

Análisis por medio de herramientas de Química Computacional comparado con datos experimentales del aminoácido L-Prolina dopada con nitrato de potasio como fuente de semiconductores para materiales optoelectrónicos

Autores: Carpio Moreno-César Javier², Rivera Gómez-Alma Rocío¹, Herrera Aguilera-Rosa¹, Zárate Rodríguez-Elpidio¹, Santa Anna López-Ana Isela¹

Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Chihuahua, Departamento de Química y Bioquímica. Avenida Tecnológico No. 2909, Col. 10 de Mayo, 31310, Chihuahua. Correo Autor principal: aisantaanna@itch.edu.mx

¹ *Docente del Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Chihuahua,*

² *Estudiante de Ingeniería Química Instituto Tecnológico de Chihuahua.*

Resumen:

En el presente trabajo tiene la finalidad comprobar que las herramientas de química computacional son confiables para realizar la caracterización de materiales y comprobar sus propiedades optoelectrónicas.

El estudio se llevó a cabo simulación computacional a nivel molecular en el software llamado *Materials Studio*, se basa en métodos de simulación como la mecánica cuántica, mecánica molecular, los cuales se encuentran validados para llevar a cabo análisis como densidad de estados y frecuencias moleculares.

Otro Software que se utilizó es el *Gaussian View*, que es capaz de predecir el comportamiento de las moléculas y simular espectroscopia infrarroja, Raman, entre otros, además de mostrar sus respectivas vibraciones, torsiones y estiramientos entre los enlaces de las moléculas simuladas.

Debido a que en la actualidad el uso de materiales no contaminantes está creciendo, llega la necesidad de estudiar a los materiales orgánicos dopados con materia inorgánica, por sus características biodegradables, como una fuente viable para producir nuevos materiales con características optoelectrónicas, lo cual se llevará a cabo en simulación computacional a nivel molecular, observando tiene grandes ventajas ya que es mucho más económico que realizarlo a nivel experimental.

Palabras clave:

L-Prolina/simulación-molecular/optoelectrónico

Abstract.

The purpose of this paper is to verify that computational chemistry tools are reliable for characterizing materials and checking their optoelectronic properties.

The study was carried out computational simulation at the molecular level in the software called *Materials Studio*, it is based on simulation methods such as quantum mechanics, molecular mechanics, that are validated to carry out analyzes such as density of states and frequencies molecular.

Another software that was used is the *Gaussian View*, which is capable of predicting the behavior of the molecules and simulating infrared spectroscopy, Raman, among others, in addition to showing their respective vibrations, torsions and stretches between the links of the simulated molecules.

Because currently the use of non-polluting materials is growing, there is a need to study organic materials doped with inorganic matter, for their biodegradable characteristics, as a viable source to produce new materials with optoelectronic characteristics, which will take carried out in computational simulation at the molecular level, observing has great advantages since it is much cheaper than performing it at the experimental level.

Keywords:

L-Proline / molecular-simulation / optoelectronic

Objetivo

Evaluar la viabilidad del cristal de L-Prolina dopado con nitrato de potasio como sustancia semiconductor para materiales optoelectrónicos mediante métodos experimentales y simulación molecular.

Metodología

Se modeló la molécula de L-Prolina con nitrato de potasio en el software Gaussian para caracterizarla mediante espectroscopía raman e infrarroja con sus respectivas vibraciones. Para poder llevar a cabo dicha caracterización, la molécula pasó por un proceso de optimización el cual está conformado por dos métodos, el método semiempírico paramétrico número 6 (PM6 por sus siglas en inglés) y el método Hartree-Fock, el método de Hartree-Fock tiene distintas bases, las cuales son STO-3G, 3-21G, 6-31G y 6-311G, posteriormente, cuando se tiene la molécula optimizada hasta la base 6-311G, la molécula se optimiza en un solvente, el cual es agua para esta investigación. (Thiel, 2005)[1], (Hinestroza, 2012)[2]

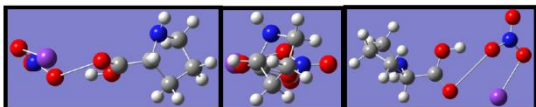


Figura 1 Vista frontal a), lateral b) y superior c) de la optimización de la molécula L-Prolina-KNO₃ en el método Hartree-Fock con base 6-311G con agua como solvente.

