

PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DEL DIFOSFAFERROCENO. UN ESTUDIO TEÓRICO

Dr. Johan Urdaneta^{1,2*}, Dr. Humberto Soscún^{1‡}, Lcda. Ana Ocando¹, Dr. Gusdanis Alberto Campos³

¹Laboratorio de Química Inorgánica Teórica. Dr. Humberto Soscún Machado. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo-Venezuela.

²Universidad Técnica de Manabí, Departamento de Ciencias Biológicas.

³Universidad Técnica de Manabí.

‡Fallecido en octubre de 2013.

*Autor para la correspondencia. E-mail: johansub@gmail.com

Recibido: 11-8-2018 / Aceptado: 15-11-2018

RESUMEN

La óptica no lineal (NLO, por sus siglas en inglés de: No Linear Optics) se ha desarrollado en los últimos años como un importante campo de investigación debido a su aplicabilidad en la fotoelectrónica y tecnología fotónica. En las últimas décadas los complejos organometálicos se han convertido en una clase de moléculas de gran interés en NLO. Estos complejos combinan las ventajas de las moléculas orgánicas con las ofrecidas por las sales inorgánicas. En este trabajo se realizó un estudio mecano-cuántico computacional de la contribución electrónica en fase gas de las propiedades ópticas del difosfaferroceno a nivel estático, empleando el método DFT CAM-B3LYP y el conjunto base 6-31+G(d,p), en conjunto con la metodología de campo finito basadas en la ecuaciones de Kurtz. Adicionalmente se realizaron cálculos para el ferroceno a modo comparativo. La comparación teoría-experimentales, muestra que la metodología empleada proporciona valores comparables, mostrando una correspondencia de 93 % para α_{ave} , y un 87 % para γ_{ave} . Con respecto a las propiedades ópticas, se observa que el complejo de difosfaferroceno es mayormente polarizable que el ferroceno. Sin embargo, las mayores contribuciones se observan en las propiedades NLO, donde para β la respuesta calculada para el complejo difosfaferroceno es 72 ua, a diferencia de ferroceno el cual no presenta respuesta por ser una molécula centro simétrica. En γ_{ave} , la respuesta es casi dos veces superior. Estos resultados permiten inferir que la interacción de anillos fosfolil con el átomo de Fe origina una mayor perturbación o deslocalización de la densidad electrónica de la molécula, promoviendo así elevadas respuestas ópticas cuando se aplican campos eléctricos, catalogándolo como un candidato potencial para el diseño de nuevos materiales NLO.

Palabras clave: NLO, difosfaferroceno, óptica, DFT, (hiper)polarizabilidades.

NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF DIPHOSPHAFERROCENE. A THEORETICAL STUDY

ABSTRACT

Non linear optics (NLO) has been developed in recent years as an important field of research due to its applicability in photoelectronics and photonic technology. In recent decades organometallic complexes have become a class of molecules of great interest in NLO. These complexes combine the advantages of organic



molecules with the ones offered by inorganic salts. In this work, a computational quantum mechanics study of the electronic contribution in gas phase of the optical properties of diphosphaferrocene at a static level was carried out, using the CAM-B3LYP DFT Method and the 6-31+G(d,p) basic set, together with the finite field methodology based on Kurtz equations. Additionally, the ferrocene molecule was studied for comparison purposes. The theory-experimental comparison shows that the methodology used provides comparable values, showing a 93% correspondence for α_{ave} , and 87% for γ_{ave} . With respect to the optical properties, it is observed that the diphosphaferrocene complex is mostly more polarizable than ferrocene. However, the greatest contributions are observed in the NLO properties, where for β , the calculated response for the diphosphaferrocene complex is 72 ua, different from, which does not respond because it is a symmetric center molecule. In γ_{ave} , the answer is almost double. These results allow us to infer that the interaction of phospholyl rings with the Fe atom causes a greater perturbation or delocalization of the electronic density of the molecule, promoting high optical responses when an electric field is applied, cataloging it as a potential candidate for the design of new NLO materials.

Key words: NLO, diphosphaferrocene, optics, DFT, (hyper) polarizabilities.

PROPIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DO DIFFOSFAFERROCENO. UM ESTUDO TEÓRICO

RESUMO

A óptica não linear (NLO, por sua sigla em inglês: No Linear Optics) tem sido desenvolvida nos últimos anos como um importante campo de pesquisa devido à sua aplicabilidade na tecnologia fotoeletrônica e fotônica. Nas últimas décadas, os complexos organometálicos tornaram-se uma classe de moléculas de grande interesse no NLO. Estes complexos combinam as vantagens das moléculas orgânicas com as oferecidas pelos sais inorgânicos. Neste trabalho, foi realizado um estudo mecânico-quântico computacional da contribuição eletrônica da fase gasosa das propriedades ópticas do difosfaferroceno em nível estático, utilizando o método DFT CAM-B3LYP e o conjunto base 6-31 + G (d, p). em conjunto com a metodologia de campo finito baseadas nas equações de Kurtz. Além disso, cálculos foram feitos para ferroceno de forma comparativa. A comparação teoria-experimental mostra que a metodologia utilizada fornece valores comparáveis, mostrando uma correspondência de 93% para α_{ave} e 87% para γ_{ave} . Com relação às propriedades ópticas, observa-se que o complexo difosfaferroceno é majoritariamente polarizável que o ferroceno. No entanto, as maiores contribuições são observadas nas propriedades NLO, onde para β a resposta calculada para o complexo difosfaferroceno é de 72 ua, ao contrário do ferroceno, que não tem resposta porque é uma molécula central simétrica. Em γ_{ave} , a resposta é quase o dobro. Esses resultados nos permitem inferir que a interação dos anéis fosfolílicos com o átomo de Fe provoca uma maior perturbação ou deslocalização da densidade eletrônica da molécula, promovendo assim, respostas ópticas elevadas na aplicação de campos elétricos, catalogando-a como potencial candidato ao projeto de novas Materiais NLO.

Palavras-chave: NLO, difosfaferroceno, ótica, DFT, (hiper) polarizabilidades.

1. INTRODUCCIÓN

La óptica no lineal (NLO, por sus siglas en inglés de: *No Linear Optics*) se ha desarrollado en los últimos años como un importante campo de investigación debido a su aplicabilidad en el área de fotoelectrónica y en su futuro inmediato en la tecnología fotónica (Saleh & Teich, 2013). Los materiales con propiedades NLO pueden ser empleados para la manipulación de señales ópticas en telecomunicaciones, además de otras importantes aplicaciones, como los son computación óptica, litografía láser, procesado de imagen, láseres como instrumento de microcirugía ultraprecisa y radiografías con luz láser visible (menos peligrosa que los rayos-

X), sensores ópticos en nanotecnología, biotecnología y ambiente, e incluso en terapia fotodinámica para el tratamiento de enfermedades (Chen *et al.*, 2003; Boyd, 2008; Shen, 2008).

A su vez, el desarrollo de programas computacionales mecano-cuántico (Brédas *et al.*, 1994; Shelton, 1994) para la determinación de propiedades moleculares ha contribuido significativamente para que la química computacional se convierta en una herramienta de uso fundamental para el modelaje y entendimiento de las propiedades químicas y ópticas de una gran variedad de sistemas electrónicos. La comprensión de estos aspectos conduce a aportes significativos en química-óptica, determinando así las condiciones óptimas para el diseño de nuevos materiales con altas respuestas NLO. Esta información sería de gran valor para el químico experimental, traduciéndose en reducción de coste, tiempo e impacto para el medio ambiente.

En las últimas décadas los complejos organometálicos se han convertido en una clase de moléculas de gran interés en NLO. Estos complejos combinan las ventajas de las moléculas orgánicas con las ofrecidas por las sales inorgánicas, proporcionando además un conjunto de nuevas características excepcionales, tales como, presencia de orbitales d altamente polarizables, diversidad de estados de oxidación y geometrías de coordinación, versatilidad de ligandos, bandas de transferencias de carga metal-ligando, estados excitados de bajas energías, entre otras (Kaur *et al.*, 2017).

