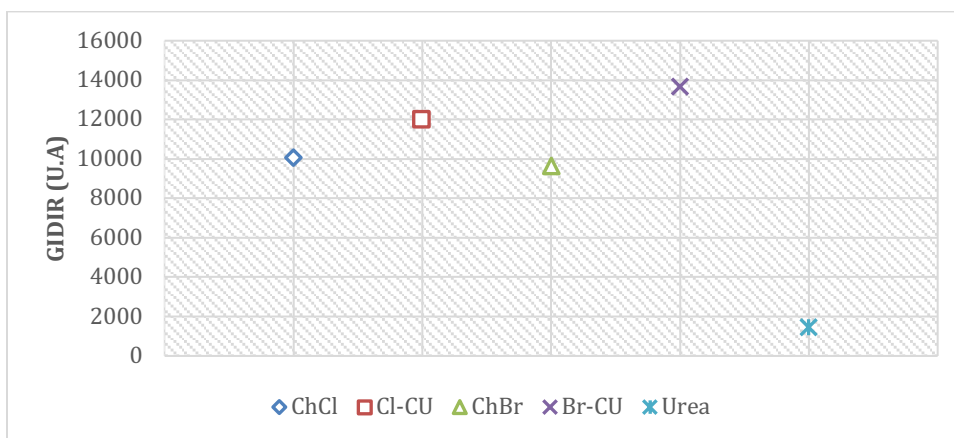


Figura 23. Gamma IDRI

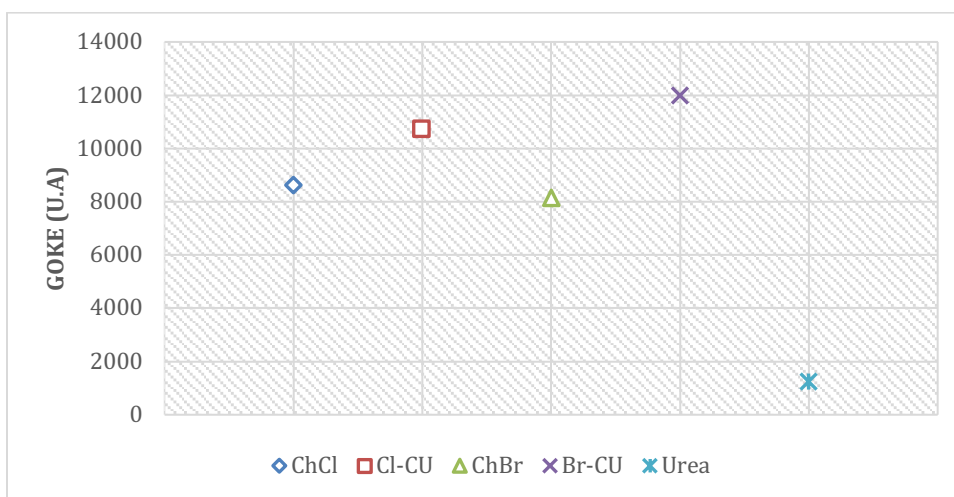


Figura 24. Gamma OKE

En GEFISH, GIDIR, GOKE y la gama estática presentan un asiduo en la forma en que se grafican los valores, sin embargo, aunque no llevan los mismos valores la forma de la gráfica muestra que llevan una linealidad entre estas. Además, que cada vez que se añade la urea para cualquiera de los iones este aumentara la hiperpolarizabilidad de segundo grado de manera sinérgica.

Conclusiones

Se obtuvieron con éxito los resultados deseados, determinado que ambas moléculas son estructuras reales y no poseen propiedades imaginarias que las mantengan en transición. Así demostramos que es una molécula altamente sintetizable.

Como primera observación hacia el HOMO y LUMO comparando ambas moléculas podemos observar que el HOMO en ambas se encuentra en el ion mientras que el LUMO está en la colina, a lo que podemos determinar que las particiones de HOMO y LUMO no se ven afectadas por las ureas, además debido a esto su banda prohibida obtiene valores parecidos y esto podría ser una similitud por parte de los iones que ambos son halluros.

Para las fuerzas de oscilación para el ChCl/Urea y ChBr/Urea los porcentajes más grandes referentes a la intensidad fueron los que estaban más cerca al HOMO y el LUMO ya que el gap es donde era más significativo.

