



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

“ESTUDIO TEÓRICO MEDIANTE CÁLCULOS DFT DE FORMACIÓN DE POLARONES, TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA Y DE ELECTRODO EN NANOESTRUCTURAS HÍBRIDAS DE AUNP-PEDOT. AVANCES EN BIOSENSORES FLEXIBLES Y ELECTRÓNICA ORGÁNICA”

TESIS:

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

RICARDO ENRIQUE PADILLA HERNÁNDEZ

TUTOR PRINCIPAL:

**DR. ANGEL RAMÓN HERNÁNDEZ MARTÍNEZ
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

**DR. RODRIGO ALONSO ESPARZA MUÑOZ
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA**

**DRA. JANET LEDESMA GARCÍA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO A 15 DE ENERO DEL 2024



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

- A mi mamá, la persona que siempre ha estado a mi lado, mostrándome su apoyo incondicional en cada paso de mi vida, guiándome con su sabiduría y amor en todo momento.
- A mi papá, Enrique Padilla Gutiérrez, por siempre preocuparse por mi futuro, guiándome con su sabiduría, y por brindarme el amor y el apoyo necesarios para alcanzar mis sueños.
- A mi Asesor principal, el Dr. Angel Ramón Hernández Martínez, cuyo valioso apoyo y asesoría han sido enriquecedores, y que gracias a su dedicación y conocimiento, este proyecto ha sido posible.
- Al Dr. Joaquín Barroso Flores, por su extraordinaria aportación en este proyecto en el campo de la química computacional. Su entrega y compromiso fueron elementos cruciales que han sido fundamentales para el éxito y la innovación alcanzados en este trabajo.
- A mis co-asesores, Dra. Jannet Ledezma Martínez y Dr. Rodrigo Alonso Esparza Muñoz, por su valiosa participación y meticulosa revisión de este proyecto, así como por sus constantes y enriquecedoras observaciones, que han sido esenciales para pulir y mejorar cada detalle del trabajo.
- Al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada y al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de los Materiales.
- Al CONAHCyT por la beca de doctorado otorgada con número 750538.
- Al Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada (LAVIS).
- A mis amigos más cercanos, Carlos, David y Jérica, quienes siempre mostraron su apoyo incondicional durante los momentos difíciles y de éxito, ofreciéndome su aliento, consejos y amistad verdadera en cada paso de este viaje.
- A Faiza Malik por su apoyo incondicional durante todo este tiempo de formación, compartiendo conmigo tanto los desafíos como las alegrías de este camino.
- Estoy profundamente agradecido con la Familia Robles, en particular con Juan Carlos, Adriana Alejandra y Luis Carlos, por el inmenso apoyo, motivación y confianza que me brindaron. Sus palabras y acciones fueron fundamentales y me dieron el impulso necesario para superar los momentos difíciles.

Contenido

Agradecimientos.....	3
1. Tabla de figuras	7
I. Resumen.....	9
1. Resumen.....	9
2. Abstract.....	10
II. Marco teórico	11
1. Introducción.....	11
2. Electrónica flexible	12
3. Polímeros conductores.....	15
a) PEDOT.....	19
b) Ventajas de PEDOT frente a otros polímeros conductores.....	21
c) Mecanismos de conducción electrónica en PCC	22
4. Importancia de los puentes moleculares como puentes de anclaje	23
5. Química computacional.....	24
a) Teoría de los Funcionales de la Densidad	26
b) Funcional ω B97X-D	27
6. Relación entre la densidad electrónica y la función de onda.....	28
7. Orbitales moleculares y energías de band gap	29
8. Análisis de población.....	29
a) Índices de Wiberg en el estudio del PEDOT	31
b) Cargas naturales atómicas	33
9. Potencial de reducción	34
10. Parámetros termodinámicos	35

III.	Hipótesis.....	37
IV.	Objetivos	38
1.	Objetivo general	38
2.	Objetivos particulares.....	38
V.	Metodología	39
1.	Diseño de estructuras preliminares de oligómeros de PEDOT	39
2.	Optimización de geometría de oligómeros de PEDOT	40
3.	Tiempos de cómputo por optimización.....	40
4.	Cálculos vibracionales de oligómeros de PEDOT	41
5.	Orbitales moleculares (HOMO y LUMO) de oligómeros de PEDOT	41
6.	Obtención de índices de enlace de Wiberg y cargas atómicas naturales de cadena conjugada en oligómeros de PEDOT.....	41
7.	Diseño bidimensional, optimización y cálculos de estructuras de PEDOT con puente molecular.	42
VI.	Resultados y discusiones	44
1.	Optimización de geometrías de PEDOT	44
a)	Geometrías	44
b)	Energías mínimas	46
2.	Orbitales HOMO y LUMO y band gap	48
3.	Bandas de energía de orbitales moleculares de oligómeros de PEDOT .	48
4.	Índices enlace de Wiberg de cadena conjugada.....	50
5.	Diferencias de cargas naturales atómicas.....	52
6.	Mecanismo propuesto	54
7.	Geometrías moleculares de PEDOT-PM	56
8.	Energías de Band Gap de estructuras PEDOT-CO-BT.....	58

9.	Diferencia de cargas atómicas naturales para oligómeros de PEDOT con grupos terminales de Puente Molecular (PM).....	59
10.	Orbitales moleculares.....	62
11.	Índices de Wiberg de estructuras de PEDOT-PM.....	63
12.	Potencial de electrodo de oligómeros PEDOT-PM.....	65
13.	Perspectivas a futuro.....	67
VII.	Conclusiones.....	69
VIII.	Referencias.....	71
IX.	Información Adicional.....	74
1.	Herramientas utilizadas.....	74

1. Tabla de figuras

Figura 1. Mecanismos de conducción presentes en materiales poliméricos orgánicos: a) Conductividad por percolación, b) conductividad iónica y c) conductividad intrínseca.....	17
Figura 2. Rango de orden de magnitud de conductividades eléctricas que cubren los materiales basados en polímeros conductores.	19
Figura 3. a) Estructura bidimensional del PEDOT. b) Estructura tridimensional de un oligómero de 8 UCR con una optimización de geometría con el método Ghemical.	39
Figura 4. Componentes de las estructuras de PEDOT-PM.....	43
Figura 5. Estructura preoptimizada con el método Ghemical de estructuras de PEDOT de 10 UCR.	44
Figura 6. Imágenes de las estructuras de PEDOT optimizadas con un nivel de teoría ω B97X-D/6-311G(d,p) variando la cantidad de UCR y la carga total (q).	45
Figura 7. Gráfico de energías de banda prohibida del PEDOT con variación de unidades repetitivas (línea continua) y comportamiento asintótico (líneas punteadas).	47
Figura 8. Distribución de los orbitales HOMO y LUMO en un oligómero de 8 unidades: a) HOMO, $q=0$; b) LUMO, $Q=0$; c) HOMO, $q=2$; y d) LUMO $q=3$	48
Figura 9. Diagramas de bandas de energías de oligómeros de PEDOT de 2 a 10 SRU: a) $q=0$ con multiplicidad 1, b) $q=1$ con multiplicidad 2 y c) $q=2$ con multiplicidad 1.	50
Figura 10. Gráfico que muestra la variación del índice de Wiberg en los enlaces carbono-carbono a lo largo de la cadena conjugada para $q=2$ y $q=1$ en comparación cada uno de ellos con los índices de la estructura con $q=0$	52
Figura 11. Diagrama que muestra la diferencia de cargas atómicas naturales entre las estructuras $q=0$ y $q=2$. El centro en color rojo encierra los átomos de carbono	

centrales cuya polarización creemos favorece el cambio en la estructura electrónica del PEDOT tras su oxidación.	54
Figura 12. a) Mecanismo propuesto de redistribución de cambio de conformación tipo quinoide a tipo benzoide tras en la región central del oligómero de PEDOT basado en la redistribución de densidad electrónica sobre la cadena conjugada. b) Representación del 33% de oxidación de PEDOT, mostrando una pérdida de un electrón cada tres unidades de la misma estructura.	55
Figura 13. Representaciones estructurales calculadas por DFT de oligómeros de PEDOT con distintos grupos añadidos al extremo.	58
Figura 14. Gráfica de las energías de banda prohibida en oligómeros de PEDOT con diferentes puentes moleculares.	59
Figura 15. Representaciones estructurales calculadas por DFT de oligómeros de PEDOT con distintos grupos añadidos al extremo.	61
Figura 16. Representación de los orbitales HOMO y LUMO en las estructuras a) PEDOT-BT y b) PEDOT-BA.	63
Figura 17. Representación gráfica de los diagramas de índices de Wiberg para a) PEDOT-BA, b) PEDOT-BT, c) PEDOT-NA-BA, d) PEDOT-NA-BT, e) PEDOT-CO-BA y f) PEDOT-CO-BT.	65
Figura 18. Gráfica que muestra los distintos potenciales de electrodo obtenidos teóricamente a partir de los cálculos vibracionales por DFT.	67

I. Resumen

1. Resumen

Este estudio explora la influencia de la estructura química de diversos Puentes Moleculares (PM) en las propiedades estructurales y electrónicas de las cadenas poliméricas tipo PEDOT-PM-Au, utilizando la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT). Se investigó cómo las variaciones en los dominios tipo π de los PM afectan la conductividad eléctrica, centrándose en moléculas de anclaje específicas como el (3-Aminopropil)trietoxisilano (APTES), p-fenilendiamina (PPD), 4-Aminothiophenol (4-ATP), ácido 4-mercaptobenzoico (4-MBA) y ácido 4-aminobenzoico (4-ABA).

Se observó una tendencia asintótica en las energías de banda prohibida con el aumento de unidades repetitivas en el PEDOT, así como una tendencia a adquirir una conformación planar. Estos resultados son consistentes con lo reportado con la literatura, validando los métodos empleados y enriqueciendo el entendimiento de su comportamiento. La investigación demostró que la estructura electrónica del PEDOT varía significativamente entre los estados neutro y oxidado, afectando la estructura global del polímero y la formación de bipolarones.

La inclusión de diferentes PM conserva la estructura planar del PEDOT pero altera los ángulos diedros, lo que podría influir en la transferencia de carga y la conductividad. Los grupos funcionales específicos en los oligómeros, como carbonilo y amino, impactan significativamente en su conductividad. Además, la redistribución de la densidad electrónica, modulada por los PM, es clave para la reactividad del PEDOT y su interacción con otros sistemas.

Este trabajo proporciona valiosas perspectivas sobre el diseño de materiales conductores, especialmente en la aplicación del PEDOT en electrónica y energía, estableciendo una base sólida para futuras investigaciones en el campo.

2. Abstract

This study explores the influence of the chemical structure of various Molecular Bridges (MBs) on the structural and electronic properties of PEDOT-MB-Au polymeric chains, utilizing Density Functional Theory (DFT). It investigated how variations in the π -type domains of the MBs affect electrical conductivity, focusing on specific anchoring molecules such as (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES), p-phenylenediamine (PPD), 4-Aminothiophenol (4-ATP), 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA), and 4-aminobenzoic acid (4-ABA).

An asymptotic trend was observed in the bandgap energies with an increase in repetitive units in PEDOT, as well as a tendency to acquire a planar conformation. These results are consistent with those reported in the literature, validating the employed methods and enriching the understanding of its behavior. The research demonstrated that the electronic structure of PEDOT varies significantly between neutral and oxidized states, affecting the polymer's overall structure and the formation of bipolarons

The inclusion of different MBs preserves the planar structure of PEDOT but alters the dihedral angles, which could influence charge transfer and conductivity. Specific functional groups in the oligomers, such as carbonyl and amino, significantly impact their conductivity. Moreover, the redistribution of electronic density, modulated by the MBs, is key to PEDOT's reactivity and its interaction with other systems.

This work provides valuable insights into the design of conductive materials, especially in the application of PEDOT in electronics and energy, establishing a solid foundation for future research in the field.

II. Marco teórico

1. Introducción

En la intersección entre la ciencia e ingeniería de materiales, la investigación sobre las propiedades electrónicas y estructurales de materiales avanzados constituye un campo de estudio fundamental para el progreso y la mejora de dispositivos de vanguardia. Este campo es crucial tanto en aplicaciones convencionales como en innovaciones emergentes. Este trabajo se enfoca en las nanoestructuras híbridas, compuestas por nanopartículas metálicas y polímeros conductores, particularmente aquellas que combinan nanopartículas de oro (AuNp) con Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT). Estas estructuras desempeñan un papel esencial en múltiples aplicaciones tecnológicas y áreas de investigación de vanguardia, como la electrónica flexible y el biosensado. El rendimiento de estos compuestos híbridos depende en gran medida de las características estructurales y composición de sus componentes, siendo los polarones un aspecto crítico de interés.

Los polarones, quasipartículas resultantes de la interacción entre los portadores de carga y su entorno dieléctrico, ejercen una influencia significativa en las propiedades conductoras y semiconductoras de los materiales. En polímeros conductores como el PEDOT, la formación de polarones puede modificar drásticamente la conductividad, permitiendo su adaptación a diversas aplicaciones específicas. Dentro del espectro de posibles aplicaciones, los biosensores emergen como dispositivos clave en sectores críticos como la medicina, el monitoreo ambiental y la seguridad alimentaria. Dichos dispositivos requieren de materiales que no solo posean conductividad, sino que también exhiban alta sensibilidad y selectividad hacia compuestos biológicos específicos; así como ciertas propiedades mecánicas especiales, como una alta flexibilidad que pueden proveer las cadenas poliméricas. Comprender y manipular la formación de polarones, así como su interacción con puentes moleculares de unión entre las AuNp y las cadenas de PEDOT, podría hacer posible el diseño de dispositivos flexibles como, biosensores con propiedades mejoradas.

El objetivo principal de este proyecto de investigación, enmarcado en la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), es explorar cómo la estructura química de diferentes puentes moleculares afecta la formación de polarones y, consecuentemente, las propiedades electrónicas y estructurales de las nanoestructuras PEDOT-PM-Au. Basándonos en la hipótesis de que la estructura química específica de los Puentes Moleculares, unidas entre las nanopartículas de oro (AuNPs) y las cadenas de PEDOT en las arquitecturas AuNPs/PM/PEDOT, influye de manera significativa en la organización espacial a corto y medio alcance de estas cadenas poliméricas, este estudio tiene el propósito de examinar detalladamente la correlación entre los dominios tipo π en los puentes y su efecto en las propiedades conductoras o semiconductoras de las nanoestructuras. Mediante este análisis, aspiramos a contribuir al establecimiento de bases sólidas y detalladas para el diseño avanzado de biosensores y otros dispositivos que demanden propiedades conductoras específicas, junto con una alta flexibilidad mecánica.

2. Electrónica flexible

La electrónica flexible es una rama de la tecnología que se dedica a desarrollar dispositivos flexibles y elásticos capaces de doblarse, enrollarse y estirarse sin comprometer su funcionalidad. Estos dispositivos son fabricados a partir de materiales flexibles, como polímeros y metales, y pueden ser utilizados en una amplia gama de aplicaciones. Los dispositivos electrónicos flexibles (DEF) son un conjunto de componentes integrados destinados a realizar una tarea que involucra procesos de conducción eléctrica. El sustrato, el backplane, el frontplane y la encapsulación son los cuatro componentes que suelen integrarse para dar lugar a los dispositivos electrónicos. Cada una de las partes debe presentar un determinado grado de flexibilidad y en conjunto se mantenga la integridad de las piezas y componentes presentes conservando a su vez el rendimiento electrónico durante los procesos mecánicos a los cuales son sometidos como un conjunto.

La historia de la electrónica flexible se remonta a principios del siglo XX, cuando se desarrollaron las primeras películas delgadas de materiales semiconductoras, como el silicio y el germanio. Estas películas se utilizaron en la fabricación de los primeros transistores, que permitieron la miniaturización de los dispositivos electrónicos. Pero no fue hasta la década de 1960 que se comenzaron a utilizar materiales poliméricos para la fabricación de transistores y otros dispositivos electrónicos flexibles [1]. Sin embargo, la tecnología aún no estaba lo suficientemente avanzada para producir dispositivos electrónicos flexibles comercialmente viables.