Elaboración y caracterización del cristal de L-Prolina con nitrato de potasio en el simulador Materials Studio

En esta etapa de la investigación se utilizó el módulo CASTEP del simulador *Materials Studio* el cual es un programa que implementa la teoría del funcional de la densidad (DFT) para simular las propiedades de sólidos, interfaces y superficies de un amplio rango de materiales tales como cerámica, semiconductores y metales. Este programa permite a los investigadores averiguar la naturaleza y origen de las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales de un sistema sin la necesidad de aplicar métodos experimentales (Biova, 2014).[3]

En el proceso y cálculos realizados se utilizó el funcional GGA y PBE. En esta etapa se llevó a cabo la construcción del cristal, en las siguientes ilustraciones se presenta la vista frontal a), lateral

b) y superior c) del cristal, además de una tabla con los respectivos parámetros utilizados en el simulador *Materials Studio* para llevar a cabo la construcción de dicho cristal.

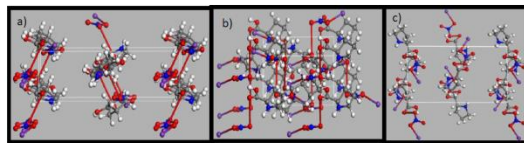


Figura 2 Vista frontal a), lateral b) y superior c) del cristal L-Prolina-KNO₃ en el software *Materials Studio* en nivel de optimización medium.

Tabla 1 Parámetros de red del cristal L-Prolina-KNO₃

Parámetros.	
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Parámetros de red	a= 17.070 b= 9.50 c= 5.10
Ángulos	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Resultados

Para la molécula de L-Prolina dopada con nitrato de potasio se aplicó en el software *Gaussian* el cálculo de vibraciones, esto para obtener el espectro Raman e infrarrojo, a continuación, se muestran los espectros respectivos de dicha molécula y como fueron modificándose conforme la molécula tiene un mayor nivel de optimización..

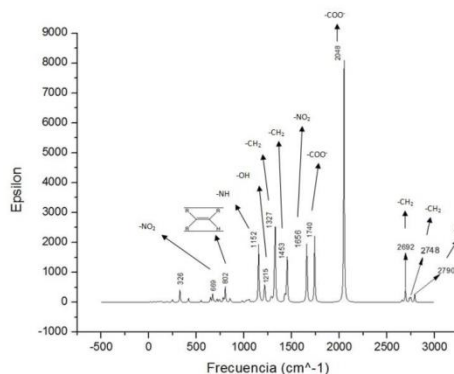


Figura 3 Espectro Infrarrojo de la Molécula L-prolina -KMnO₃ optimizada por el método semiempírico.

Tabla 2 Frecuencias, enlaces y vibraciones del espectro infrarrojo de la molécula L-Prolina-KNO₃ en el método semiempírico.

Frecuencia (cm ⁻¹).	Grupo.	Tipo de vibración.
2790	-NH (Amina secundaria)	v N-H (Tensión)
2748	-CH ₂ (Metileno)	v _s C-H (Tensión simétrica)
2692	-CH ₂ (Metileno)	v _{as} C-H (Tensión asimétrica)
2048	-COO ⁻	v O-H (Tensión)
1740	-COO ⁻	v _{as} O-C-O (Tensión asimétrica)
1656	-NO ₂	v _{as} N-O (Tensión asimétrica)
1453	-CH ₂	δ C-H (Torsión de tijera)
1327	-CH ₂	ω C-H (Aleteo)
1215	-OH	δ O-H (Torsión de tijera)
1152	-NH	v N-C (Tensión)
802		δ C-H (Tensión)
669	-NO ₂	δ N-O (Torsión de tijera)

Sucede lo mismo que con el espectro infrarrojo, los espectros no sufren cambios a este punto de la optimización de la molécula, el espectro no tiene cambios significativos y los 3 picos más grandes indican tensiones entre los enlaces -NH, -OH y -CH₂.

Los demás picos son característicos de una molécula de L-Prolina comparada con los espectros de la literatura, concuerdan con los enlaces entre los átomos de la L-Prolina. Figura 4

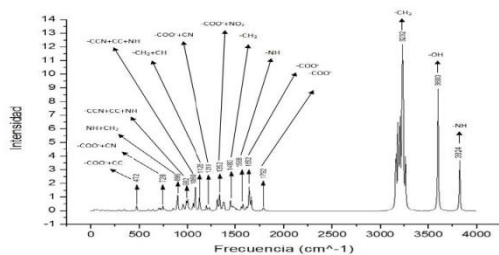


Figura 4 Espectro Raman de la molécula de L-Prolina dopada con KNO₃ por el método Hartree-Fock con base 6-311G con agua como solvente.

