

CÁLCULO DE PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE TIOLES EN CONTACTO CON METALES

ELECTRONIC PROPERTIES OF THIOLS ATTACHED TO METALS

R. Brasca^{1*} y P.G. Bolcatto^{1,2}

1- Facultad de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Litoral - Santiago del Estero 2829 - (S3000AOM) - Santa Fe - Argentina

2- Facultad de Humanidades y Ciencias - Universidad Nacional del Litoral.
e-mail: rbrasca@fiquis.unl.edu.ar

En el presente trabajo se estudiaron desde un punto de vista teórico las propiedades electrónicas de moléculas orgánicas de la familia de los tioles cuando están en forma aislada y en contacto con átomos metálicos. Para esto, se utilizaron como herramientas de cálculos programas específicos tales como HyperChem y Gaussian. Con cada una de estas herramientas se probó la sensibilidad que tienen los resultados de energías y composición de los orbitales moleculares cuando se cambian las funciones tipo atómicas que conforman la base del cálculo. Los cálculos se realizaron usando la aproximación Hartree-Fock y permitiendo que el sistema relaje optimizando su geometría hasta encontrar la situación de mínima energía, compatible con la base utilizada y la aproximación de cálculo elegida. De este modo, se optimizó el cálculo de las propiedades electrónicas de moléculas que pueden usarse como dispositivo central conductor en problemas de transporte electrónico a través de moléculas.

Palabras clave: dispositivos moleculares, tioles, autoarreglo, propiedades electrónicas, método Hartree-Fock.

In the present work we studied from a theoretical point of view the electronic properties of a particular class of organic molecules when they are isolated and in contact with metallic atoms. These molecules consist of one benzene ring with one or more thiol (-SH) end groups. We used specific programs such as HyperChem and Gaussian for the calculations. With each of this tools we proved the sensibility that have the results of energies and composition of the molecular orbitals when we changed the "atomic functions" that constitute the base of the calculation. All calculations have been performed using the Hartree-Fock method and allowing the system to relax optimizing its geometry to find the situation of minimal energy, compatible with the used base and the selected approach of calculation. This way, we optimized the calculation of electronic properties of molecules that can be used as central conductive device in problems of electronic transport across molecules.

Keywords: molecular devices, thiols, self-assembly, electronic properties, Hartree-Fock method

I. INTRODUCCIÓN

La miniaturización de los dispositivos electrónicos condujo al uso de moléculas como elementos electrónicamente activos en variedad de aplicaciones electrónicas y biotecnológicas.^(1,2) Uno de los sistemas que ha adquirido gran importancia, para este tipo de aplicaciones, es el de moléculas orgánicas autoarregladas sobre superficies metálicas⁽³⁾ y nanopartículas.⁽⁴⁾

Experimentalmente, ya es posible poner en contacto una molécula individual entre dos electrodos y medir su curva corriente-voltaje (IV), aunque los factores que controlan el transporte electrónico no están completamente entendidos.⁽⁵⁻⁷⁾ Por ejemplo, no es claro como la resistencia es afectada por la estructura interna de la molécula o por la naturaleza del acoplamiento de la misma con el contacto utilizado.

Así, una cuestión crítica en la interpretación de las curvas experimentales IV y en el diseño de moléculas con capacidad de autoarreglarse sobre superficies, es entender la estructura electrónica interfacial y el acoplamiento electrónico entre los orbitales moleculares y el sustrato metálico.

II. OBJETIVOS

En este trabajo, y como un primer paso en la comprensión del transporte molecular, se estudiarán desde un punto de vista teórico las propiedades electrónicas de moléculas orgánicas de la familia de los tioles cuando están en forma aislada y en contacto con átomos metálicos. De este modo, el objetivo principal es la optimización del cálculo de las propiedades electrónicas del dispositivo central conductor. Esto servirá como base para un posterior cálculo de las propiedades de transporte electrónico a través de moléculas.

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

III. METODOLOGÍA

La moléculas investigadas, indicadas en la Fig. 1, pertenecen a la familia de los tioles. Este tipo de moléculas orgánicas son profusamente estudiadas ya que presentan la capacidad de autoarreglarse cuando están en contacto con superficies metálicas formando enlaces covalentes estables.

Para alcanzar el objetivo planteado se utilizaron como herramientas de cálculos programas específicos tales como HyperChem⁽⁸⁾ y Gaussian.⁽⁹⁾ Con cada una de estas herramientas se probó la sensibilidad que tienen los resultados de energías y composición de los orbitales moleculares cuando se cambian las funciones tipo atómicas que conforman la base del cálculo. Los cálculos se realizaron usando la aproximación Hartree-Fock y permitiendo que el sistema relaje optimizando su geometría hasta encontrar la situación de mínima energía, compatible con la base utilizada y la aproximación de cálculo elegida.