En las últimas décadas, ha habido un gran avance en la tecnología de la electrónica flexible. Los materiales y procesos de fabricación han mejorado significativamente, lo que ha permitido la producción de dispositivos electrónicos flexibles en masa [2]. Además, se han descubierto nuevos materiales, como los materiales 2D, que tienen propiedades electrónicas únicas y pueden ser utilizados en la fabricación de dispositivos electrónicos flexibles [3]–[6].

La importancia de la electrónica flexible radica en su capacidad para revolucionar la forma en que interactuamos con la tecnología. Los dispositivos electrónicos flexibles son más ligeros, más delgados y más flexibles que sus homólogos rígidos, lo que los hace ideales para una amplia gama de aplicaciones [7]–[10].

Una de las principales cuotas de mercado de la electrónica flexible se encuentra en la fabricación de dispositivos portátiles orientados al uso personal y médico [11], [12], como los dispositivos de monitorización de la salud [13]–[15], los dispositivos de seguimiento de la actividad física [16] y los dispositivos de realidad aumentada [17]. Estos dispositivos se pueden utilizar para monitorizar la salud, la actividad física y el rendimiento en tiempo real, lo que puede mejorar la calidad de vida de las personas.

La electrónica flexible también se utiliza en la fabricación de dispositivos de energía solar flexibles [18], [19], que pueden ser utilizados en una amplia gama de aplicaciones, incluyendo la alimentación de dispositivos electrónicos portátiles y la generación de energía en zonas remotas. Debido a los métodos y el tipo de materiales empleados para en su fabricación, la escalabilidad de producción de los

dispositivos electrónicos flexibles puede llegar a ser más eficiente, económica y práctica que la de paneles solares convencionales, lo que los hace ideales para su uso en aplicaciones de energía renovable o comercialización en el mercado de uso personal o no especializado [7], [20], [21].

Otra aplicación importante de la electrónica flexible es en la fabricación de dispositivos electrónicos de iluminación, como los paneles OLED flexibles [22]–[25]. Estos dispositivos son más delgados, más ligeros y más flexibles que los paneles de iluminación convencionales, lo que los hace ideales para su uso en aplicaciones de iluminación flexible y portátil [26]–[28].

La capacidad de doblar y estirar los materiales electrónicos hace posible una amplia gama de dispositivos, desde pantallas flexibles hasta sensores portátiles y wearables. En particular, la electrónica flexible también ha encontrado una aplicación prometedora en la fabricación de dispositivos electroquímicos flexibles. Estos dispositivos ofrecen la posibilidad de integrar electrodos y electrolitos flexibles para una detección más precisa y un control más preciso de la reacción química. Además, la capacidad de fabricar dispositivos electroquímicos flexibles abre nuevas oportunidades para el desarrollo y la investigación en la electrónica portátil y en la monitorización de la salud.

Sin embargo, el campo de la electrónica flexible aún enfrenta importantes retos. Uno de los mayores desafíos es la fabricación en masa de dispositivos electrónicos flexibles, ya que la mayoría de las técnicas utilizadas para fabricar estos dispositivos son lentas y costosas. Además, los materiales utilizados en la electrónica flexible deben ser duraderos y resistentes a la fatiga mecánica y a la degradación química, lo que limita la selección de materiales disponibles.

Otro reto importante es la integración de dispositivos electrónicos flexibles en sistemas complejos, como la electrónica portátil y la electrónica médica. Estos sistemas deben ser capaces de soportar las condiciones extremas del entorno, como la humedad y la temperatura, y deben ser capaces de mantener un funcionamiento y rendimiento adecuado.

En este contexto, los polímeros conductores juegan un papel crucial en el desarrollo de la electrónica flexible. Estos materiales ofrecen una combinación única de alta conductividad eléctrica y mecánica, lo que los convierte en candidatos ideales para la fabricación de componentes electrónicos flexibles. Además, los polímeros conductores son compatibles con técnicas de procesamiento de bajo costo y pueden ser depositados en sustratos de forma rápida y eficiente, lo que los convierte en materiales prometedores para la fabricación en masa de dispositivos electrónicos flexibles.

3. Polímeros conductores

Tras el descubrimiento de las propiedades electrónicas del poliacetileno y el estudio de los mecanismos de movilidad electrónica en su estructura conjugada, los campos de la electrónica orgánica y electrónica flexible se vieron ampliamente favorecidos. Hasta ese momento, se consideraba que los polímeros eran estructuras macromoleculares que componían materiales de naturaleza aislante de la electricidad, por lo que toda la electrónica se basaba principalmente en el uso de materiales metálicos y cerámicos para el desarrollo de los componentes responsables de la movilidad electrónica en los dispositivos electrónicos.

Sin embargo, los polímeros conjugados descubiertos hasta el momento (como el poliacetileno) eran poco estables respecto a los materiales convencionales, porque su uso era impráctico en aplicaciones reales. No obstante, su descubrimiento y estudio fue un parteaguas en el desarrollo de nuevas estructuras moleculares y sistemas basados en polímeros con estructuras conjugadas capaces de promover.

Hoy en día, los polímeros conductores juegan un papel importante en el desarrollo de dispositivos electrónicos capaces que van desde aquellos orientados a usos domésticos como en aplicaciones avanzadas e investigación. Algunas de las aplicaciones en donde los polímeros conductores han jugado un papel importante son el desarrollo de LEDs, OLEDs, paneles solares, sistemas de almacenamiento de energía, bio- o quimiosensores electroquímicos, transistores, entre otros.

Los polímeros conductores son materiales que tienen la capacidad de conducir electricidad. Existen varios tipos de polímeros conductores, que se clasifican en

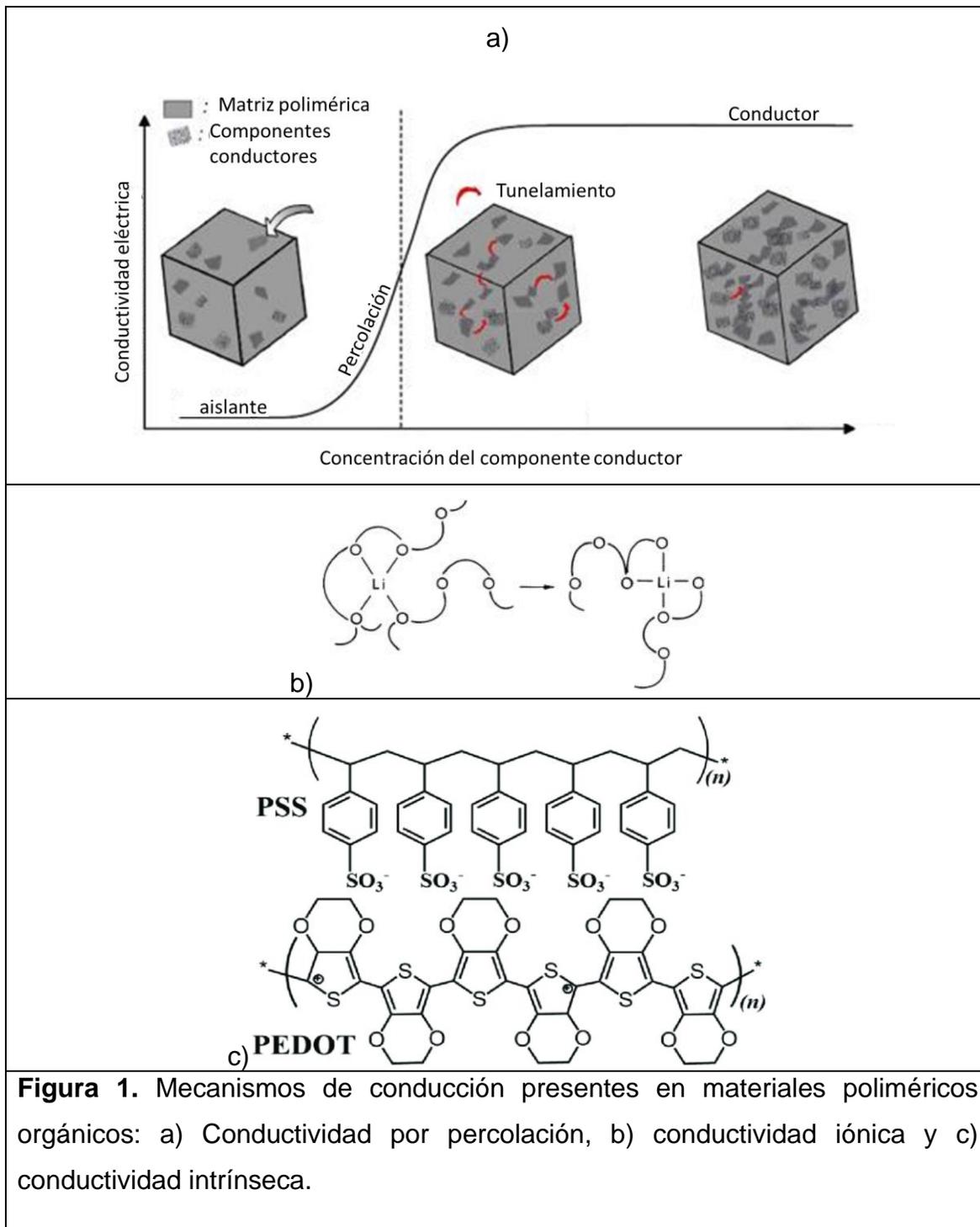
función del mecanismo de conducción eléctrica que presentan. A continuación, se describen los tres tipos principales de polímeros conductores:

Polímeros de conducción iónica: Estos polímeros tienen la capacidad de conducir iones a través de sus matrices poliméricas. La conducción iónica se produce cuando los iones se mueven a través de los canales iónicos que se encuentran en el interior del polímero. Los polímeros de conducción iónica se utilizan en aplicaciones como las baterías y los sensores electroquímicos.

Materiales poliméricos con conductividad por percolación de partículas conductoras: Estos polímeros contienen partículas conductoras que se dispersan en su matriz polimérica. La conductividad eléctrica se produce cuando las partículas conductoras forman una red continua a través del polímero, lo que permite la transferencia de carga a lo largo del material. Este tipo de polímeros se utiliza en aplicaciones como la electrónica flexible, los sensores y los dispositivos de almacenamiento de energía.

Polímeros con conducción intrínseca: Estos polímeros tienen la capacidad de conducir electricidad debido a la presencia de una red de enlaces π -conjugados en su estructura molecular. La conducción intrínseca se produce cuando los electrones se mueven a través de esta red π -conjugada, lo que permite la transferencia de carga a lo largo del material. Los polímeros con conducción intrínseca se utilizan en aplicaciones como la electrónica orgánica, los paneles solares y los dispositivos optoelectrónicos.

Los materiales basados en polímeros conductores han ganado una gran atención en las últimas décadas debido a sus propiedades únicas, tales como su flexibilidad, ligereza y facilidad de procesamiento. Entre las propiedades más importantes de estos materiales se encuentra su conductividad eléctrica, la cual puede variar significativamente dentro de un amplio rango de orden de magnitud.



Entre los polímeros conductores más utilizados se encuentra el PEDOT, que es conocido por su alta conductividad eléctrica en comparación con otros materiales poliméricos. El PEDOT presenta una conductividad eléctrica típica en el rango de

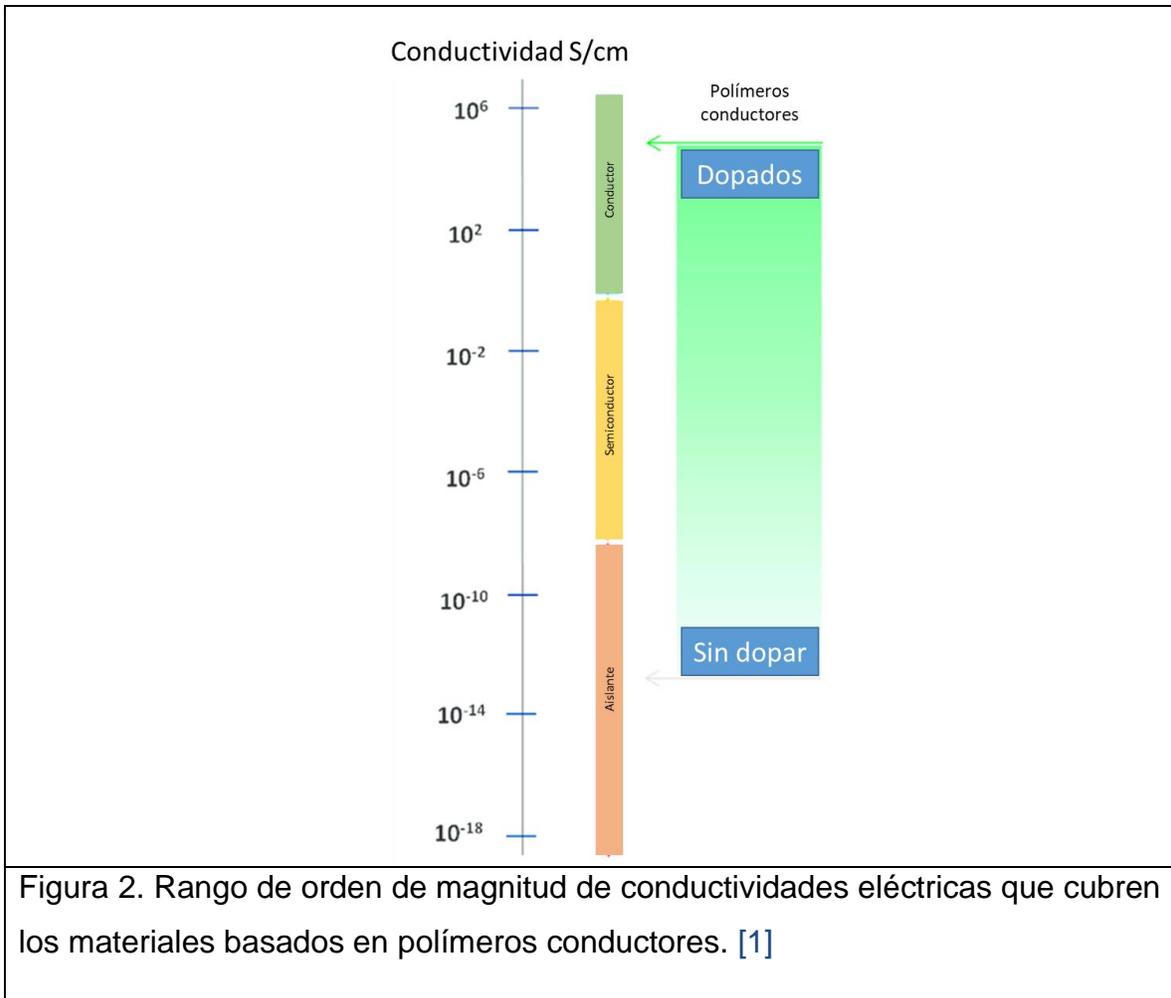
10 a 100 S/cm, lo que lo hace ideal para su uso en aplicaciones que requieren alta conductividad eléctrica, como la fabricación de sensores y dispositivos electrónicos.

Otro polímero conductor ampliamente utilizado es el PANI, que es conocido por su alta estabilidad química y térmica. Aunque su conductividad eléctrica es menor que la del PEDOT, típicamente en el rango de 0.001 a 10 S/cm, su estabilidad lo hace ideal para su uso en aplicaciones que requieren alta durabilidad y estabilidad, como en la fabricación de baterías y dispositivos electroquímicos.

El PPy es otro polímero conductor que se utiliza en diversas aplicaciones debido a su conductividad eléctrica típica en el rango de 0.1 a 1 S/cm. Aunque su conductividad es menor que la del PEDOT, su facilidad de procesamiento y su buena estabilidad química y térmica lo hacen ideal para su uso en la fabricación de dispositivos electrónicos y sensores.