Tabla 3 Frecuencias, enlaces y vibraciones del espectro Raman de la molécula L-Prolina-KNO₃ en el método Hartree-Fock en base 6-311G con agua como solvente.

Frecuencia (cm ⁻¹).	Grupo.	Tipo de vibración.
3824	-NH	v-NH (Tensión)
3600	-OH	v O-H (Tensión)
3232	-CH ₂	v _s -CH ₂ (Tensión simétrica)
1792	-COO ⁻	v _{as} -COO ⁻ (Tensión asimétrica)
1652	-COO ⁻	δ -COO ⁻ (Torsión de tijera)
1568	-NH	δ (NH)
1480	-CH ₂	δ -CH ₂ (Torsión de tijera)
1352	-COO+NO ₂	v _s (-COO)+ v _s (NO ₂)
1216	COO+CN	δ (CH ₂)+ δ (NH)
1128	-CH ₂ +CH	ρ (CH ₂)+δ (CH)
1080	CCN+CC+NH	v (CCN)+v (CC)+ρ (NH)
992	CCN+CC+NH	v (CCN)+ v (CC)+ ρ (NH)
896	NH+CH ₂	ρ (NH)+ ρ (CH ₂)
728	-COO+CN	ρ (-COO)+δ (-COO)+v (CN)
472	-COO+CC	ρ (-COO)+δ (-COO)+ρ (CC)

A continuación, se presenta el análisis del espectro UV-Visible de la molécula de L-Prolina dopada con KNO₃, este análisis se llevó a cabo en *Materials Studio*, de la misma manera que los espectros infrarrojo y Raman, el espectro UV-Visible fue graficado en el programa *Origin 8*. Se tienen 3 picos de absorbancia en el espectro UV-Visible, pero el más sobresaliente es el que tiene una longitud de onda de 183 nm, el cual es un enlace de C-O, luego se tienen otros dos picos, uno con una longitud de onda de 288 nm, lo cual indica un enlace C=O y finalmente otro pico a una longitud de onda de 76 nm, lo cual indica la presencia de enlaces C-H. Figura 5

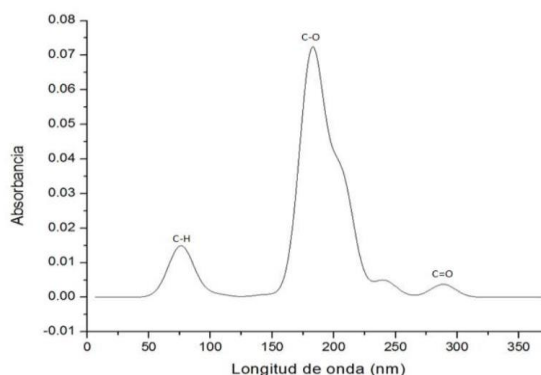


Figura 5 Espectro UV de la molécula L-Prolina dopada con KMnO₃

Tabla 4 Longitud de onda, transición, enlace y absorbancia del espectro UV-Visible de la molécula L-Prolina-KNO₃.

Longitud de onda (nm)	Transición	Enlace	Absorbancia
288	n → π*	C=O	0.0038
183	n → σ*	C-O	0.072
76	σ → σ*	C-H	0.015

Análisis de la densidad de estados y determinación de la banda prohibida (banda Gap) del cristal dopado.

Con el cristal que se construyó en el software *Materials Studio* (figura 6), se llevó a cabo la determinación de la densidad de estados y de la estructura de bandas para la determinación de la banda Gap. Al igual que los demás espectros, la densidad de estados fue graficada en el software *Origin 8*. La densidad de estados se refiere al número de estados de energía en un intervalo de energía, en este caso se puede ver la existencia de diversos estados de energía en dicho intervalo para

una unidad del volumen del cristal que se simuló, se puede notar que coexisten distintos estados de energía lo cual indica actividad de las moléculas del cristal (Figura 7).