El ferroceno es uno de los complejos organometálicos más estudiado en NLO, sus investigaciones se iniciaron finalizando la década de los 80 (Green *et al.*, 1987). Seguidamente, muchos investigadores enfocaron su atención al desarrollo de nuevos complejos organometálicos derivados del ferroceno (Durand; *et al.*, 2018; Jia *et al.*, 2014; Kaur *et al.*, 2017; Morrall *et al.*, 2007; Teimuri-Mofrad *et al.*, 2017; Thompson *et al.*, 2007; Valente *et al.*, 2013). Por otro lado, similar al ferroceno los complejos mono y difosfaferrocenos han recibido una atención particular durante los últimos años debido a la facilidad de introducir sustituyentes en la posición α al átomo de P, el cual genera variaciones importantes en la distribución y deslocalización de la densidad electrónica en el sistema molecular, (Li & Wu, 2008; Réau & Dyer, 2008) dichos aspectos pueden ser aprovechados para el diseño de nuevos materiales basados en difosfaferroceno con elevadas respuestas NLO.

En virtud de lo anteriormente expuesto, en este trabajo se realizó un estudio mecano-cuántico computacional de la contribución electrónica en fase gas de las propiedades NLO del

difosfaferroceno a nivel estático, empleando la teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés de *Density Functional Theory*)

2. TEORÍA ÓPTICA

La aplicación de un campo eléctrico F a una molécula origina un momento dipolar inducido $\mu_i(F)$, el cual puede ser expresado en una serie de Taylor (Kurtz, Stewart, & Dieter, 1990)

$$\mu_i(F) = \mu_0 + \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2!} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{3!} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l \dots (1)$$

El primer término, μ_0 es el momento dipolar de la molécula en ausencia del campo eléctrico. El segundo término es la polarizabilidad lineal. El tercer y cuarto término corresponde a las propiedades NLO, primera y segunda hiperpolarizabilidad β_{ijk} y γ_{ijkl} , respectivamente. Los subíndices i, j, k y l , representan el sistema de coordenadas cartesianas de la molécula.

Las cantidades experimentales de interés relacionadas con las propiedades ópticas de un material vienen dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\alpha_{ave} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2)$$

$$\beta_{HRS}^2 = \beta_{ZZZ}^2 + \beta_{XZZ}^2 \quad (3)$$

$$\gamma_{ave} = \frac{1}{5}[\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (4)$$

3. DETALLES COMPUTACIONALES

Todas las optimizaciones fueron realizadas con el método CAM-B3LYP (Yanai, Tew, & Handy, 2004) y el conjunto base 6-31+G(d,p) (Frisch, Pople, & Binkley, 1984), considerándose los diferentes conformeros del difosfaferroceno. Además, se realizaron cálculos de frecuencia para descartar que dichas moléculas no fueran estados de transición. Para la determinación de las propiedades ópticas se utilizó el mismo nivel de teoría, y la metodología de campo finito basadas en las ecuaciones de Kurtz (Kurtz et al., 1990) aplicando una intensidad de campo eléctrico de 0,005 ua. Adicionalmente, se incluyeron

cálculos para la molécula de ferroceno a modo comparativo. Todos los cálculos fueron realizados en el programa computacional G09 (Gaussian, 2009).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Estabilidad conformacional de los complejos de difosfaferroceno

La **Figura 1** muestra tres posibles conformaciones de difosfaferroceno, simetrías C_{2v} , (a), C_1 (b), y C_{2h} (c), con un orden de estabilidad $C_1 > C_{2v} > C_{2h}$, y barreras de rotación energéticas muy bajas que indican la existencia de un equilibrio conformacional entre sí. Sin embargo, el análisis de frecuencia vibracional muestra un valor negativo para los isómeros difosfaferrocenos C_{2h} , al igual que el ferroceno D_{5d} , los cuales corresponden a un estado de transición. Para los complejos de ferroceno, se conocen dos conformaciones, una con simetría D_{5h} (d) y otra D_{5d} (e), siendo ligeramente más estable aquella que presenta los anillos eclipsados. No obstante, la barrera de rotación también es baja tal como ha sido reportada experimentalmente ($0,9 \pm 0,3$ kcal/mol) (Haaland & Nilsson, 1968).