Es importante destacar que la conductividad eléctrica de los materiales basados en polímeros conductores puede variar significativamente dependiendo de la estructura del polímero, su proceso de síntesis y la presencia de aditivos. Por lo tanto, es esencial realizar una caracterización detallada de la conductividad eléctrica de estos materiales antes de su aplicación en cualquier dispositivo o sistema.

De ahí que los materiales basados en polímeros conductores presentan una amplia gama de conductividades eléctricas, lo que los hace ideales para una variedad de aplicaciones. Entre los polímeros conductores más utilizados se encuentran el PEDOT, PANI y PPy, cada uno con propiedades únicas que los hacen ideales para diferentes aplicaciones. La elección del polímero conductor adecuado dependerá de las necesidades específicas de cada aplicación y de las propiedades requeridas en el dispositivo o sistema



a) PEDOT

El polietilendioxitiofeno (PEDOT) es un material polimérico altamente conductivo que se ha convertido en un material muy popular en el campo de la electroquímica flexible. Debido a sus propiedades físico-químicas únicas, PEDOT ha demostrado ser un material extremadamente valioso en la fabricación de sensores electroquímicos flexibles y otros dispositivos electroquímicos.

El estudio de las propiedades físico-químicas del PEDOT es fundamental para comprender cómo funciona el material en el ámbito de la electroquímica. El PEDOT se caracteriza por su alta conductividad eléctrica, su capacidad para cambiar de forma y su estabilidad química. Estas propiedades hacen que el PEDOT sea muy adecuado para su uso en aplicaciones electroquímicas. El estudio de las propiedades físico-químicas del PEDOT también es esencial para optimizar la

fabricación de sensores electroquímicos. Los sensores electroquímicos basados en PEDOT son muy sensibles y pueden detectar cambios en la concentración de diferentes especies químicas. Sin embargo, para lograr una detección óptima, es necesario conocer las propiedades del material y cómo estas propiedades afectan la respuesta del sensor.

El PEDOT, especialmente en su forma compuesta PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioxitiofeno) poliestirenosulfonato), destaca en el ámbito de los polímeros conductores debido a su excepcional conductividad eléctrica. Esta elevada conductividad suele atribuirse principalmente a la estructura molecular del PEDOT, que incluye anillos de tiofeno conjugados con dobles enlaces alternos, facilitando así el flujo de electrones a lo largo de las cadenas poliméricas. Además, el dopaje con PSS no solo incrementa la conductividad mediante la introducción de cargas en el polímero, sino que también promueve una morfología microestructural donde las cadenas de PEDOT están óptimamente ordenadas y encapsuladas por capas de PSS, lo cual es crucial para el transporte eficaz de cargas eléctricas. La solubilidad y excelente procesabilidad del PEDOT:PSS permiten su aplicación en la formación de películas delgadas y homogéneas, mientras que su robustez térmica y química asegura su durabilidad y funcionalidad en aplicaciones tecnológicas avanzadas como dispositivos electrónicos flexibles, interfaces táctiles y células solares, subrayando así su relevancia y versatilidad en la ciencia de materiales conductores.

Por ejemplo, el estudio de las propiedades físico-químicas del PEDOT puede ayudar a comprender cómo se ve afectada la conductividad eléctrica del material por diferentes factores, como la temperatura, la humedad y la exposición a diferentes sustancias químicas. Esta información es esencial para optimizar la fabricación de sensores electroquímicos y para garantizar su rendimiento en diferentes condiciones de uso. Además, el estudio de las propiedades físico-químicas del PEDOT también puede ayudar a comprender cómo se pueden modificar las propiedades del material para mejorar su rendimiento en diferentes aplicaciones. Por ejemplo, se ha demostrado que la introducción de grupos funcionales específicos en la estructura del PEDOT puede mejorar la afinidad del material por

ciertas sustancias químicas, lo que puede mejorar la sensibilidad y selectividad del sensor.

b) Ventajas de PEDOT frente a otros polímeros conductores

El polietilendioxytiofeno (PEDOT) es un polímero conductor que ofrece varias ventajas frente a otros polímeros conductores. Éste polímero tiene una alta conductividad eléctrica, lo que lo convierte en un material muy adecuado para su uso en aplicaciones que requieren una buena conductividad eléctrica. De hecho, algunos estudios han desarrollado y estudiado métodos que incrementan la conductividad del PEDOT al punto de ser comparable con conductividades cercanas a los materiales metálicos conductores. En cuanto a estabilidad química se refiere, el PEDOT es un material muy estable químicamente, lo que significa que es resistente a la degradación por agentes químicos y ácidos. Esta estabilidad química lo convierte en un material ideal para su uso en aplicaciones que involucran el contacto con sustancias químicas.

El PEDOT es también un polímero que puede utilizarse como precursor de materiales flexibles que pueden moldearse fácilmente en diferentes formas y tamaños. Esta flexibilidad lo convierte en un material ideal para su uso en aplicaciones que requieren dispositivos flexibles, como sensores y pantallas.

Entre otras ventajas, también se encuentra la transparencia óptica en el rango de la luz visible, lo que permite la transmisión de luz visible y de ciertas longitudes de onda en el espectro infrarrojo. Esta propiedad lo convierte en un material ideal para su uso en aplicaciones que requieren transparencia, como en pantallas y ventanas inteligentes.

Por último, el PEDOT es un material biocompatible que no causa reacciones adversas en los tejidos biológicos. Esta propiedad lo convierte en un material adecuado para su uso en aplicaciones biomédicas, como en sensores y dispositivos de monitoreo de signos vitales.

c) Mecanismos de conducción electrónica en PCC

Como se mencionó anteriormente, existen diversos mecanismos de conductividad en los materiales basados en polímeros conductores. Particularmente en los polímeros conjugados, los polarones en polímeros conjugados son una entidad fundamental para entender las propiedades eléctricas de estos materiales. Los polímeros conjugados son polímeros que presentan una estructura molecular altamente conjugada, es decir, formada por una alternancia de enlaces sencillos y dobles en su cadena, lo que permite la deslocalización electrónica a lo largo de todo el material. Esto resulta en una alta conductividad eléctrica.

Un polímero conjugado puede generar cargas eléctricas deslocalizadas, conocidas como polarones, cuando se excita mediante un estímulo externo, como una fuente de energía eléctrica o un fotón. Los polarones son cargas eléctricas deslocalizadas en la estructura molecular del polímero conjugado, y su presencia es fundamental para entender la conductividad eléctrica del material.

Los polarones pueden ser cargas positivas (huecos) o cargas negativas (electrones), y se originan a través de la transferencia de electrones en la estructura molecular del polímero conjugado. Cuando un electrón se mueve de un orbital molecular a otro, puede dejar un vacío en el orbital original, lo que genera un hueco (polarón positivo). Por el contrario, si un electrón se añade a un orbital vacío, se forma un electrón localizado (polarón negativo).

En la optimización de la conductividad del PEDOT, especialmente en su forma compuesta PEDOT:PSS, se emplea predominantemente el dopaje tipo p. Este proceso implica la adición de poliestirenosulfonato (PSS), un polímero ácido que funciona como un agente dopante aceptando electrones del PEDOT, resultando en la generación de huecos como portadores de carga. Este mecanismo facilita la movilidad de carga a través del material, lo cual es de gran importancia para su aplicación en dispositivos electrónicos avanzados. A diferencia del dopaje tipo n, que también introduce portadores de carga pero implica riesgos de estabilidad, el dopaje tipo p es más estable y efectivo, lo que justifica su prevalencia en la práctica para el PEDOT en aplicaciones de electrónica impresa y optoelectrónica.

La formación de polarones es una característica fundamental de los polímeros conjugados, ya que son responsables de la alta conductividad eléctrica de estos materiales. La movilidad de los polarones es otro factor importante en la conductividad eléctrica del polímero conjugado, ya que determina la velocidad a la que las cargas eléctricas pueden moverse a través del material.

4. Importancia de los puentes moleculares como puentes de anclaje

El uso de moléculas de anclaje es fundamental en la investigación y aplicación de nanoestructuras, especialmente en el contexto de nanopartículas (NPs) de tamaño reducido. Estas moléculas tienen la capacidad de unir las NPs a superficies como el oro, lo que permite un control preciso sobre las propiedades y reactividad de las nanoestructuras. En aplicaciones electroquímicas, como la detección amperométrica, la fotocatalisis y la electrocatalisis, la estructura y composición de las NPs, junto con la naturaleza de la interfaz NP-electrodo, tienen una influencia significativa en las propiedades electroquímicas, siendo críticas para su eficacia.

Los métodos convencionales para fabricar electrodos funcionalizados con NPs no permiten un control preciso sobre todas las variables involucradas, especialmente en la interfaz NP-electrodo, lo que dificulta la comprensión y predicción de cómo los cambios estructurales influyen en la actividad de las NPs. Para abordar esta limitación, se han desarrollado y comparado dos métodos para unir NPs de oro (AuNPs) a electrodos de diamante dopado con boro, utilizando moléculas de anclaje covalentemente unidas. Estos métodos ofrecen un control más preciso sobre la interfaz NP-electrodo, lo que se traduce en un comportamiento electroquímico más reproducible y una mayor área superficial electroquímicamente activa en comparación con los métodos convencionales de deposición de solución.

Los resultados indican que las NPs de oro unidas molecularmente al electrodo exhiben un comportamiento electroquímico casi ideal, con picos redox estrechos y pequeñas separaciones de picos. Por el contrario, las NPs depositadas por solución muestran picos redox más anchos y separaciones de picos más grandes. Esto sugiere que el anclaje molecular facilita la transferencia de electrones a través de las NPs de oro. Además, las NPs unidas molecularmente exhibieron una área

superficial electroquímicamente activa significativamente mayor que las NPs depositadas por solución.

Estos hallazgos resaltan la importancia de la interfaz NP-electrodo en la transferencia de electrones mediada por NP y sugieren que los electrodos modificados de manera similar pueden servir como plataformas versátiles para estudios y aplicaciones de nanopartículas. La utilización de moléculas de anclaje proporciona una estrategia efectiva para controlar la interfaz NP-electrodo, lo que permite un mejor entendimiento y aplicación de las nanoestructuras en una variedad de aplicaciones electroquímicas.

5. Química computacional

Dentro del campo de la química y mecánica cuántica, gran variedad de los estudios teóricos requieren el uso de cálculos complejos así como métodos numéricos que permitan aproximar soluciones que no pueden ser obtenidas de manera analítica o simplemente para obtenerlas en tiempos considerablemente más cortos. Es por ello que tanto los avances en la matemática y la teoría químico-cuántica se fusionan con la implementación de herramientas de cómputo moderno. A partir de esta combinación, surge un término ampliamente extendido en el área de la físico-química teórica: química computacional. La química computacional hace referencia al uso de algoritmos para resolver las ecuaciones que nos brindan información sobre las propiedades físico-químicas de la materia a nivel molecular desde una base mecánico-clásica hasta una mecánico-cuántica.

La química computacional es una herramienta que se utiliza hoy en día para obtener información teórica de un sistema molecular desde una perspectiva teórica, cómo lo son espectros UV, IR, NMR, geometrías moleculares de mínima energía (optimización de geometría), energías de transición, reactividad química, algunas propiedades físicas de sustancias, e interacciones entre átomos y moléculas.

Existen diversas herramientas empleadas para realizar los cálculos. En general, los métodos empleados en química computacional se pueden englobar en cuatro grandes grupos ya conocidos dentro de la fisicoquímica teórica: métodos mecánica molecular, ab initio, semiempíricos y la teoría de los funcionales de la densidad

(DFT, por sus siglas en inglés). Si bien la clasificación de la DFT en comparación de los otros métodos varía de acuerdo con la opinión de distintos autores, en este trabajo se considerará como un método separado de los 3 primeros por los fundamentos a partir de los cuales se estructura dicha teoría. A continuación se enlista una breve descripción sobre las características y principios en los cuales se basa cada una de las categorías de la química computacional.

Mecánica molecular. A este nivel de teoría se consideran los sistemas moleculares como un sistema de partículas unidas por resortes en las cuales las interacciones que ocurren entre ellas se basan en principios de la mecánica clásica. Para este nivel de teoría es necesario definir una función de campo de fuerza parametrizada que incluye la sumatoria de cada uno de los componentes de energía potencial relacionados a las distintas interacciones entre partículas.

Método Ab initio. Los métodos ab initio consisten en resolver la ecuación de Schrödinger desde los primeros principios, es decir, los cálculos realizados con estos métodos intentan resolver la ecuación de Schrödinger sin utilizar ningún tipo de aproximación más allá de las aproximaciones correspondientes a la teoría y métodos numéricos empleados.

Métodos semiempíricos. En este caso, se intenta resolver la ecuación de Schrödinger utilizando una mezcla entre los métodos conocidos de ab initio y parámetros conocidos empíricamente de manera que el algoritmo no tenga que calcular toda la información molecular desde los primeros principios. Este nivel de teoría se suele utilizar en casos donde no se requiere una gran precisión en relación a los métodos ab initio, por lo que los cálculos realizados a partir de esta metodología suelen ser mucho más imprecisos que los valores empíricos, pero útiles en moléculas de medio tamaño debido a los tiempos de obtención de información.

DFT. La teoría de los funcionales de la densidad es un modelo variacional que busca una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger utilizando una función de densidad electrónica en lugar de una función de onda. Este modelo se basa en la aproximación de Kohn-Sham, y suele mostrar una precisión mucho mayor que

métodos semiempíricos y de mecánica molecular pero con tiempos menores que los cálculos obtenidos mediante métodos ab initio. Por esta razón, los métodos DFT son los más utilizados para conocer propiedades moleculares de sistemas pequeños a medianos.

Dinámica molecular. La dinámica molecular consiste en el estudio de sistemas moleculares dinámicos, es decir, propiedades relacionadas con sistemas que evolucionan con el paso del tiempo. La dinámica molecular se suele basar en principios de mecánica molecular y se suele utilizar en sistemas de gran tamaño por ejemplo proteínas, enzimas y otro tipo de macromoléculas.

a) Teoría de los Funcionales de la Densidad

La teoría de los funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es un marco teórico utilizado para estudiar sistemas moleculares y materiales en la física y la química. La DFT es una alternativa a los métodos ab initio basados en la solución de la ecuación de Schrödinger para obtener la densidad electrónica en un sistema. En lugar de considerar la función de onda, que es un objeto matemático complicado de calcular y entender, la DFT se enfoca en la densidad electrónica, que, aunque sigue siendo un concepto complejo, resulta más directamente relacionada con observables experimentales y por tanto, más accesible en términos prácticos.

En DFT, el objetivo es calcular la densidad electrónica en un sistema molecular o material, que contiene información completa sobre el estado electrónico del sistema. La densidad electrónica es una función de la posición en el espacio, que describe la distribución de los electrones en un sistema dado. En DFT, se construye una energía funcional de la densidad electrónica, que es una función matemática que depende solo de la densidad electrónica. La energía funcional es minimizada para encontrar la densidad electrónica del estado fundamental del sistema.

En términos más simples, la DFT se basa en la idea de que la energía total de un sistema depende solo de la densidad electrónica, y no de la función de onda. La energía funcional de la densidad electrónica incluye términos cinéticos y potenciales, que describen la energía de los electrones en el sistema.

La DFT ha demostrado ser una herramienta poderosa para estudiar la estructura y las propiedades de los sistemas moleculares y materiales. La DFT puede ser utilizada para predecir la estructura molecular, la energía de enlace, las propiedades electrónicas, las propiedades ópticas y muchas otras propiedades de los sistemas moleculares y materiales. La DFT también puede utilizarse para simular la dinámica de los electrones en sistemas complejos, lo que permite el estudio de procesos de reacción química y fenómenos de transporte en materiales.

b) Funcional ω B97X-D

Para predecir con precisión las energías de enlace, las energías de ionización, las afinidades electrónicas y las energías de excitación de moléculas, se utilizan diferentes tipos de funcionales. Por ejemplo, los funcionales de gradiente generalizado (GGA) se utilizan comúnmente para predecir las energías de enlace, mientras que los funcionales híbridos son adecuados para predecir las energías de ionización y afinidades electrónicas. Los funcionales de óxido de metales (M06) y los ajustados por la dispersión (M06-L) son eficaces para predecir las energías de excitación.