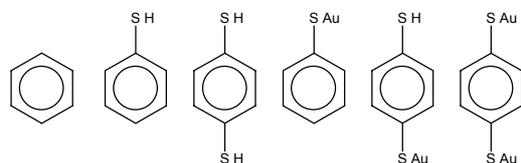


Figura 1. Moléculas estudiadas: benceno, benceno-tiol, benceno-1,4-ditiol, benceno-tiol+Au, benceno-1,4-ditiol+Au y benceno-1,4-ditiol+2Au.

IV. RESULTADOS

En la Tabla I mostramos los resultados obtenidos luego de realizar diferentes optimizaciones para el benceno. Con la finalidad de encontrar las bases que describan más apropiadamente a la molécula analizada, probamos siete bases y comparamos entre sí los valores hallados para las energías del último orbital molecular ocupado (HOMO) y del primero desocupado (LUMO).

TABLA I. ENERGÍAS DE LOS ORBITALES MOLECULARES EN EL BENCENO.

Bases	Gaussian	HyperChem					
	LANL2DZ	AM ₁	PM ₃	pVDZ	DZVP	6-31G**	STO-3G
E _{LUMO} (eV)	3.45	0.55	0.39	3.63	3.30	3.97	7.32
E _{HOMO} (eV)	-9.22	-9.64	-9.71	-9.20	-9.22	-8.98	-7.59

Si comparamos las energías del HOMO con el valor de bibliografía correspondiente al potencial de ionización⁽¹⁰⁾ (-9.24 eV), vemos que las bases LANL2DZ y DZVP son las más adecuadas para predecir la estructura del benceno.

En la Tabla II comparamos los resultados obtenidos para el benceno-tiol con los valores de bibliografía.⁽¹¹⁾ Las energías de los orbitales difieren ya que las bases utilizadas en la referencia (11) son bases mínimas aptas para disminuir los tiempos de cálculo pero no así para obtener resultados numéricamente precisos.

TABLA II. ENERGÍAS DE LOS ORBITALES MOLECULARES EN EL BENCENO-TIOL.

Bases	Gaussian	HyperChem	Bibliografía ¹¹
	LANL2DZ	DZVP	3-21G(d)
E _{LUMO} (eV)	3.13	3.02	3.40
E _{HOMO} (eV)	-8.64	-8.51	-9.47

En la Tabla III exponemos los resultados hallados para el benceno-1,4-ditiol. Al comparar las energías de los orbitales con las de bibliografía⁽¹²⁾ vemos que difieren debido a que los ángulos C-S-H de la molécula optimizada en este trabajo son de 99.8°, mientras que los ángulos de la molécula de bibliografía serían de 180°.

TABLA III. ENERGÍAS DE LOS ORBITALES MOLECULARES EN EL BENCENO-1,4-DITIOLO.

Bases	Gaussian	HyperChem	Bibliografía ¹²
	LANL2DZ	DZVP	LANL2DZ
E _{LUMO} (eV)	2.83	2.76	1.77
E _{HOMO} (eV)	-8.37	-8.13	-8.60

En la Fig. 2 mostramos las estructuras de las moléculas aisladas, con las correspondientes gráficas de las densidades de estados en función de la energía. Como podemos observar el band gap (E_{LUMO} - E_{HOMO}) disminuye al ir aumentando la cantidad de tioles presentes en el benceno. Este efecto, de reducción del band gap de la molécula por incorporación de grupos tioles, también fue observado por Majumder y colaboradores,⁽¹³⁾ y por Hong y colaboradores⁽¹⁴⁾ que realizaron estudios en forma teórica y experimental. La distancia entre el nivel HOMO y el LUMO es un parámetro importante al evaluar la transferencia electrónica a través de moléculas. Así, mientras mayor sea el gap HOMO-LUMO, más estable será la molécula, y más difícil será reordenar su densidad electrónica bajo la presencia de un electrón externo. Por lo tanto, presentará menor admisión electrónica y posibilidad de conducción.⁽¹⁵⁾

En la Fig. 3 mostramos las estructuras de las moléculas unidas a átomos de oro, con las correspondientes gráficas de las densidades de estados (energías de los orbitales moleculares ensanchados con funciones gaussianas) en función de la energía. Se observa que el band gap disminuye al ir aumentando la cantidad de tioles y al incorporar los átomos correspondientes al contacto.

En la Fig. 4 mostramos la orientación espacial de los Orbitales Moleculares de Frontera (OMF) del benceno-1,4-ditiol. Podemos ver claramente que el HOMO está deslocalizado a lo largo de la molécula mientras que el LUMO está localizado sobre el anillo aromático, presentando deficiencia sobre los grupos tioles terminales. Basados en estos resultados, podemos decir que la distribución del LUMO no resultaría conveniente

para la conducción electrónica debido a que no hay suficiente deslocalización para permitir el transporte.