El momento dipolar es una propiedad que solo se puede determinar cuando no es perturbada a ninguna frecuencia, y estará asociada a la distribución de la carga.

Para la polarizabilidad estas suelen aumentar la desigualdad si el número atómico aumenta, pareciéndose a un efecto sinérgico, para en caso de las ureas que hace que aumente se debe a que las ureas funcionan como un neutralizador de carga.

En el caso de las betas muestran una tendencia de la manera en que menoscaban la hiperpolarizabilidad de primer grado, cuando se añade la urea, y la diferencia entre los diferentes tipos de betas ya sean estáticos o dinámicos muestran una propensión a ser lineales unos de otros.

Las gammas exceptuando el caso de GTHG al aumento de número atómico del ion muestra una disminución de la hiperpolarizabilidad de segundo grado, además que al momento de añadir la urea esta tiene la predisposición de disminuirla aún más.

Bibliografía/Referencias

- [1] E. Ferreira, B. Kharisov, A. Vázquez, E. A. Méndez, I. Severiano-Carrillo, y M. Trejo-Durán, «Tuning the nonlinear optical properties of Au@Ag bimetallic nanoparticles», *J. Mol. Liq.*, vol. 298, p. 112057, ene. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2019.112057.
- [2] R. Choque Aspiazú, J. Nogales, y N. Apaza Torrez, «Estudio de las propiedades moleculares y reactivas del antibiótico Ciprofloxacina a nivel de Teoría de Funcional de Densidad DFT B3LYP/6-31G*», *Rev. CON-Cienc.*, vol. 8, n.o 2, pp. 37-62, nov. 2020.
- [3] F. Eckert, P. Pulay, y H.-J. Werner, «Ab initio geometry optimization for large molecules», *J. Comput. Chem.*, vol. 18, n.o 12, p. 11.
- [4] E. F. Blanco-Acuña, L. Pérez-Hincapié, A. Pérez-Gamboa, G. Castellar-Ortega, y M. Cely-Bautista, «Estudio computacional conformacional, espectroscópico, ONL, HOMO-LUMO y reactividad de 1,3,5-trifenilpirazol», *Rev. ION*, vol. 31, n.o 2, pp. 51-66, ene. 2019, doi: 10.18273/revion.v31n2-2018004.
- [5] G. A. Fonseca, M. A. Puerto, W. Y. Córdoba, W. O. Sosa, J. Otálora, y J. A. Rodríguez, «DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y ÓPTICAS DEL ÓXIDO DE ESTRONCIO MEDIANTE LA TEORÍA DE DENSIDAD FUNCIONAL», *Av. En Cienc. E Ing.*, p. 11, 2012.
- [6] J. S. Souza et al., «Synthesis, Spectroscopic Characterization, DFT Calculations and Preliminary Antifungal Activity of New Piperine Derivatives», *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 32, pp. 490-502, mar. 2021, doi: 10.21577/0103-5053.20200203.
- [7] C. Ma, C. Liu, X. Lu, y X. Ji, «Evaluation and comparison of aqueous ChCl/Urea and other physical absorbents for biogas upgrading process», *Energy Procedia*, vol. 142, pp. 3631-3636, dic. 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.12.255.
- [8] E. Ferreira, J. E. Castellanos-Águila, A. Vazquez, y M. Trejo-Durán, «Theoretical calculations on nonlinear optical properties of choline chloride-urea deep eutectic solvent», en *Nonlinear Optics and Applications XII*, Online Only, Czech Republic, abr. 2021, p. 62. doi: 10.1117/12.2592264.
- [9] J. P. Incháustegui y R. Pumachagua, «Estudio teórico de las propiedades ópticas no lineales en especies 4-amino-4'-nitro difenilsulfuro-3-sustituido», *Rev. Soc. Quím. Perú*, vol. 80, n.o 3, pp. 157-163, jul. 2014.
- [10] M. Consales, A. Cutolo, M. Penza, P. Aversa, M. Giordano, y A. Cusano, «Fiber Optic Chemical Nanosensors Based on Engineered Single-Walled Carbon Nanotubes», *J. Sens.*, vol. 2008, pp. 1-29, 2008, doi: 10.1155/2008/936074.
- [11] J. M. Cole, «Organic materials for second-harmonic generation: advances in relating structure to function», *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 361, n.o 1813, pp. 2751-2770, dic. 2003, doi: 10.1098/rsta.2003.1271.