Este funcional es capaz de describir adecuadamente las interacciones débiles, como las interacciones de Van der Waals, lo que lo hace útil para el estudio de moléculas y sistemas moleculares complejos. También es capaz de predecir con precisión las geometrías moleculares, útil para el estudio de estructuras moleculares y reacciones químicas. Es adecuado para sistemas grandes, como proteínas, lo que lo hace útil para la bioquímica y la biología computacional.

Algunas aplicaciones del funcional ω B97X-D incluyen el estudio de reacciones de oxidación enzimática, la predicción de la estructura de proteínas, el diseño de catalizadores moleculares y el estudio de la adsorción de moléculas en superficies. También se ha utilizado en el estudio de polímeros y materiales orgánicos, incluyendo la predicción de las propiedades de transporte electrónico y las energías de excitación de los materiales.

6. Relación entre la densidad electrónica y la función de onda

La DFT presenta un enfoque alternativo para describir sistemas electrónicos, siendo esencial en campos como la física de la materia condensada y la química cuántica. En la mecánica cuántica tradicional, se utiliza la función de onda, que al elevarse al cuadrado, $|\Psi|^2$, indica la densidad de probabilidad de las configuraciones electrónicas. Dada la complejidad de manipular la función de onda en sistemas con múltiples electrones, se introduce la densidad electrónica, $\rho(r)$.

La DFT se basa en el Teorema de Hohenberg-Kohn, que establece que la energía total del sistema electrónico puede ser determinada a través de la densidad electrónica. Sin embargo, el funcional exacto de la energía en términos de $\rho(r)$ no se conoce exactamente. La ecuación general en DFT que involucra este funcional desconocido es:

$$E(\rho) = T(\rho) + \int v(r)\rho(r)dr + J(\rho) + E_{xc}(\rho),$$

donde $E(\rho)$ es la energía del sistema, $T(\rho)$ es el funcional de la energía cinética, $v(r)$ es el potencial externo, $J(\rho)$ es la energía de repulsión electrostática entre los electrones, y $E_{xc}(\rho)$ es el funcional de intercambio-correlación, que engloba los efectos de intercambio y correlación entre los electrones y es la parte más difícil de aproximar en DFT.

En lugar de utilizar una función de onda multielectrónica, la DFT se basa en la densidad electrónica como variable fundamental. Según los teoremas de Hohenberg-Kohn, la energía total de un sistema de electrones en un campo externo es un funcional de la densidad electrónica, $E[\rho]$, lo que permite determinar todas las propiedades del sistema a partir de ρ .

En estos términos, la DFT simplifica los cálculos al considerar los electrones como independientes, utilizando funciones de onda orbitales, $\psi_i(r)$, que forman parte del determinante de Slater. y sumando el cuadrado de estos orbitales ocupados para obtener la densidad total, $\rho(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2$. Este método reduce significativamente la carga computacional y es crucial para analizar sistemas con muchos electrones.

7. Orbitales moleculares y energías de band gap

El cálculo de orbitales moleculares por DFT es una herramienta muy útil en el estudio de polímeros conductores, ya que permite analizar las propiedades electrónicas de los materiales a nivel molecular. Los orbitales moleculares son funciones matemáticas que describen la distribución espacial de los electrones en una molécula, y su cálculo por DFT permite predecir la conductividad eléctrica de los polímeros conductores. En los polímeros conductores, los electrones se mueven a través de los orbitales moleculares y, por lo tanto, la conductividad eléctrica está directamente relacionada con la distribución de electrones en los orbitales moleculares. Por lo tanto, el estudio de los orbitales moleculares por DFT puede proporcionar información importante sobre la conductividad eléctrica de los polímeros conductores.

Además, el cálculo de orbitales moleculares por DFT también puede ayudar a predecir las propiedades ópticas y de transporte de carga de los polímeros conductores. Por ejemplo, el análisis de los orbitales moleculares puede proporcionar información sobre la energía de banda prohibida, que es una medida de la capacidad del material para absorber o emitir luz. También puede proporcionar información sobre la movilidad de los portadores de carga y la eficiencia de la transferencia de carga, que son factores importantes en aplicaciones como células solares y dispositivos de almacenamiento de energía.

Por todo ello, el cálculo de orbitales moleculares por DFT es una herramienta importante en el estudio de polímeros conductores, ya que permite analizar las propiedades electrónicas de los materiales a nivel molecular y predecir su conductividad eléctrica, así como sus propiedades ópticas y de transporte de carga.

8. Análisis de población

El análisis de población por DFT de espacios químicos es un método que permite calcular la densidad electrónica, carga y momento dipolar de diferentes regiones de una molécula o sistema mediante cálculos de DFT. Este análisis se basa en la teoría de poblaciones de Mulliken, que postula que la densidad electrónica en un punto dado del espacio se puede asignar a un átomo específico.

El análisis de poblaciones de Mulliken y el análisis de poblaciones naturales son dos métodos ampliamente utilizados en química teórica y computacional para comprender la distribución de carga en una molécula o un sistema químico. Ambos métodos se basan en la teoría de la función de onda de la mecánica cuántica y utilizan cálculos DFT para obtener información sobre la distribución de carga. Sin embargo, existen algunas diferencias importantes entre los dos métodos.

En el análisis de poblaciones de Mulliken, la carga total en un átomo se distribuye entre los núcleos atómicos de la molécula y se asigna a cada átomo según la superposición de las funciones de onda atómicas en la región de solapamiento. Este enfoque es más sencillo y computacionalmente menos costoso que el análisis de poblaciones naturales, pero puede conducir a una sobrestimación o subestimación de la carga en los átomos y a una sobreestimación de las interacciones de transferencia de carga. Por otro lado, en el análisis de poblaciones naturales, por otro lado, se busca una distribución de carga más realista y menos arbitraria. Se utiliza una base de funciones ortogonales, que permite la evaluación de la densidad de carga de manera más precisa. Se definen los orbitales naturales y se calcula la carga asociada a cada uno de ellos, lo que permite una mejor descripción de la densidad de carga y las interacciones de transferencia de carga. Este método es más preciso que el análisis de poblaciones de Mulliken, pero también es más costoso computacionalmente.

Para realizar el cálculo de análisis de población por DFT de espacios químicos, se utiliza un conjunto base de funciones y un funcional de la densidad. Se resuelve la ecuación de Kohn-Sham y se obtienen los orbitales moleculares y los coeficientes de ocupación. Luego, se calculan los coeficientes de población para cada átomo o grupo de átomos en la molécula. Una vez obtenidos los coeficientes de población, se pueden calcular diferentes propiedades químicas, como la carga y momento dipolar de cada átomo o grupo de átomos. Las funciones matemáticas empleadas en este cálculo incluyen la integración numérica, la solución de la ecuación de Kohn-Sham, la transformación de Fourier y la diagonalización de matrices. El análisis de población por DFT de espacios químicos es una herramienta poderosa para

entender la distribución de carga y la polaridad de moléculas y sistemas complejos, y puede ser utilizado en una amplia gama de campos de la química y la física.

Algunos de los cálculos que pueden obtenerse con análisis de población electrónica, pueden ser los índices de Wiberg y las cargas naturales atómicas. A continuación se abordan algunos de los cálculos desarrollados en este trabajo.

a) Índices de Wiberg en el estudio del PEDOT

Los índices de Wiberg son una herramienta útil en el estudio de polímeros conjugados utilizando cálculos de mecánica cuántica basados en la teoría de los funcionales de la densidad (DFT). Estos índices se utilizan para cuantificar la contribución de los enlaces individuales en la densidad de electrones total de un sistema molecular. El índice de Wiberg se define como la fracción de densidad electrónica que se encuentra en un enlace químico determinado, y se calcula a partir de la densidad de población en los átomos implicados en el enlace. Estos índices pueden utilizarse para comparar la fuerza de los enlaces en diferentes moléculas o para analizar la estabilidad de los compuestos en función de su estructura molecular.

En el estudio de polímeros conjugados, los índices de Wiberg son particularmente importantes para comprender cómo la estructura molecular afecta las propiedades electrónicas y la conductividad de estos materiales. Por ejemplo, la determinación de los índices de Wiberg en diferentes enlaces dentro del polímero puede proporcionar información sobre la estabilidad del material, así como sobre la distribución de carga y la movilidad de los electrones en el sistema. Además, el uso de los índices de Wiberg en combinación con otros cálculos DFT puede ayudar a predecir las propiedades de los polímeros conjugados en diferentes condiciones y entornos, lo que es esencial para el diseño y desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones específicas, como dispositivos electroquímicos flexibles. Gracias a todo esto, los índices de Wiberg son una herramienta útil en el estudio de polímeros conjugados y su importancia radica en su capacidad para proporcionar información detallada sobre la densidad de electrones y la estabilidad del material. El uso de estos índices junto con otros cálculos DFT es fundamental para predecir las

propiedades de los materiales en diferentes condiciones y para el diseño de dispositivos electroquímicos flexibles.

El cálculo de cargas naturales atómicas (NAC) a partir del análisis de poblaciones en polímeros conjugados es un método importante para el estudio de las propiedades de transferencia electrónica intramolecular e intermolecular. Las cargas naturales son una forma de describir la distribución de la carga electrónica en una molécula de manera más realista y detallada que las cargas formales.

En los polímeros conjugados, los electrones se comparten entre los átomos de carbono a lo largo de la cadena, lo que puede dar lugar a diferentes tipos de carga y distribuciones de carga en las diferentes unidades repetitivas de la cadena. La distribución de carga puede afectar la capacidad del polímero para transferir electrones y, por lo tanto, su capacidad para conducir la electricidad.

El cálculo de NAC permite una descripción más precisa de la distribución de carga en el polímero, lo que a su vez puede ayudar a entender cómo se transfieren los electrones a través de la cadena y entre las cadenas. Además, el análisis de las cargas naturales puede proporcionar información sobre la polaridad de las unidades repetitivas del polímero y cómo interactúan con otras moléculas o superficies.

El cálculo de NAC también puede ser útil para el diseño racional de nuevos polímeros conductores, ya que permite a los investigadores evaluar cómo los cambios en la estructura química pueden afectar la distribución de carga y, por lo tanto, las propiedades de transferencia electrónica del polímero.

El cálculo de cargas naturales atómicas es una herramienta valiosa en el estudio de polímeros conjugados y su conductividad eléctrica. Proporciona información detallada sobre la distribución de carga y la polaridad en las unidades repetitivas del polímero, lo que ayuda a entender cómo se transfieren los electrones a través de la cadena y entre las cadenas, y puede ser utilizado para el diseño racional de nuevos polímeros conductores con propiedades mejoradas de transferencia electrónica.

b) Cargas naturales atómicas

En el estudio de formación de polarones en polímeros conjugados, como el PEDOT, el cálculo de cargas naturales atómicas es una herramienta útil para comprender la distribución de carga y las interacciones moleculares en la estructura del polímero. Las cargas naturales atómicas son las cargas que los átomos tendrían si estuvieran aislados y no interactuaran con otros átomos en la molécula. El cálculo de cargas naturales atómicas se basa en el principio de que los electrones se distribuyen de manera equitativa entre los átomos de la molécula.

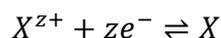
En el caso de los polímeros conjugados, la formación de polarones se debe a la presencia de electrones o huecos en la estructura del polímero, que se localizan en un solo átomo y pueden moverse a través de la cadena de polímeros. El cálculo de cargas naturales atómicas puede ayudar a determinar qué átomos son más propensos a perder o ganar electrones, lo que puede contribuir a la formación de polarones en el polímero.

Para calcular las cargas naturales atómicas, se utilizan programas de química computacional que emplean diferentes métodos, como la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) o la teoría de la función de onda (Hartree-Fock). Estos programas pueden proporcionar información detallada sobre la distribución de carga y las interacciones moleculares en el polímero conjugado.

En el caso del PEDOT, un polímero conjugado ampliamente utilizado en aplicaciones electrónicas, el cálculo de cargas naturales atómicas ha permitido identificar los átomos que contribuyen a la formación de polarones. Se ha demostrado que los átomos de azufre y oxígeno en el PEDOT son los más propensos a perder electrones y formar polarones. Además, los cálculos de cargas naturales atómicas también han demostrado que la conjugación de los anillos tiofeno en el PEDOT juega un papel importante en la distribución de carga y en la formación de polarones en el polímero.

9. Potencial de reducción

La determinación del potencial de reducción de una molécula en electroquímica es un proceso fundamental que se basa en la aplicación de la ecuación de Nernst y en la comparación de semi-reacciones químicas. La ecuación de Nernst establece la relación entre el potencial de un electrodo y la concentración de especies químicas presentes en una reacción de óxido-reducción. Por ejemplo, para una semi-reacción de reducción generalizada:



Donde X^{z+} es el ion y X la especie neutra. La ecuación de Nernst se expresa como:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[M]}{[M^{z+}]^z} \right)$$

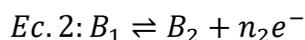
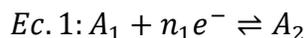
Donde E es el potencial de electrodo, E° es el potencial estándar del electrodo, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura en Kelvin, z es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, $[X]$ es la concentración de X , y $[X^{z+}]$ es la concentración de X^{z+} .

La energía libre de Gibbs, G , se relaciona con el potencial estándar del electrodo, E° , mediante la ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

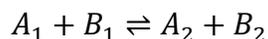
Donde n es el número de electrones transferidos en la reacción.

Para determinar el potencial de reducción estándar o la energía libre de Gibbs estándar de una semi-reacción específica, se pueden comparar dos semi-reacciones. Supongamos que queremos calcular el potencial de reducción estándar de una semi-reacción representada por la ecuación uno, y tenemos otra semi-reacción, representada por la ecuación dos, como referencia.



La suma de las dos ecuaciones químicas propuestas implica la combinación de los productos y reactivos de ambas reacciones en una sola ecuación. Al realizar esta

suma, los términos que involucran los electrones se cancelan, considerando que $n_1 = n_2$, ya que se suman y se restan entre sí. Esto se debe a que en una de las ecuaciones los electrones se consumen mientras que en la otra se producen. La ecuación resultante sería de la forma:



Por lo tanto, al sumar las dos ecuaciones, se obtiene una nueva ecuación en la cual ya no están presentes los términos de los electrones. Esta nueva ecuación representa la reacción global resultante de la combinación de las dos reacciones originales, donde solo quedan los productos y reactivos involucrados en la transformación química.

A partir de la diferencia en la energía libre de Gibbs de la tercera ecuación, que puede haber sido determinada experimental o teóricamente, y de la energía libre de Gibbs de la segunda ecuación, que es conocida y puede ser obtenida de tablas termodinámicas, es posible calcular la energía libre de Gibbs de la primera ecuación desconocida. Esta determinación se realiza mediante el principio de aditividad de las energías libres de Gibbs, que establece que el cambio en la energía libre de Gibbs para una reacción global es igual a la suma de los cambios en la energía libre de Gibbs de las reacciones individuales involucradas. Al conocer la energía libre de Gibbs de dos reacciones y la diferencia entre ellas, se puede obtener la energía libre de Gibbs de la reacción desconocida. Este valor es fundamental ya que está directamente relacionado con el potencial de electrodo de una molécula, permitiendo así comprender y predecir su comportamiento electroquímico en condiciones estándar en el vacío.

10. Parámetros termodinámicos

La comprensión de la relación entre las energías libres de Gibbs y los potenciales de reducción es esencial para la interpretación de los procesos electroquímicos en la química. En el contexto de la ecuación de Nernst y la termodinámica de las reacciones redox, la energía libre de Gibbs (G) juega un papel crucial al proporcionar una medida de la disponibilidad de energía en un sistema químico. Al analizar la relación entre el potencial de reducción estándar (E°) y la energía libre de Gibbs

estándar (ΔG°), podemos entender cómo la espontaneidad de una reacción redox está determinada por la diferencia entre los potenciales de reducción de los reactivos y productos involucrados. Esta relación se basa en la ecuación de Nernst, que relaciona el potencial de electrodo con la concentración de las especies en equilibrio y la constante de equilibrio de la reacción. Por lo tanto, al comprender la relación entre las energías libres de Gibbs y los potenciales de reducción, podemos predecir y controlar los procesos electroquímicos en una variedad de aplicaciones, desde la producción de energía hasta la síntesis de compuestos químicos.