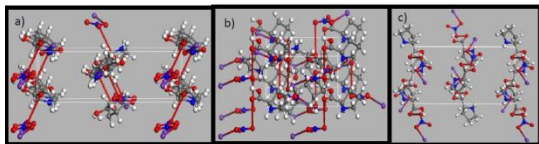


Figura 6 Vista frontal a), lateral b) y superior c) del cristal L-Prolina-KNO₃ en el software Materials Studio en nivel de optimización medium.

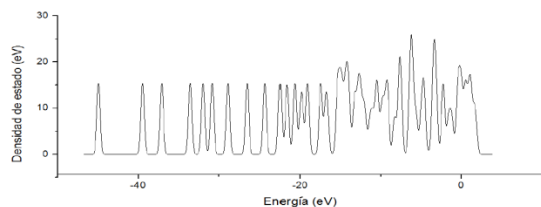


Figura 7 Densidad de estados de la molécula de L-Prolina dopada con KNO₃

Comparación de la banda Gap obtenida con la de otros cristales de L-Prolina.

En la tabla 5, se muestra la banda Gap obtenida en Materials Studio y su comparación con la banda gap de otros cristales por lo que es posible determinar si es un material semiconductor.

Tabla 5 Valor de la banda prohibida obtenido del cristal de L-Prolina-KNO₃ mediante la simulación.

BANDA GAP	
Cristal dopado.	eV.
L-prolina KMnO ₃	1.743 eV

Tabla 6 Valores de distintos cristales de tres artículos científicos distintos, obtenidos mediante experimentación a nivel laboratorio.

Banda GAP reportada en literatura.		
Cristal	eV	Fuente
L-Prolina-KBr	5.39	Kumari, 2015 [4]
L-Prolina-SrCl ₂	5.82	Gupta, Sinha, & Kumar, 2011 [5]
L-Prolina-Zinc II	4.8	Babu & Ramasamy, 2009 [6]

Haciendo la comparación del valor de la banda gap del cristal de L-Prolina dopado con KNO₃ (tabla 5) con los valores reportados en artículos científicos (tabla 6) se puede notar que el valor de la banda gap obtenido por la simulación es relativamente bajo (1.73 eV) ya que la banda gap de los cristales de L-Prolina consultados en la literatura se encuentran alrededor de 5 eV, los cuales fueron obtenidos por método experimental a nivel laboratorio. Sin embargo, la banda gap de un semiconductor posee un valor que está alrededor de 0.5 a 2 eV, debido a esto los cristales elaborados a partir de L-Prolina si son un material apto para utilizarse como semiconductores.

CONCLUSIONES

La cristalización de la L-Prolina dopada con nitrato de potasio es un poco compleja debido a los factores ambientales que alteran el crecimiento del cristal por ser material orgánico. Fue posible llevar a cabo el análisis del espectro IR Y RAMAN con la identificación positiva de los grupos funcionales representativos tales como COOH (Grupo carboxilo) y NH₂ (grupo amino) indicando que se trata de un aminoácido. En el espectro UV-Visible del cristal muestra mayor absorbancia en la región de 150 a 250 nm donde se sitúa el enlace C-O con una absorbancia de 0.072. Se obtuvo el valor de la banda prohibida (banda gap) del cristal, el cual es de 1.743 eV, que es un valor bajo, apenas está entrando al rango de banda gap de un semiconductor.

Referencias bibliográficas.

[1] Thiel, W. (2005). *Semiempirical Quantum-Chemical methods in computational chemistry*

- [2] **Hinestroza, D. L. A. V.** (2012). Método Hartree-Fock.
- [3] **Biova. (2014a).** Biova Dassault Systemes Materials Studio Castep Datasheet. <http://accelrys.com/>.
- [3] **Biova. (2014b).** Biova Dassault Systemes Materials Studio Dmol3 Datasheet. <http://accelrys.com/>.
- [4] **Kumari, V. V.** (2015). Growth and characterization of L-proline potassium bromide: A semiorganic NLO crystal. *Chemical and Pharmaceutical Research*, 7, 133-143.
- [5] **Gupta, M. K., Sinha, N., & Kumar, B.** (2011). Growth and characterization of new semi-organic l-proline strontium chloride monohydrate single crystals. *Physica B: Condensed Matter*, 406(1), 63-67.
- [6] **Babu, G. A., & Ramasamy, P.** (2009). Synthesis, crystal growth and characterization of novel semiorganic nonlinear optical crystal: Dichlorobis (l-proline) zinc (II). *Materials Chemistry and Physics*, 1