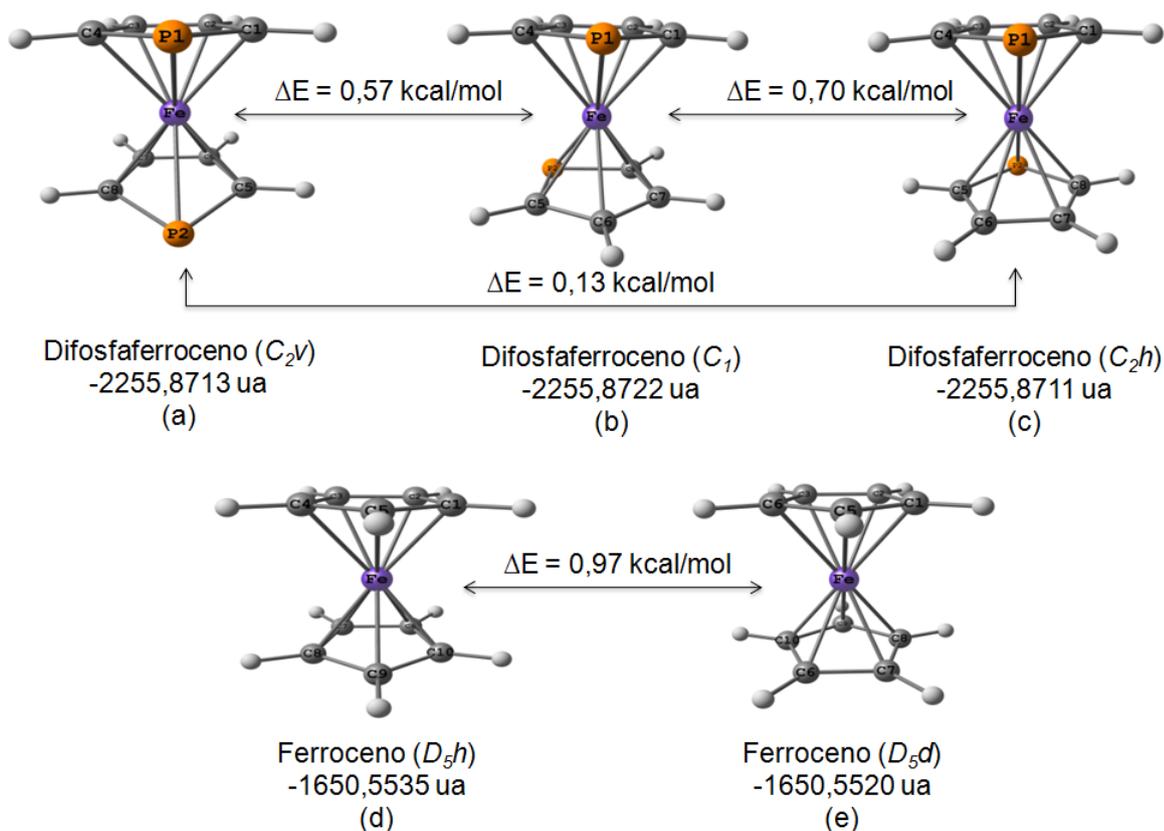


Figura 1. Energía total (ua) y ΔE (kcal/mol) calculada para los diferentes conformeros de difosfaferroceno y ferroceno. (Fuente: propia)

4.2. Parámetros geométricos de los complejos fosfaferrocenos y ferroceno

La **Tabla 1** señala los parámetros geométricos para los conformeros del difosfaferroceno señalados en la Figura 1, además de los parámetros teóricos calculados del ferroceno. En general los resultados calculados para las diferentes conformaciones de difosfaferroceno y ferroceno no muestran variaciones estructurales importantes entre sí, y éstos son concordantes con los valores experimentales (Haaland & Nilsson, 1968; Herber et al., 2004), sin embargo las mayores diferencias teoría-experimento se presentan para las distancias: Fe—C y Fe—P, las cuales pudieran ser atribuidas a que los valores calculados se realizaron en fase gas, no considerando las interacciones entre moléculas que ocurren en estado sólido.