En el contexto de la DFT, la energía libre de Gibbs se puede calcular mediante la suma de la energía electrónica total (ε_0) y la corrección térmica a la energía libre de Gibbs (G_{corr}). Esta última se determina restando la corrección térmica a la entalpía (H_{corr}) al producto de la temperatura por la entropía total (S_{total}). A su vez, la corrección térmica a la entalpía se obtiene sumando la energía total (E_{total}) al producto de la constante de Boltzmann (k_B) por la temperatura (T). Por lo tanto, la relación matemática entre estas variables puede expresarse como:

$$G = \varepsilon_0 + G_{corr}$$

$$G_{corr} = H_{corr} - TS_{total}$$

$$H_{corr} = E_{total} + k_B T$$

Para calcular S_{total} , es necesario considerar las contribuciones individuales de translación, rotación, vibración y electrónica. De manera similar, E_{total} se calcula teniendo en cuenta las contribuciones de translación, rotación, vibración y electrónica. Por lo tanto, S_{total} y E_{total} se pueden expresar como:

$$S_{total} = S_{trans} + S_{rot} + S_{vib} + S_e$$

$$E_{total} = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + E_e$$

III. Hipótesis

En el contexto de las arquitecturas moleculares de polímeros conductores basados en PEDOT, se anticipa que las moléculas que se utilicen como Puentes Moleculares (PM) y las cadenas de PEDOT, que posean dominios carbono-carbono tipo π de menor extensión relativa presentarán una mayor resistividad eléctrica, y por el contrario, se espera que las moléculas con dominios tipo π más extensos exhiban características más conductoras. Esta hipótesis se fundamenta en la premisa de que las variaciones en la composición y la estructura química de los puentes afectarán directamente la organización y las propiedades físicas del conjunto. La comprensión racional de esta relación entre la estructura química de los PM y las propiedades eléctricas de las nanoestructuras resultantes es crucial para comprender y optimizar el diseño de dispositivos basados en estas arquitecturas moleculares, especialmente en aplicaciones que requieren precisión en las propiedades de conducción eléctrica.

IV. Objetivos

1. Objetivo general

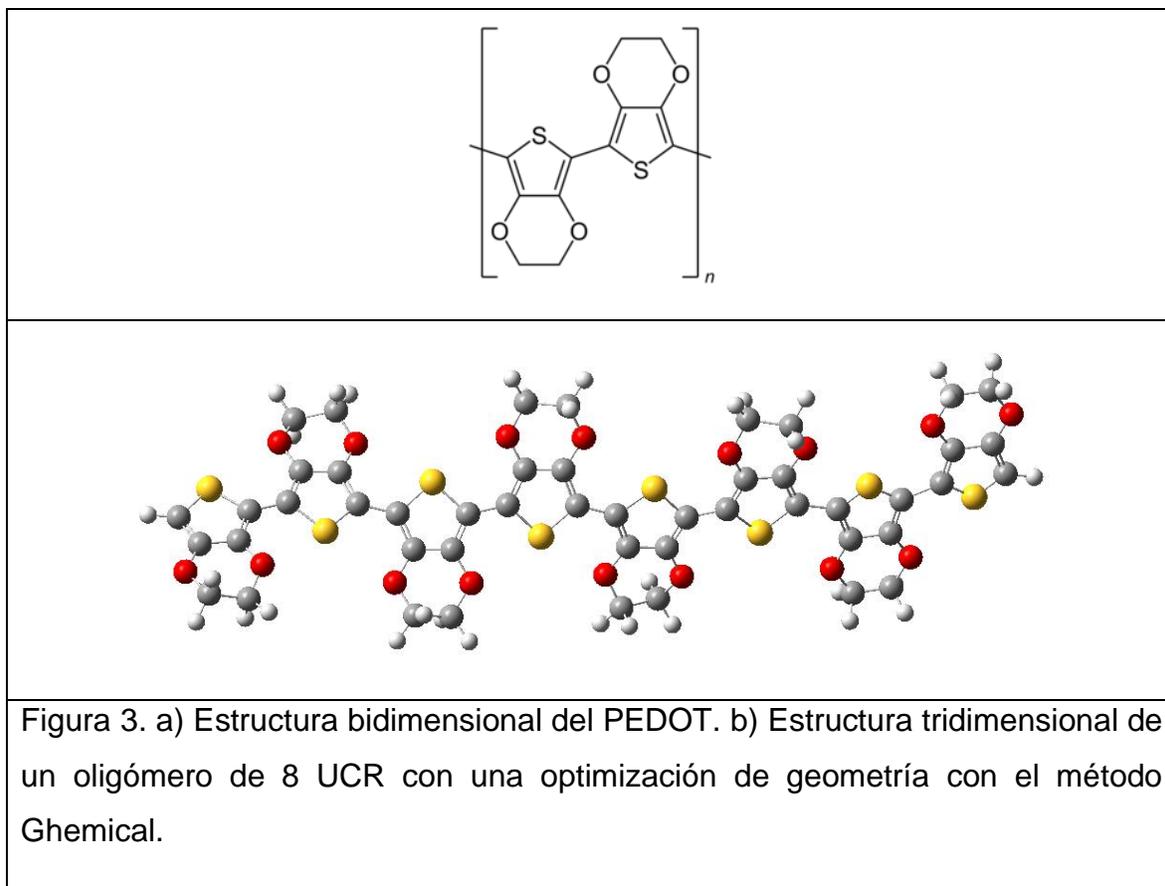
Analizar y detallar las propiedades estructurales y electrónicas del PEDOT en sus diferentes estados de oxidación, mediante el estudio de su conformación molecular, el efecto de puentes moleculares y grupos funcionales específicos, y la redistribución de la densidad electrónica. Estos estudios apoyarán el desarrollo de nuevos materiales basados en el PEDOT, diseñados con características electroquímicas avanzadas, para aplicaciones en electrónica y energía.

2. Objetivos particulares

- Investigar el mecanismo de transferencia electrónica intermolecular en oligómeros de PEDOT tras la oxidación.
- Estudiar la formación de bipolarones en cadenas de PEDOT en función de la transferencia electrónica intramolecular.
- Evaluar cómo los puentes moleculares unidos en posición terminal al PEDOT alteran la formación de polarones.
- Determinar cómo varía el potencial de reducción de los oligómeros de PEDOT en función del puente molecular.

V. Metodología

1. Diseño de estructuras preliminares de oligómeros de PEDOT



Las estructuras bidimensionales del PEDOT desde 2 a 10 unidades constitucionales repetitivas (UCR) (Figura 4.a) fueron diseñadas utilizando el software ACD/Chemsketch [29]. Adicionalmente, cada estructura se guardó en un archivo independiente en formato mol. Para obtener una conformación tridimensional preliminar de cada estructura (Figura 4), las geometrías de las estructuras moleculares bidimensionales se optimizaron con el campo de fuerza Ghemical. Para la optimización se utilizó el software Avogadro [30]. Cada estructura fue revisada una a una para garantizar que la conformación de las estructuras de partida fueran las ideales para realizar los cálculos con DFT. Las estructuras obtenidas se guardaron en el mismo formato que el archivo de entrada.

Las estructuras bidimensionales del PEDOT desde 2 a 10 unidades constitucionales repetitivas (UCR) (Figura 4.a) fueron diseñadas utilizando el software

ACD/Chemsketch [52]. Adicionalmente, cada estructura se guardó en un archivo independiente en formato mol.

Para obtener una conformación tridimensional preliminar de cada estructura (Figura 4), las geometrías de las estructuras moleculares bidimensionales se optimizaron con el campo de fuerza Ghemical. Para la optimización se utilizó el software Avogadro [53]. Cada estructura fue revisada una a una para garantizar que la conformación de las estructuras de partida fueran las ideales para realizar los cálculos con DFT. Las estructuras obtenidas se guardaron en el mismo formato que el archivo de entrada.

2. Optimización de geometría de oligómeros de PEDOT

Una vez obtenida y revisada la conformación tridimensional preliminar, se utilizaron el software GaussView para visualización y edición tridimensional de moléculas, y Gaussian16 [31] para la realización de los cálculos por DFT. Adicionalmente se utilizó un editor de archivos de texto especializado compatible con una amplia variedad de lenguajes de programación (Sublime Text) para interactuar directamente con los códigos tanto de archivos de entrada como de salida.

Los cálculos de optimización de geometría fueron realizados dentro del marco de la DFT utilizando el funcional ω B97X-D y el conjunto de base 6-311G(d,p) como nivel de teoría para cada estructura orgánica propuesta. Cada una de las geometrías representativas de oligómeros de 2 a 10 unidades de PEDOT fueron obtenidas para el estado neutro ($q=0$), el estado oxidado +1 ($q=1$) y el estado oxidado +2 ($q=2$). Para los estados $q=0$ y $q=2$ se utilizó la multiplicidad de singlete considerando cada estructura como un sistema restringido de capa cerrada, mientras que para el estado oxidado $q=1$ se utilizó la multiplicidad de doblete considerando un sistema no restringido de capa abierta. Para cada cálculo realizado utilizó un total de 16 núcleos (procesadores) y 8 GB de memoria RAM.

3. Tiempos de cómputo por optimización

Los tiempos de cómputo se extrajeron de los resultados obtenidos por la optimización. Para ello se consideró la duración de tiempo real indicada en los

archivos de salida tras realizar los cálculos. Una vez extraídos los datos, se organizaron en forma gráfica para observar el incremento en el costo computacional al aumentar las UCR.

4. Cálculos vibracionales de oligómeros de PEDOT

A partir de las estructuras de PEDOT optimizadas, se realizaron cálculos vibracionales utilizando el mismo nivel de teoría empleado en la optimización para cada una de las 27 estructuras (2-10 UCR de PEDOT para estados de oxidación $q=0$, $q=1$ y $q=2$). Posteriormente se graficaron los datos de espectros vibracionales del infrarrojo para analizar la variación de los modos vibracionales al aumentar el número de UER y la diferencia entre estados de oxidación. También se obtuvieron los parámetros termodinámicos de cada una de las estructuras para cada estado.

5. Orbitales moleculares (HOMO y LUMO) de oligómeros de PEDOT

Las representaciones gráficas de los orbitales HOMO (Orbital Ocupado de Mayor Energía: “Highest Occupied Molecular Orbital”) y LUMO (Orbital Desocupado de Menor Energía: “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”) fueron obtenidas mediante el comando *cubegen* implementado en el software Gaussian16. Los orbitales fueron calculados con una alta precisión de malla utilizando el valor predeterminado en Gaussian16 correspondiente a 80^3 puntos/Bohr.

6. Obtención de índices de enlace de Wiberg y cargas atómicas naturales de cadena conjugada en oligómeros de PEDOT

Sabiendo que el PEDOT presenta una conformación conjugada en su cadena estructural central, se calcularon los índices de enlace Wiberg entre átomos de carbono presentes a lo largo de dicha estructura. Para obtener los índices de enlace de Wiberg, se realizó un análisis de población mediante el método de análisis de Orden de Enlace Natural (NBO por sus siglas en inglés: “Natural Bond Orbital analysis”) versión 3.1 [32]. Tanto las condiciones a la frontera como el nivel de teoría fueron las mismas empleadas en la optimización de cada estructura. A partir de los archivos obtenidos, se elaboró un código en código Python con ayuda de Python IDLE 3.10.2. El código consistió en extraer la matriz de índices de Wiberg total y a

partir de una lista de átomos selectos previamente elaborada, extraer los datos de índices de enlace entre átomos de únicamente la cadena conjugada principal. Los datos fueron exportados en un archivo de texto y graficados para analizar el cambio en la estructura conjugada.

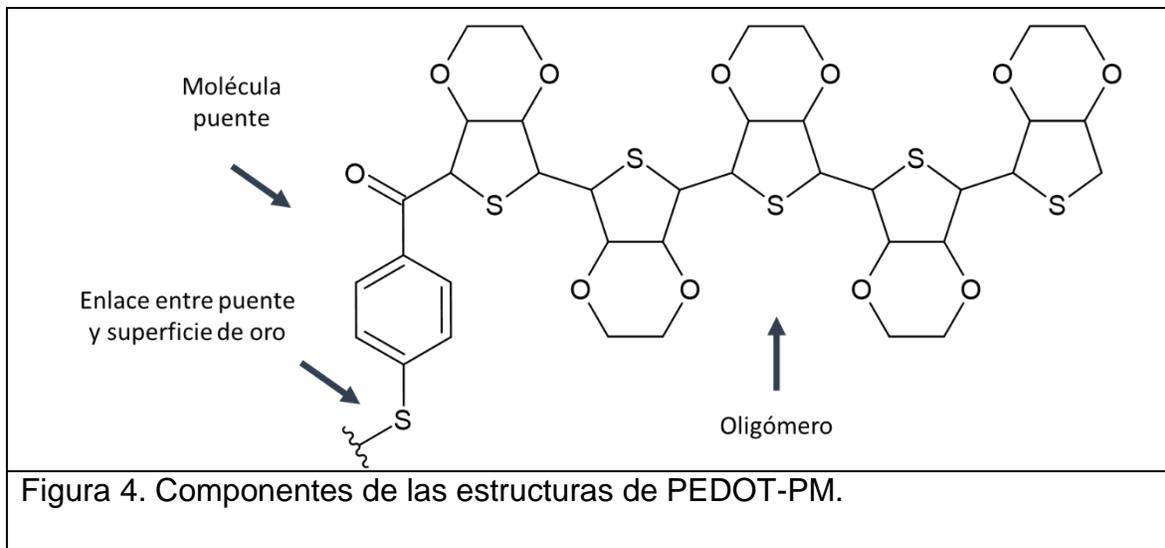
Utilizando la misma información obtenida a partir del análisis de población previamente realizado, se desarrolló un nuevo código nuevamente en Python para extraer la matriz de datos de cargas naturales atómicas para determinar el cambio de carga en cada átomo de cada estructura al cambiar el estado de oxidación de la molécula. Esta comparación se realizó mediante una diferencia entre los valores de carga para cada átomo con el valor del mismo átomo en la molécula con diferente estado de oxidación. Para ello se aseguró que el número de identificación asignado a cada átomo fuera el mismo en cada caso. Los datos fueron graficados como una representación bidimensional utilizando la distribución espacial de los átomos en una estructura de Lewis. Cada dato fue representado con círculos indicando la magnitud del cambio de carga (tamaño del círculo) y si se trató de un incremento o decremento (color del círculo).

7. Diseño bidimensional, optimización y cálculos de estructuras de PEDOT con puente molecular.

Una vez realizados los estudios de estructuras de PEDOT puro se diseñaron estructuras de PEDOT unidas a una estructura molecular (PEDOT-PM) a la cual nos estaremos refiriendo con el nombre de puente molecular. Cada diseño de las diferentes estructuras de PEDOT-PM fue propuesto tomando en cuenta las moléculas empleadas para la inmovilización de elementos de reconocimiento sobre superficies de electrodos en sensores electroquímicos y tomando en cuenta mecanismos de reacción reportados previamente en la literatura científica.

A partir de los resultados obtenidos para el PEDOT, se tomó un oligómero representativo de las cadenas de PEDOT cuyos resultados respecto a estructuras del mismo tipo pero de mayor peso molecular tuvieran una variación despreciable. Es por ello que los cálculos para estructuras con PM se realizaron tomando estructuras de ocho UCR de PEDOT. Una vez que fueron propuestas las estructuras

de PEDOT-PM, se continuó con la misma metodología y se utilizaron los mismos recursos que los empleados en los cálculos de estructuras de PEDOT (desde la sección 2 a la sección 7 de este capítulo).