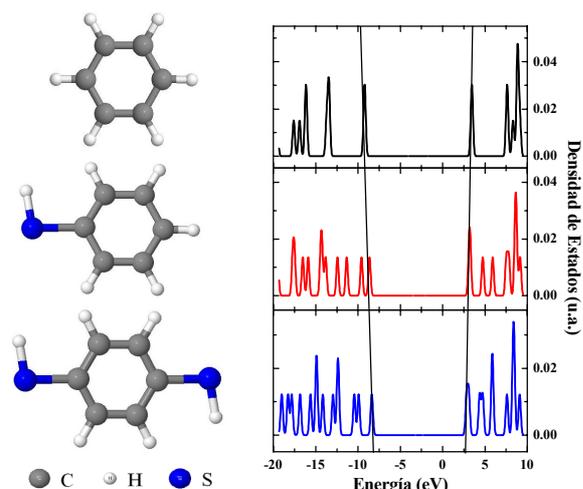


Figura 2. Geometrías optimizadas para el Benceno (panel superior), Benceno-tiol (panel medio) y Benceno-1,4-ditiol (panel inferior) y sus correspondientes energías de los orbitales moleculares (ensanchadas con gaussianas), obtenidas con el programa Gaussian utilizando la base LANL2DZ. Las líneas son guías visuales.

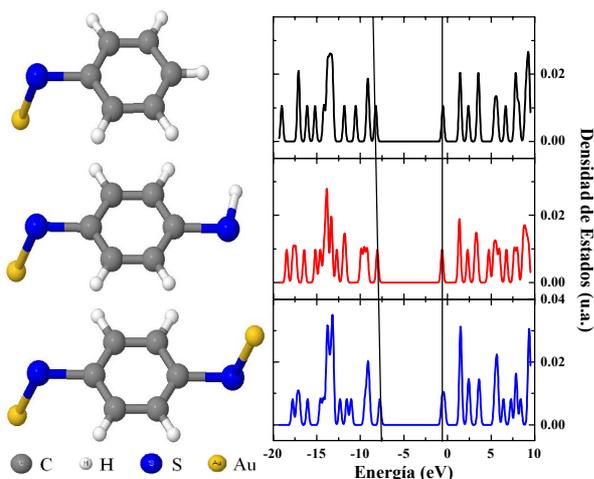


Figura 3. Geometrías optimizadas para el Benceno-tiol (panel superior) y Benceno-1,4-ditiol (panel medio e inferior) en contacto con átomos de Au y sus correspondientes energías de los orbitales moleculares (ensanchadas con gaussianas), obtenidas con el programa Gaussian utilizando la base LANL2DZ. Las líneas son guías visuales.

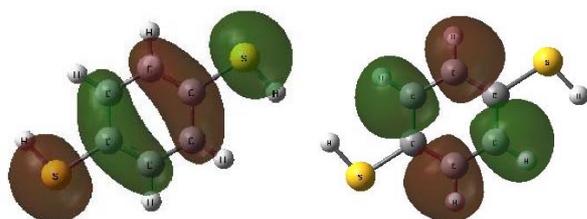


Figura 4. Distribución espacial de los OMF del Benceno-1,4-ditiol. (a) HOMO, (b) LUMO.

La admitancia molecular, es decir, la capacidad de conducir electrones a través de la molécula cuando se pone en contacto con metales, aumenta cuando el LUMO se encuentra extendido o deslocalizado a lo largo de la molécula. En la Fig. 5 vemos que al incorporar el Au como parte de la molécula, el LUMO tiene un fuerte peso del Au y tiende a extenderse sobre toda la molécula. Claramente, la admisión electrónica será mayor que en el caso anterior, donde se consideró la molécula aislada sin incluir los átomos metálicos de los contactos. Esto demuestra que, para estudiar de manera correcta las propiedades de transporte electrónico, es necesario incorporar los átomos del contacto como parte del dispositivo central conductor.

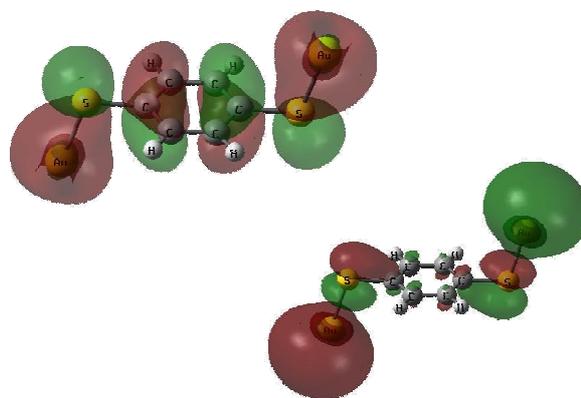


Figura 5. Distribución espacial de los OMF del Benceno-1,4-ditiol+Au2. (a) HOMO, (b) LUMO.

V. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se optimizó el cálculo de las propiedades electrónicas de moléculas orgánicas de la familia de los tioles en contacto con átomos metálicos.

Se encontró que las energías del HOMO estudiadas con las bases LANL2DZ y DZVP luego de la optimización se corresponden con el potencial de ionización experimental del Benceno, por lo que se asume que dichas bases predecirán de manera satisfactoria la geometría y estructura electrónica de las restantes moléculas investigadas.

Al agregar grupos tioles a la molécula de benceno se vio una considerable reducción del band gap, aumentando las posibilidades de admisión electrónica. Por otra parte, al analizar la distribución del LUMO del benceno-1,4-ditiol se observó una localización en el anillo aromático y deficiencia en los extremos, lo cual no resulta conveniente para la conducción. Sin embargo, cuando se tiene en cuenta en el dispositivo conductor parte de los contactos, esto es, cuando se agregan los átomos de Au a la molécula, se ve que no sólo el gap disminuye sino también que el LUMO tiende a deslocalizarse logrando el efecto esperado. Esta evidencia nos permite concluir que las propiedades de transporte electrónico serán muy dependientes de la forma en que la molécula se acople con los contactos y que es necesario incorporar los átomos de dicho

contacto como parte del dispositivo central conductor a efectos del cálculo de sus propiedades electrónicas.

VI. REFERENCIAS

- 1 - Aviram and M. Ratner, "Molecular rectifiers", Chem. Phys. Lett. **29** (1974) 277.
- 2 - C. Joachim, J. K. Gimzewski and A. Aviram, "Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices", Nature (London) **408** (2000) 541.
- 3 - F. Schreiber, "Structure and growth of self-assembling monolayers", Progress in Surf. Sci. **65** (2000) 151.
- 4 - T. Dadosh, Y. Gordi, R. Krahn, I. Khivrich, D. Mahalu, V. Frydman, J. Sperling, A. Yacoby and I. Bar-Joseph, "Measurement of the conductance of single conjugated molecules", Nature **436** (2005) 677.
- 5 - C. Joachim, J. K. Gimzewski, R. R. Schlittler and C. Chavy, "Electronic Transparency of a Single C₆₀ Molecule", Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 2102.
- 6 - H. Nejoh, M. Ueda and M. Aono, "Single-Electron-Charging Effect Controlled By The Distance Between A Substrate And A Liquid-Crystal Molecule", Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. **32** (3B), (1993) 1480.
- 7 - M. Dorogi, J. Gomez, R. G. Osifchin, R. P. Andres and R. Reifengerger, "Room-temperature Coulomb blockade from a self-assembled molecular nanostructure", Phys. Rev. B. **52** (1995) 9071.
- 8 - HyperChem™, Molecular Modeling System:©Hypercube, Inc. and Autodesk, Inc.
- 9 - GAUSSIAN, M. J. Frisch *et al.*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.
- 10 - I. Fischer, R. Lindner and K. Müller-Dethlefs, "State-to-state photoionization dynamics probed by zero kinetic energy (ZEKE) photo-electron", J. Chem. Soc. Faraday Trans. **90** (1994) 2425.
- 11 - R.L. Garrell, J.E. Chadwick, D.L. Severance, N.A. McDonald and D.C. Myles, "Adsorption of Sulfur Containing Molecules on Gold: The Effect of Oxidation on Monolayer Formation and Stability Characterized by Experiments and Theory", J. Am. Chem. Soc. **117** N° 46 (1995) 11563.
- 12 - S. N. Yaliraki, A. E. Roitberg, C. Gonzalez, V. Mujica and Mark A. Ratner, "The injecting energy at molecule/metal interfaces: Implications for conductance of molecular junctions from ab initio molecular description", J. Chem. Phys. **111** N° 15 (1999) 6997.
- 13 - C. Majumder, H. Mizuseki and Y. Kawazoe, "Effect of substituent groups on the electronic properties of a molecular device: an ab initio theoretical study", J. Mol. Struct. (Theochem) **681** (2004) 65.
- 14 - S. Hong, R. Reifengerger, W. Tian, S. Datta, J. Henderson and C.P. Kubiak, "Molecular conductance spectroscopy of conjugated, phenyl-based molecules on Au(111): the effect of end groups on molecular conduction", Superlattices and Microstructures **28** N°4 (2000) 289.
- 15 - J.M. Seminario, A.G. Zacarias and J.M. Tour, "Theoretical study of a molecular resonant tunneling diode", J. Am. Chem. Soc. **122** (2000) 3015.