Tabla 1. Parámetros geométricos optimizados para los complejos de difosfaferroceno y ferroceno. (Distancias en Å y ángulos en °)

Parámetros Geométricos	Difosfaferroceno (C_{2v})	Difosfaferroceno (C_{2h})	Difosfaferroceno (C_1)	Vexp (Herber et al., 2004)*	Ferroceno (D_{5h})	Ferroceno (D_{5d})	Vexp (Haaland & Nilsson, 1968)
P1C1	1,800	1,800	1,802	1,779			
C1C2	1,425	1,423	1,425	1,424	1,437	1,436	1,440 ± 0,002
C2C3	1,434	1,435	1,433	1,436			
FeP1	2,378	2,377	2,374	2,291			
FeC1	2,141	2,145	2,138	2,099	2,109	2,112	2,064 ± 0,003
FeC2	2,113	2,114	2,114	2,067			
P1C1C2	113,6	113,6	113,5	112,6			
C1C2C3	112,1	112,0	112,2	112,5			
C4P1C1	88,4	88,4	88,4	89,7			

*Valor experimental reportado para el difosfaferroceno metilado

4.3. Propiedades ópticas

La **Tabla 2** muestra las propiedades ópticas calculadas para los complejos difosfaferroceno (C_1) y ferroceno (D_{5h}). La selección de las moléculas con simetría D_{5h} y C_1 obedece a que estos conformeros son los más estables. Adicionalmente se presentan los valores experimentales reportados para el ferroceno.

Tabla 2. Propiedades ópticas en ua de los complejos difosfaferroceno y ferroceno.

Molécula	α_{ave}	β_{HRS}	γ_{ave}
Difosfaferroceno (C_1)	145	72	43262
Ferroceno D_{5h}	119 128 ^a	0	27957 31966 ± 3574 ^b

^aValor experimental obtenido en THF a 589 nm.(Ghosal et al., 1990) ^bValor experimental obtenido en THF a 602 nm por mezcla de cuatro ondas degeneradas (DFWM, siglas en inglés de: *Degenerate Four-Wave Mixing*).(Ghosal et al., 1990)

La comparación teoría-experimentales, muestra que la metodología empleada proporciona valores comparables, mostrando una correspondencia de 93 % para α_{ave} , y un 87 % para

γ_{ave} . Cabe destacar que para una comparación más directa, es necesario considerar la contribución de los efectos del solvente y la frecuencia de campo eléctrico los cuales no son objetivos de este estudio.

Con respecto a las propiedades ópticas, se observa que el complejo de difosfaferroceno es mayormente (hiper)polarizable que el ferroceno, para la polarizabilidad lineal, la presencia de dos átomos de P presenta un incremento de 22 %. Sin embargo, las mayores contribuciones se observan en las propiedades NLO, donde para β la respuesta calculada para el complejo difosfaferroceno es $72\mu a$, a diferencia de ferroceno el cual no presenta respuesta por ser una molécula centro simétrica. En γ_{ave} , la respuesta es casi dos veces superior. Estos resultados permiten inferir que la interacción de anillos fosfolil con el átomo de Fe origina una mayor perturbación o deslocalización de la densidad electrónica de la molécula, promoviendo así elevadas respuestas ópticas cuando se aplican campos eléctricos. Así mismo, se ha reportado que la presencia de fosfaferrocenos en sistemas moleculares conduce a energías de excitación más bajas, lo cual promueve una mayor transferencia de carga en la molécula (Li & Wu, 2008).

5. CONCLUSIONES

Se determinó que el complejo difosfaferroceno resultó ser más (hiper)polarizable que su homólogo ferroceno, en tal sentido, los derivados de fosfaferrocenos pudieran ser candidatos potenciales para el diseño y síntesis de nuevos materiales con aplicaciones NLO, por lo que se recomienda la evaluación de las propiedades NLO de derivados de difosfaferroceno y las contribuciones de los efectos del solvente y dispersión de la frecuencia del campo eléctrico aplicado.

6. REFERENCIAS

- Chen B., Pogue B., Goodwin I., O'Hara J., Wilmot C., Hutchin J., Hoopes P., Hasan T. (2003). Blood flow dynamics after photodynamic therapy with verteporfin in the RIF-1 tumor. *radiation research*, 160(4), 452-459.
- Boyd R. (3rd Ed ed.). (2008). *Nonlinear Optics*. San Diego, USA: Elsevier.
- Brédas J., Adant C., Tackx P., Persoons A., Pierce B. (1994). Third-order nonlinear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects. *Chemical Reviews*, 94(1), 243-278.
- Frisch M., Pople J., Binkley J. (1984). Self-consistent molecular orbital methods. supplementary functions for gaussian basis sets. *The Journal of Chemical Physics*, 80(7), 3265-3269.
- Gaussian 2009, Revision A.01.