VI. Resultados y discusiones

1. Optimización de geometrías de PEDOT

a) Geometrías

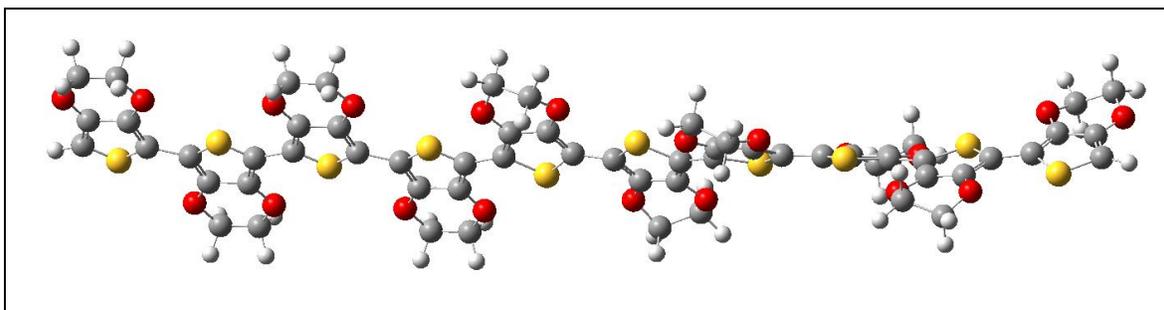
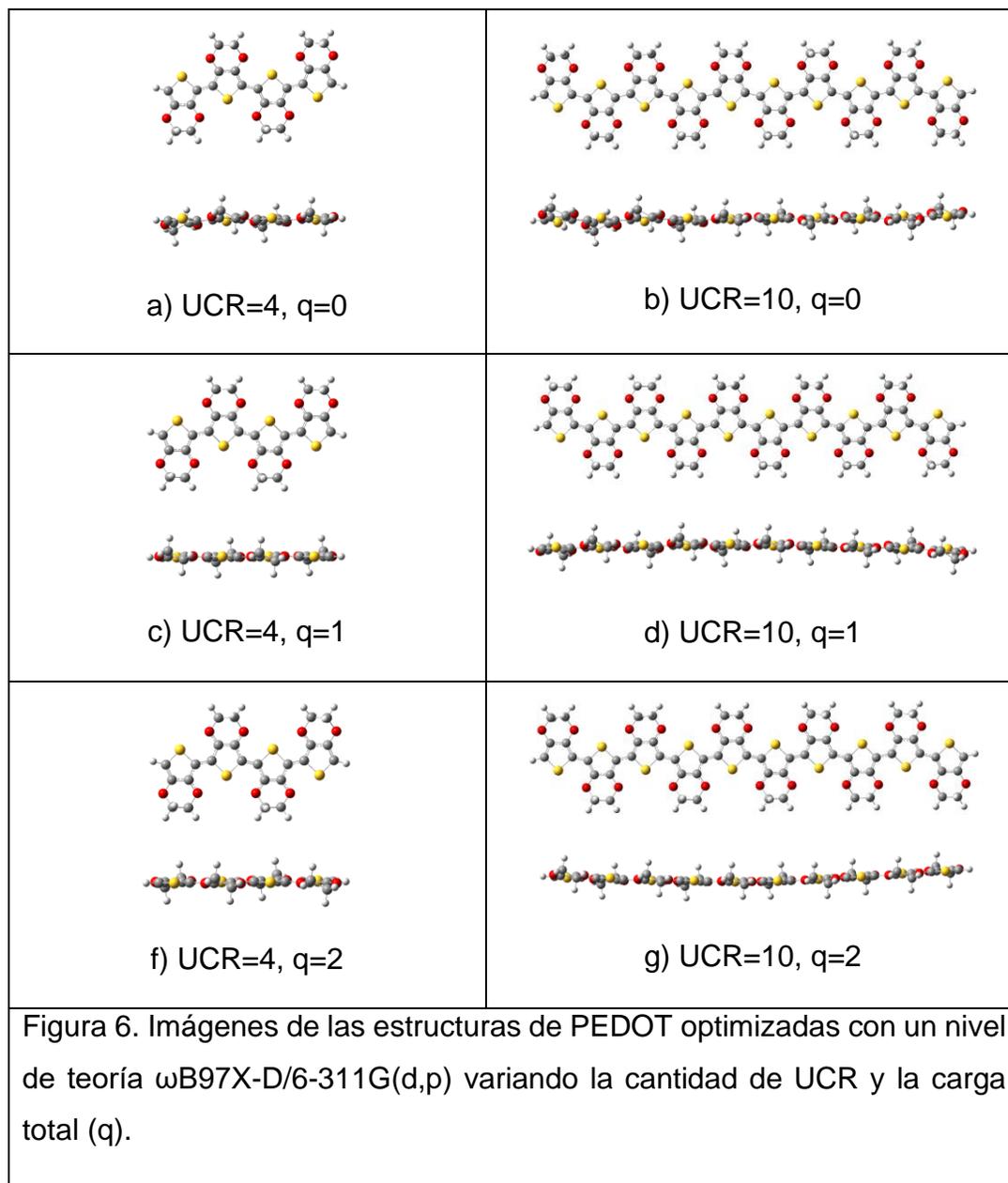


Figura 5. Estructura preoptimizada con el método Ghemical de estructuras de PEDOT de 10 UCR.

Como se menciona en la sección de metodología de este trabajo (Sección XI.2), se utilizó el método Ghemical de Avogadro para obtener una estructura preliminar de las estructuras de PEDOT, bajo los criterios mencionados ahí mismo. Como estructura preliminar obtenida por este método de principios de mecánica molecular, se obtiene una estructura tridimensional con una conformación no planar, como se aprecia en la figura 5. La imagen se obtuvo como resultado del cálculo con el método Ghemical partiendo de una estructura bidimensional obtenida de la representación esquemática de un diagrama de Lewis de la estructura. Con esto se puede asegurar que la conformación final de la estructura obtenida mediante cálculos DFT en Gaussian, no se vea influenciada por la estructura de entrada.

Los cálculos mediante la DFT se llevaron a cabo usando el nivel de teoría ω B97X-D/6-311G(d,p) con la ayuda del software Gaussian 16. Al referirnos a la figura 6, es evidente que la molécula adopta una conformación plana, un aspecto que puede apreciarse claramente tanto en perspectivas frontales como superiores. Esta particular estructura se comprende mejor al considerar los principios fundamentales de la teoría del orbital molecular y cómo esta influencia la configuración geométrica de las moléculas.



En relación con los resultados mostrados en la figura 6, la utilización de distintos estados de carga en el PEDOT, específicamente cargas 0, 1 y 2, tiene un papel fundamental en la comprensión de cómo varían las propiedades de transferencia electrónica y la formación de polarones y bipolarones bajo diferentes niveles de oxidación. Cada estado de carga simula condiciones de oxidación que afectan directamente la conductividad del PEDOT y su interacción con puentes moleculares. Se incluyen los estados oxidados $q=0$, $1=+1$ y $q=+2$ porque serán esenciales para explicar la formación de los bipolarones a lo largo de la estructura del PEDOT en

aplicaciones reales, especialmente los bipolarones en el estado de carga +2, que se ha demostrado que son más estables y contribuyen significativamente a dicha conductividad. La capacidad del PEDOT para conducir electricidad en su forma oxidada se evalúa mejor a través de estos diferentes estados, proporcionando información crucial sobre el potencial de electrodo y las dinámicas electrónicas intermoleculares en aplicaciones prácticas.

El hecho de que la molécula posea una cadena principal conjugada nos brinda pistas sobre su conformación. La deslocalización de electrones π sugiere que la molécula se estabiliza encontrando un mínimo de energía. Esta estabilidad se atribuye, en gran parte, a la resistencia que los enlaces C-C, formados entre orbitales π no hibridados (como se ilustra en enlaces dobles y triples en las estructuras de Lewis), tienen ante variaciones en el ángulo diedro cuando se utiliza dicho enlace como referencia. Una explicación más profunda y detallada sobre esta particularidad se encuentra desarrollada en secciones subsecuentes del presente trabajo.

Los hallazgos de nuestro estudio son congruentes con datos publicados previamente, abarcando tanto investigaciones teóricas como experimentales. En todas las estructuras examinadas, sin importar la carga o el número de UCR, observamos una tendencia consistente hacia la conformación planar.

La disposición plana del PEDOT no es un detalle menor, especialmente cuando consideramos sus aplicaciones en dispositivos electrónicos. Esta característica puede tener un impacto significativo en la conductividad eléctrica y la eficacia general de estos aparatos. Por ello, es esencial que los cálculos de optimización geométrica coincidan con hallazgos anteriores. La alineación de nuestros resultados con la literatura previa no solo refuerza la validez de los cálculos DFT realizados, sino que también facilita la comparación y comprensión de las propiedades estructurales y electrónicas del PEDOT en un contexto más amplio.

b) Energías mínimas

A partir de la optimización de geometría, elaboramos un detallado gráfico de energías de banda prohibida para el PEDOT, utilizando el método DFT con el

funcional ω B97X-D. Curiosamente, a medida que aumentamos el número de unidades repetitivas del polímero, los resultados mostraron un comportamiento asintótico. Este patrón no sólo concuerda con estudios previos presentes en la literatura, fortaleciendo así la precisión de nuestros hallazgos, sino que también brinda información valiosa para el diseño de futuras investigaciones. La tendencia asintótica observada indicó que, después de cierto número de unidades repetitivas, el cambio en la energía de con prohibida comenzaba a estabilizarse, volviéndose menos relevante. Esto nos condujo a seleccionar una estructura de PEDOT que, si bien posee un alto número de unidades, no es tan extensa como para que las variaciones en la energía sean despreciables. Esta estructura representativa se posiciona como un excelente punto de partida para futuras investigaciones en nuestro modelo, garantizando confiabilidad y precisión en los análisis subsiguientes.

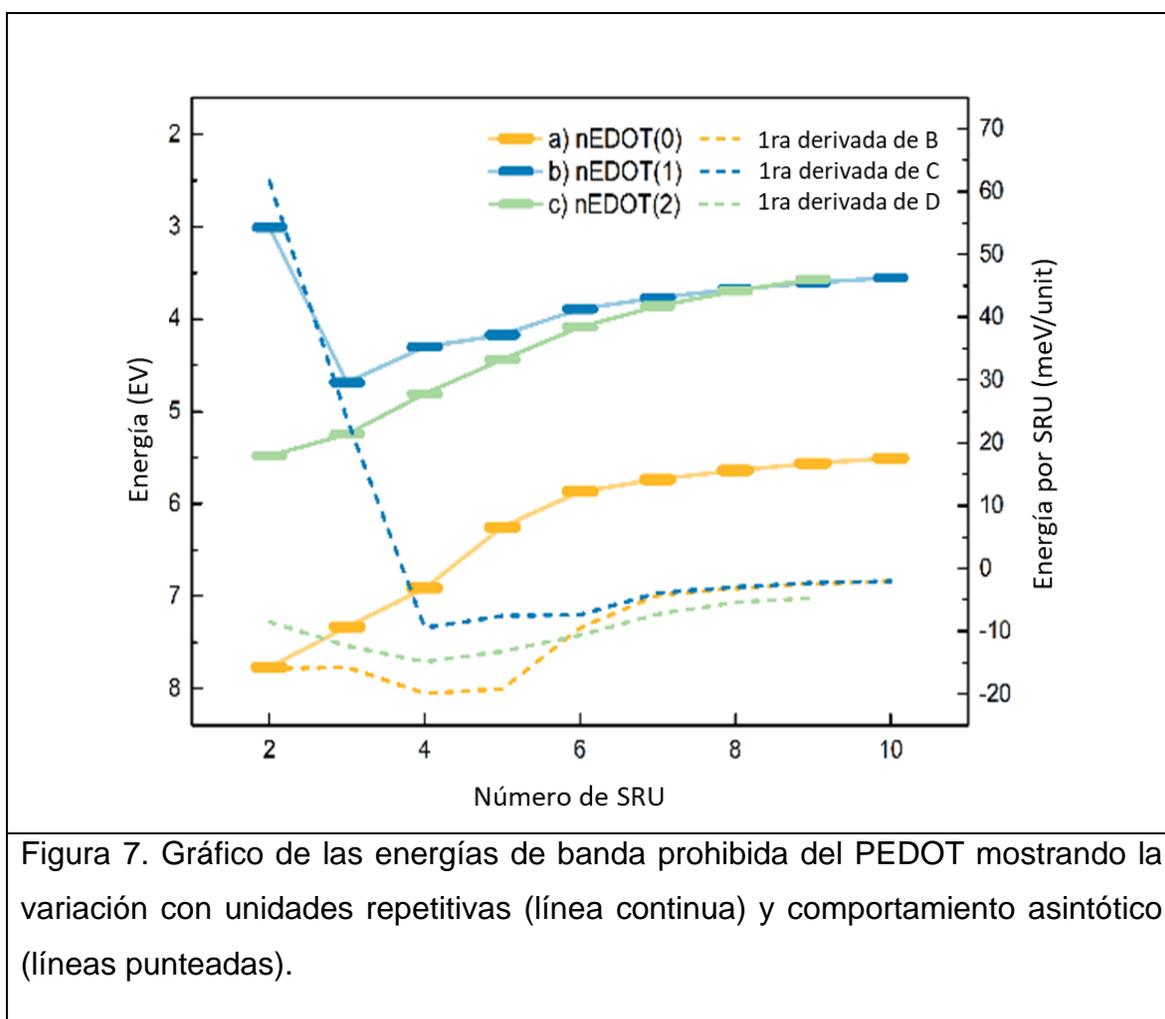
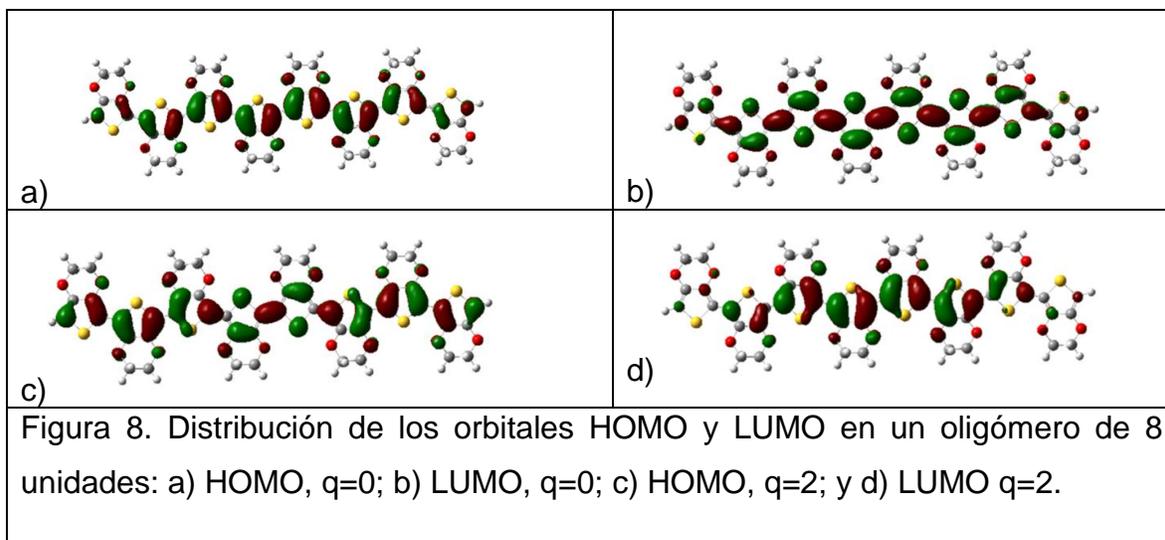


Figura 7. Gráfico de las energías de banda prohibida del PEDOT mostrando la variación con unidades repetitivas (línea continua) y comportamiento asintótico (líneas punteadas).

2. Orbitales HOMO y LUMO y band gap

Los orbitales HOMO y LUMO (Figura 8) presentan una distribución homogénea a lo largo del oligómero, lo cual coincide con datos previamente reportados en la literatura sobre orbitales moleculares de este polímero. Estos hallazgos refuerzan la validez de nuestro estudio y sugieren una correcta evaluación de estructuras ya conocidas. El electrón de la banda de valencia parece deslocalizarse principalmente a lo largo de la cadena conjugada de la estructura.

La concordancia de nuestros resultados con investigaciones anteriores proporciona una base sólida para futuras comparaciones. Al entender mejor la deslocalización del electrón en la cadena conjugada, podemos prever propiedades y comportamientos específicos del polímero, lo que podría abrir puertas a aplicaciones innovadoras o mejoras en las ya existentes.



3. Bandas de energía de orbitales moleculares de oligómeros de PEDOT

El estudio de orbitales moleculares del PEDOT se representó mediante un diagrama de bandas de energía para oligómeros de 2 a 10 SRU, como se muestra en la figura 9. Las subfiguras 9.a) y 9.b) presentan los diagramas de bandas derivados de cálculos de optimización de geometría para cargas $q=1$ y $q=2$, respectivamente, ambas con multiplicidad uno. A partir de 3 SRU, el nivel de energía del LUMO se sitúa por debajo de los 0 eV, sugiriendo un comportamiento conductor en niveles

bajos de energía. La diferencia entre HOMO y LUMO está reflejada en el diagrama de banda prohibida de la figura 9.

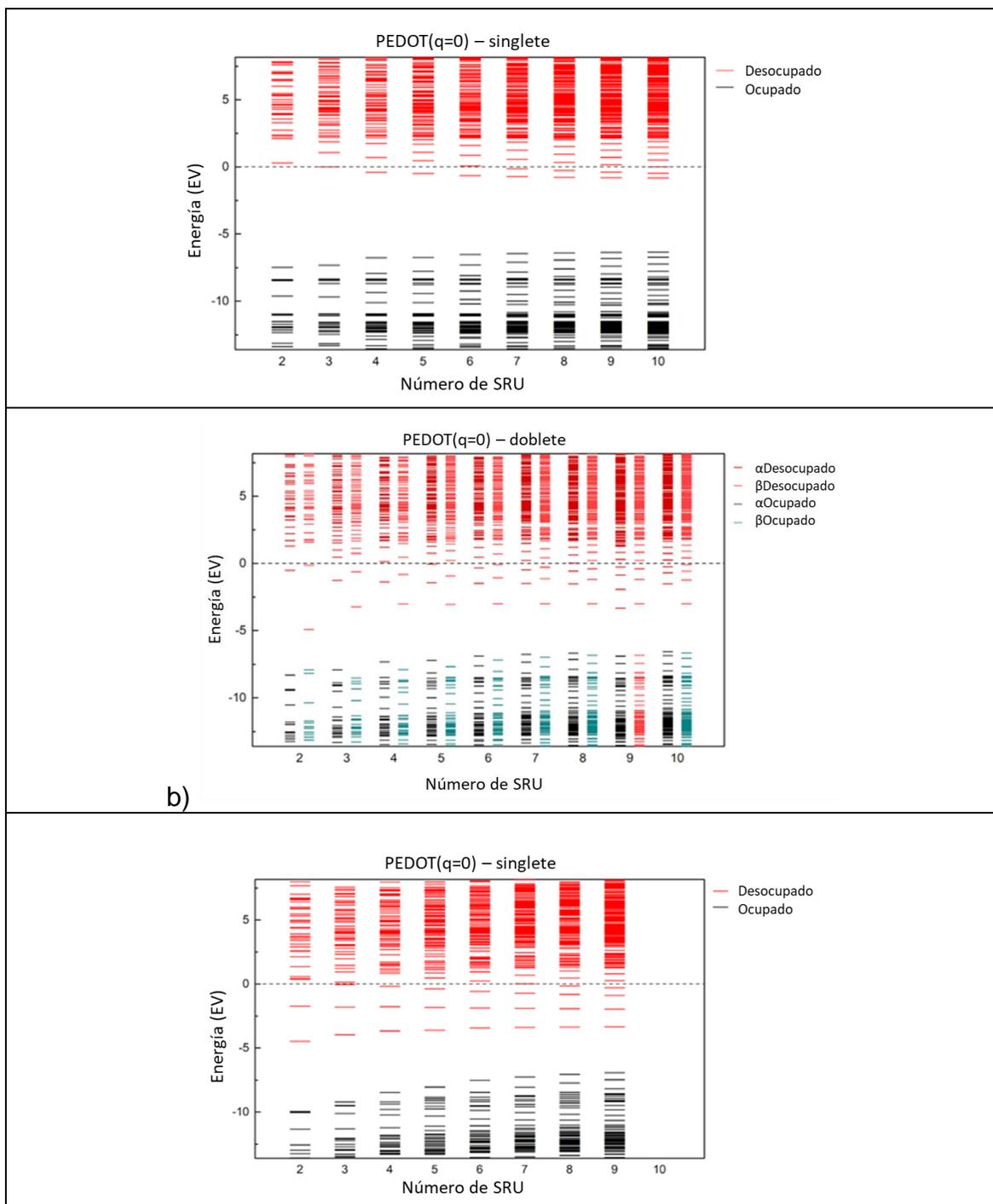


Figura 9. Diagramas de bandas de energías de oligómeros de PEDOT de 2 a 10 SRU: a) $q=0$ con multiplicidad 1, b) $q=1$ con multiplicidad 2 y c) $q=2$ con multiplicidad 1.

Para profundizar en los resultados de la figura 9, es esencial discutir cómo la presencia de una banda de conducción influencia las propiedades electrónicas del PEDOT. El descenso del LUMO por debajo de los 0 eV, sugiere una mayor facilidad para la transferencia de electrones, lo cual es crucial para las aplicaciones de conducción. Este comportamiento es más notable en los oligómeros más largos, donde la disminución de la banda prohibida entre el HOMO y el LUMO aumenta la probabilidad de transiciones electrónicas, facilitando así una mayor conductividad. Además, se observa que la estabilidad electrónica y la conductividad del PEDOT mejoran con el aumento del número de unidades de repetición (SRU), lo que subraya la importancia de la longitud de la cadena en las propiedades de conducción del material. Estos hallazgos son consistentes con teorías previas sobre polímeros conductores, donde la longitud de cadena juega un papel crucial en la definición de las propiedades electrónicas y ópticas del material.

4. Índices enlace de Wiberg de cadena conjugada

En esta sección se describe el cambio de los índices de enlace de Wiberg a lo largo de la cadena conjugada del PEDOT. Para ello, se realizó un gráfico (Figura 10) que muestra los valores de estos índices en función del número del enlace en la cadena del polímero.

En la parte superior del gráfico se comparan los índices de Wiberg en el estado neutro (color rojo) con los índices de Wiberg en el estado oxidado $q=2$ (color negro). Como se puede observar, los índices de enlace se desfasan considerablemente en el estado oxidado en comparación con el estado neutro. Este comportamiento es consistente con lo reportado en la literatura, donde se ha encontrado que el estado oxidado del PEDOT presenta una mayor longitud de enlace en los enlaces C-C de unión entre las unidades repetitivas debido a la disminución en la densidad de carga y la disminución en la repulsión electrónica. En la parte inferior del gráfico se

muestra lo mismo que en la parte superior, pero los índices de enlace en el estado oxidado $q=1$ se representan en color negro. En este caso, los índices de enlace correspondientes a las uniones entre unidades repetitivas son menores que en el estado oxidado $q=2$, lo que indica una longitud de enlace menor en dichos enlaces para este estado de oxidación.

Es interesante notar que en ambas partes del gráfico se muestra un fondo de color verde y amarillo, que indica las zonas de mayor predominancia de la conformación tipo quinoide (amarillo) y tipo benzoide (verde). Como se puede observar, en la zona de mayor predominancia de la conformación tipo quinoide (amarillo) se encuentran los índices de enlace con mayor desfase entre gráficos, mientras que en la zona de mayor predominancia de la conformación tipo benzoide (verde) se encuentran los índices de menor desfase. Este comportamiento es consistente con la teoría de la estructura electrónica de polímeros conjugados, donde se ha demostrado que la formación de bipolarones ($q=2$) presenta una mayor predominancia en la conformación tipo quinoide, lo que se traduce en una mayor transferencia electrónica intermolecular. Por otro lado, la formación de polarones ($q=1$) presenta una mayor predominancia de conformación tipo benzoide, lo que se traduce en un mayor desfase en la alternancia de índices de Wiberg entre $q=1$ y $q=0$.

En la parte superior se muestra un esquema en forma de gráfica que indica la distribución de la localización del bipolarón en la conformación tipo quinoide. Utilizamos la información obtenida de los gráficos de índices de Wiberg, lo que nos permitió conocer la localización de un bipolarón a lo largo de la cadena conjugada del PEDOT. Observamos que la distribución en la parte superior de la gráfica indica una mayor probabilidad de encontrar una conformación tipo quinoide a lo largo de la cadena conjugada, lo que sugiere una mayor estabilización de la estructura en esta conformación.

La relación que existe entre las conformaciones quinoide y benzoide y los diferentes estados de oxidación muestra información sobre cómo el entorno electrónico local influye en la estructura global del polímero. Específicamente, la mayor predominancia de la conformación tipo quinoide en la formación de bipolarones

sugiere que esta conformación es más propicia para alojar cargas dobles, probablemente debido a su capacidad para dispersar la carga de manera más efectiva a lo largo de la cadena polimérica.

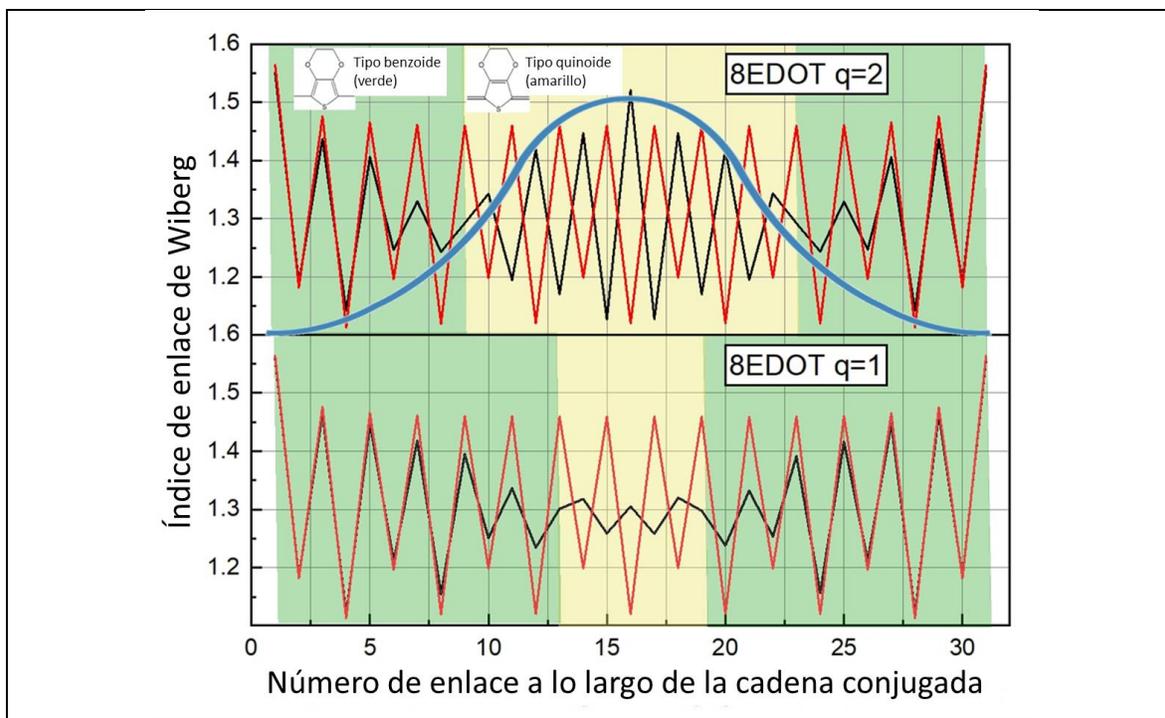


Figura 10. Gráfico que muestra la variación del índice de Wiberg en los enlaces carbono-carbono a lo largo de la cadena conjugada para $q=2$ y $q=1$ en comparación cada uno de ellos con los índices de la estructura con $q=0$.

La formación de polarones y su mayor predominancia en la conformación tipo benzoide indica una estructura ligeramente distinta, donde la carga es menos dispersa y, por lo tanto, la alternancia de los índices de Wiberg es más pronunciada. Estos hallazgos sobre la distribución de cargas y la estabilización de diferentes conformaciones son esenciales para comprender y predecir el comportamiento del PEDOT en diferentes estados y condiciones.

5. Diferencias de cargas naturales atómicas

Para los resultados mostrados en el diagrama de la imagen 10, se repitieron los cálculos con oligómeros del PEDOT variando la cantidad de unidades repetitivas. Se consideraron todos los oligómeros con longitudes que abarcan desde 2 hasta 10

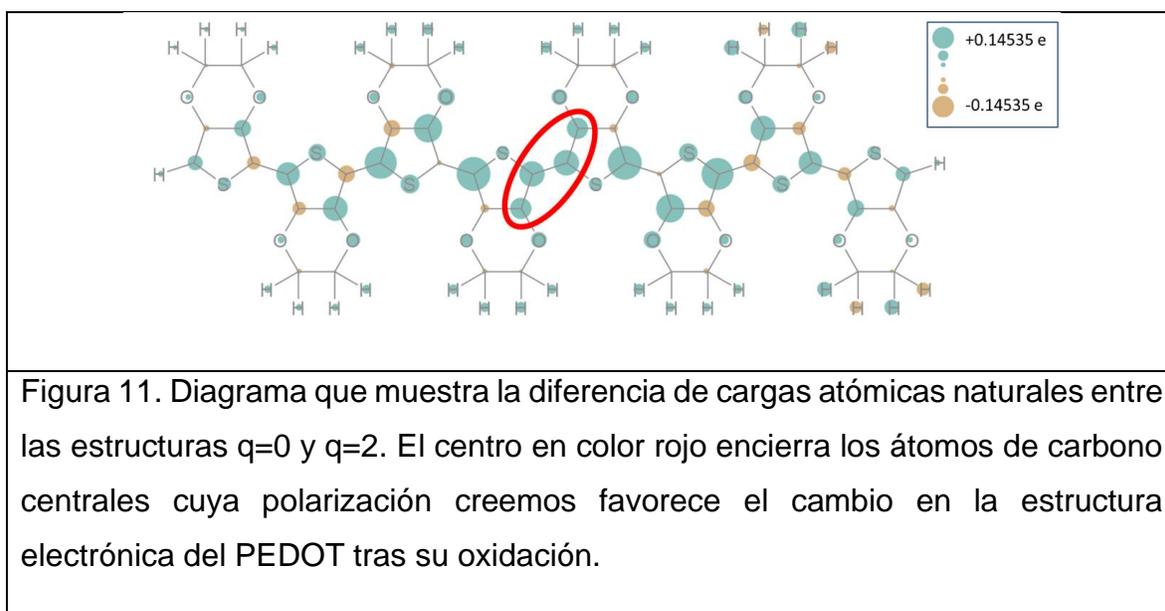
unidades repetitivas. A lo largo de este rango, se observó una coherencia en los resultados obtenidos, respaldando así la robustez de nuestros cálculos. Estos datos refuerzan la validez del mecanismo propuesto y subrayan la importancia de la formación de bipolarones en el PEDOT durante el proceso de oxidación, tal como se muestra en la imagen 11 de la siguiente sección.

En el análisis de las cargas naturales atómicas de un oligómero, observamos significativas redistribuciones de cargas atómicas al modificar su estado de carga de $q=0$ a $q=2$. Estos resultados nos han permitido identificar una región específica en el segmento central del polímero que presenta una acusada polarización de carga entre sus átomos. Los cambios en la densidad electrónica se visualizan mediante dos colores: el verde denota una pérdida de densidad electrónica (es decir, un incremento en la carga), mientras que el café señala un incremento en dicha densidad (lo que equivale a un decremento en la carga). En el diagrama, el tamaño de los círculos refleja la magnitud del cambio, siendo el tamaño más grande una referencia equivalente a 0.14535 unidades de carga e por átomo.