- Ghosal S., Samoc M., Prasad P., Tufariello J. (1990). Optical nonlinearities of organometallic structures: aryl and vinyl derivatives of ferrocene. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(7), 2847-2851.
- Green M., Marder S., Thompson M., Bandy J., Bloor D., Kolinsky P., Jones J. (1987). Synthesis and structure of (cis)-[1-ferrocenyl-2-(4-nitrophenyl)ethylene], an organotransition metal compound with a large second-order optical nonlinearity. *Nature*, 330(6146), 360-362.
- Haaland A., Nilsson J. (1968). The determination of barriers to internal rotation by means of electron diffraction. Ferrocene and ruthenocene. *Acta Chemica Scandinavica*, 22, 2653-2670.
- Herber R., Nowik I., Loginov D., Starikova Z., Kudinov A. (2004). Bonding, metal-atom dynamics and hyperfine interactions of η -phospholyl- and η -pentaphospholyliron complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004(17), 3476-3483.
- Durand R., Achelle S., Gauthier S., Cabon N., Ducamp M., Kahlal S., Saillard J., Barsella A., Le-Cuen F. (2018). Incorporation of a ferrocene unit in the π -conjugated structure of donor-linker-acceptor (D- π -A) chromophores for nonlinear optics (NLO). *Dyes and Pigments*, 155, 68 - 74.
- Jia J., Cui Y., Han L., Sheng W., Li Y., Gao J. (2014). Syntheses, third-order optical nonlinearity and DFT studies on benzoylferrocene derivatives. *Dyes and Pigments*, 104, 137-145.
- Kaur S., Kaur M., Kaur P., Clays K., Singh K. (2017). Ferrocene chromophores continue to inspire. Fine-tuning and switching of the second-order nonlinear optical response. *Coordination Chemistry Reviews*, 343, 185 - 219.
- Kurtz H., Stewart J., Dieter K. (1990). Calculation of the nonlinear optical properties of molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 11(1), 82-87.
- Li F., Wu K. (2008). TDDFT study of the nonlinear optical properties of the rich d-electron molecular system – iridium/rhodium cluster: the effect of phosphoferrocene. *Molecular Physics*, 106(15), 1853–1866.
- Morrall J., Dalton G., Humphrey M., Samoc M. (2007). Organotransition metal complexes for nonlinear optics. *Advances in Organometallic Chemistry*, 55, 61-136.
- Réau R., Dyer P. (2008). Phospholes. *Comprehensive heterocyclic chemistry III*. Oxford, London: Elsevier, 3, 1029-1147.
- Saleh. B, Teich M. (2nd Ed.). 2007. *Fundamentals of photonic. photon optic*. New York, USA: John Wiley & Sons.
- Shelton D. (1994). Measurements and calculations of the hyperpolarizabilities of atoms and small molecules in the gas phase. *Chemical Reviews*, 94(1), 3-29.
- Teimuri-Mofrad R., Rahimpour K., Ghadari R., Ahmadi-Kandjani S. (2017). Ferrocene based nonlinear optical chromophores: synthesis, characterization and study of optical properties. *Journal of Molecular Liquids*, 244, 322-329.
- Thompson, M. E., Djurovich, P. E., Barlow, S., Marder, S., Editors-in-Chief: Robert, H. C., & Mingos, D. M. P. (2007). *Organometallic complexes for optoelectronic applications*. *Comprehensive Organometallic Chemistry III*. Oxford, London: Elsevier.
- Valente A, Royer S., Narendra M., Silva T., Mendes P., Robalo M., Abreu M., Heck J., García H. (2013). Synthesis of new Fe(II) and Ru(II) η^5 -monocyclopentadienyl compounds showing significant second order NLO properties. *Journal of Organometallic Chemistry*, 736, 42-49.
- Yanai T., Tew D., Handy N. (2004). A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 393, 51-57.