Nuestros hallazgos indican que, al someter el PEDOT a un proceso de oxidación, la redistribución de carga se lleva a cabo principalmente en la cadena conjugada del material conductor. Teóricamente, la oxidación de una molécula llevaría a un incremento predominante de carga positiva. Nuestro análisis sugiere que la redistribución no es uniforme en toda la molécula. Específicamente, los cuatro átomos de carbono situados en el núcleo de la molécula, destacados en la figura 11 con un óvalo rojo, reflejan una intensa polarización en esa área.

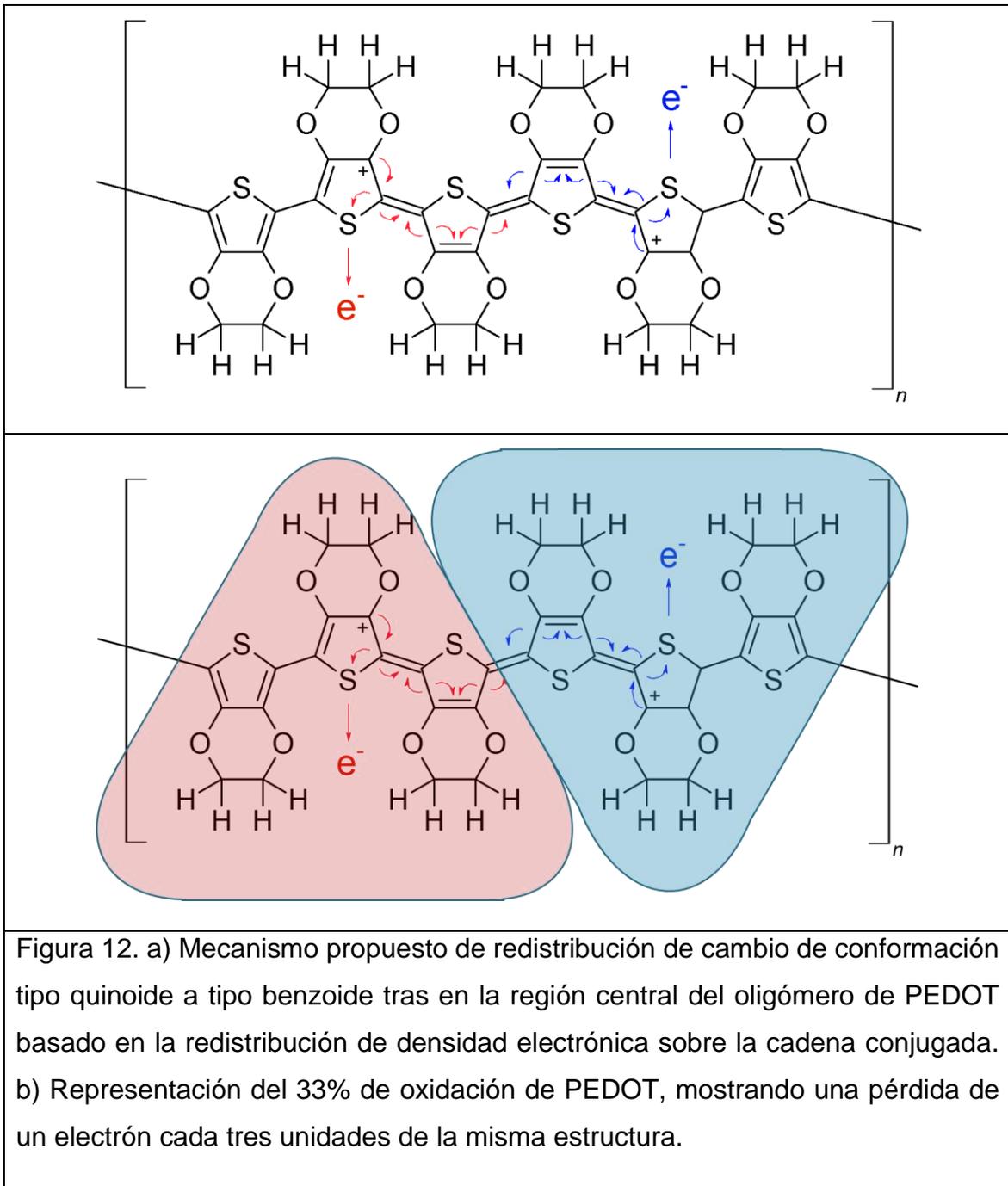
El aumento de la carga positiva en este segmento central desencadena un reajuste conformacional. Este cambio conformacional induce una atracción potencial incrementada hacia la densidad electrónica de átomos circundantes, potenciando la formación de enlaces tipo π . Este proceso, a su vez, desequilibra la distribución de carga en los enlaces próximos de la cadena conjugada. Como resultado directo de este desbalance, se identificó un cambio conformacional de estructura quinoide a estructura benzoide en regiones específicas del polímero conductor.

Estos descubrimientos ofrecen una perspectiva detallada sobre la influencia de la oxidación en la conformación y distribución de carga en oligómeros, y resaltan la importancia de considerar estas dinámicas al diseñar y optimizar aplicaciones basadas en estos materiales conductores.



6. Mecanismo propuesto

En la figura 12, se ilustra un mecanismo propuesto para la formación de bipolarones en la estructura del PEDOT utilizando un agente dopante aniónico. Al oxidarse el PEDOT, este genera cationes que atraen a los aniones del PSS (grupos sulfonato) para neutralizar la carga, estabilizando así la estructura y conservando al PEDOT en su forma conductora. Esta oxidación facilita la formación de un radical estable, provocando un desbalance de carga en los grupos tiofenos y alterando la carga en la cadena conjugada del polímero. Experimentalmente, se ha demostrado que estos radicales desencadenan la aparición de polarones y bipolarones, con estos últimos siendo más estables. Las observaciones en la imagen indican que el desequilibrio de carga conduce a una redistribución en la densidad de carga del polímero. Esta reconfiguración altera la alternancia de enlaces tipo π en la cadena conjugada, promoviendo la formación y estabilidad de bipolarones en el material.

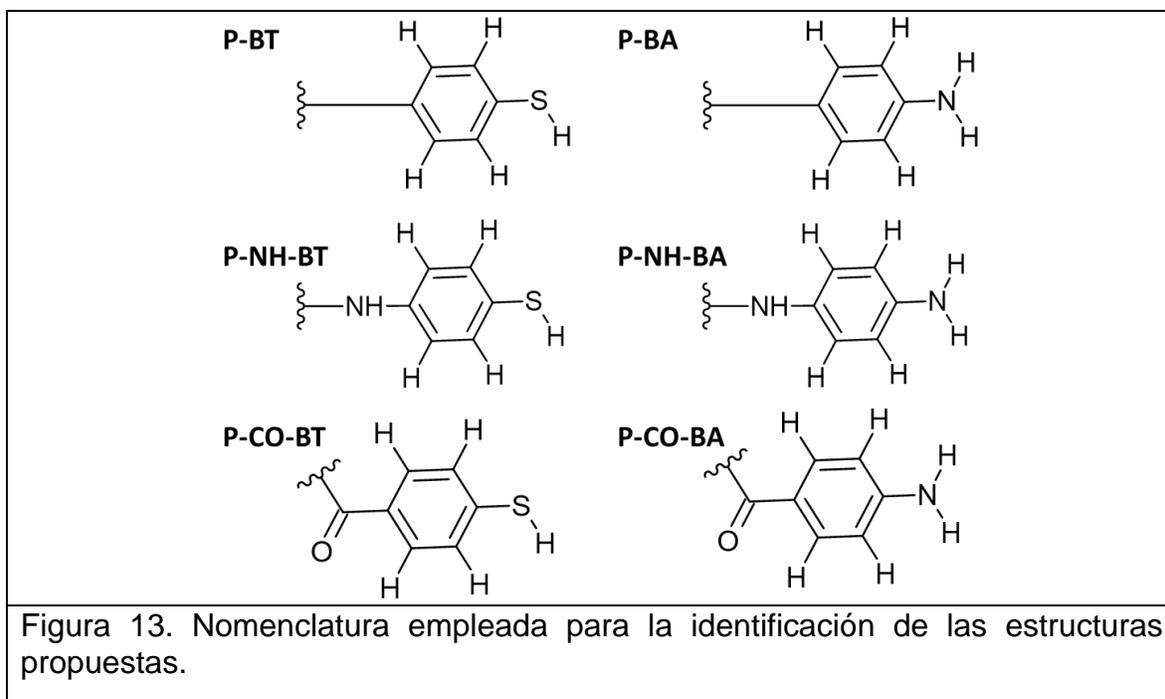


En la figura 12.a) se ilustra la redistribución de carga en la región central del oligómero, que sería consistente con la alteración conformacional de la cadena conjugada. La figura 12.b) presenta, mediante dos colores, cómo este mecanismo coincide con informes literarios que indican que el PEDOT se oxida en un 33% en su estado conductivo oxidado más estable. Este diagrama evidencia que hay espacio suficiente para una oxidación a un ritmo de un electrón perdido por cada

tres unidades. Este proceso refleja una reorganización en la densidad de carga a lo largo del polímero, concordando con hallazgos experimentales documentados en estudios previos.

7. Geometrías moleculares de PEDOT-PM

En las siguientes imágenes podemos observar un comportamiento igualmente planar, en relación a las estructuras calculadas con DFT sin el puente molecular. A pesar de que se ha añadido un nuevo grupo al final de la molécula, la estructura planar se mantiene a lo largo del oligómero de PEDOT. Sin embargo, el ángulo diedro formado entre el plano del último oligómero de PEDOT y el grupo aromático del puente molecular varía en cada caso de la siguiente manera: \angle PEDOT-BA=30.34°, \angle PEDOT-CO-BA=46.69°, \angle PEDOT-NH-BA=68.58°, \angle PEDOT-BT=26.37, \angle PEDOT-CO-BT=101.06° y \angle PEDOT-NH-BT=57.62° (Figura 13).

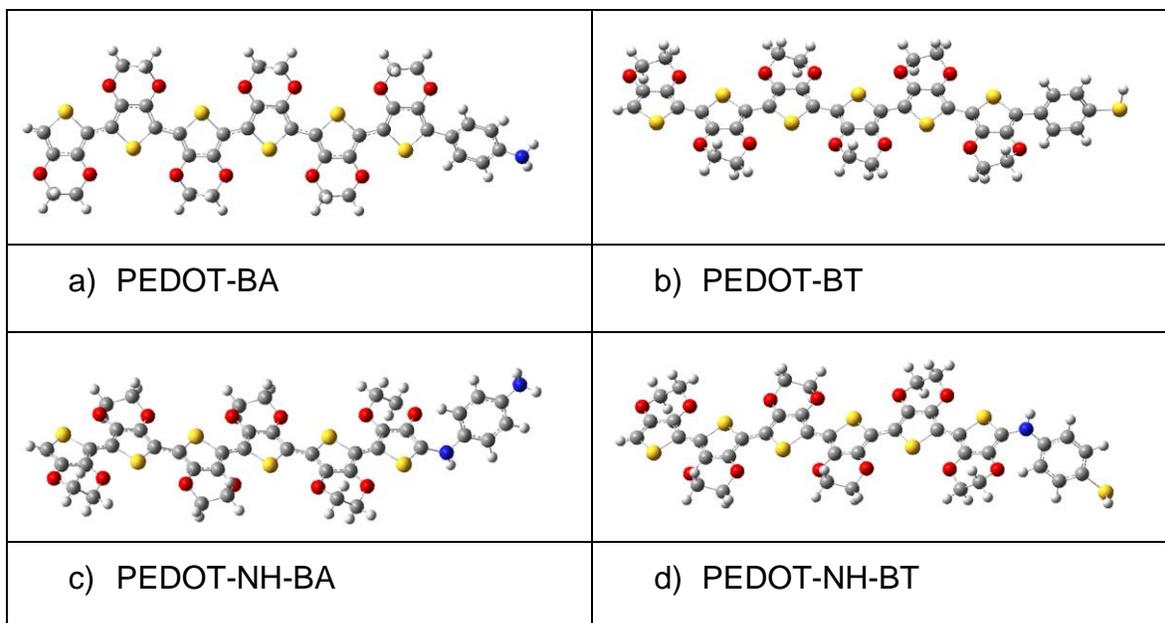


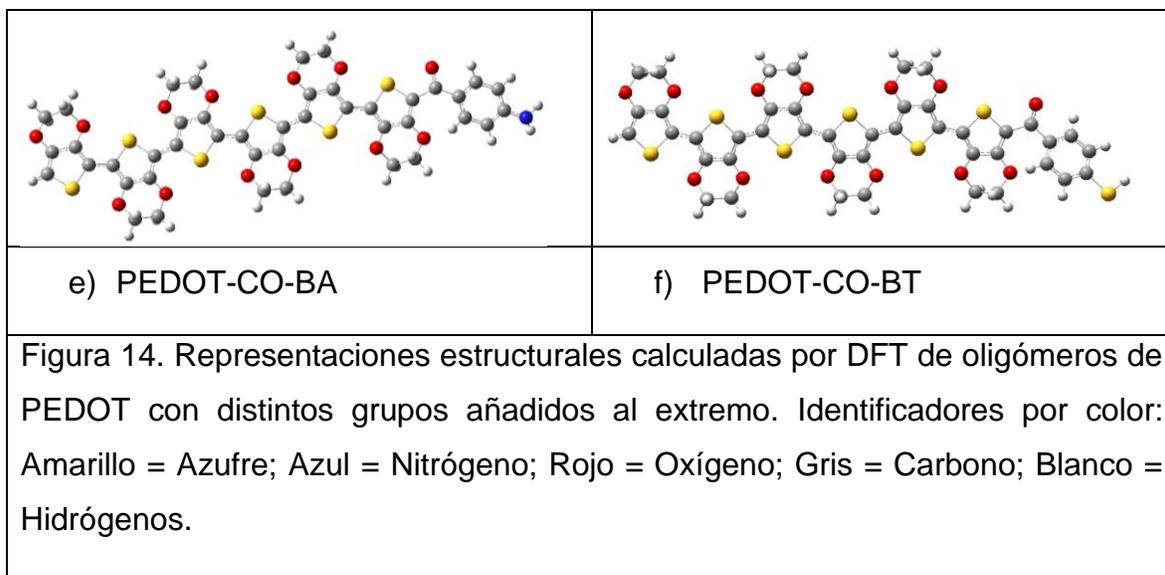
El cambio en los ángulos diedros que se observa al agregar diferentes puentes moleculares indica que aunque la estructura planar global se mantiene, la orientación relativa del grupo añadido sí se ve afectada por la naturaleza del puente molecular. Específicamente, el ángulo diedro formado entre el plano del último oligómero de PEDOT y el grupo aromático del puente molecular muestra

variaciones significativas. Estos cambios en los ángulos podrían tener implicaciones importantes para la transferencia de carga, la conductividad y otras propiedades electrónicas del sistema.

Por ejemplo, los ángulos más pequeños (\angle PEDOT-BA y \angle PEDOT-BT) sugieren una alineación más planar entre el PEDOT y el puente aromático, lo que podría favorecer una transferencia de carga más eficiente debido a una superposición orbital más efectiva. Por otro lado, los ángulos más grandes, especialmente el notable \angle PEDOT-CO-BT de 101.06° , indican una desviación considerable de la planaridad, lo que podría reducir la eficiencia de transferencia de carga.

Es posible que la presencia de grupos diferentes como CO y NH influya en la orientación del grupo aromático debido a diferencias en la hibridación, polaridad, o interacciones intermoleculares. Estas variaciones en la geometría molecular pueden, a su vez, tener consecuencias en las propiedades electrónicas de transferencia de carga del PEDOT a nivel interfase entre el polímero y un sustrato metálico, como puede ser superficies de partículas metálicas.



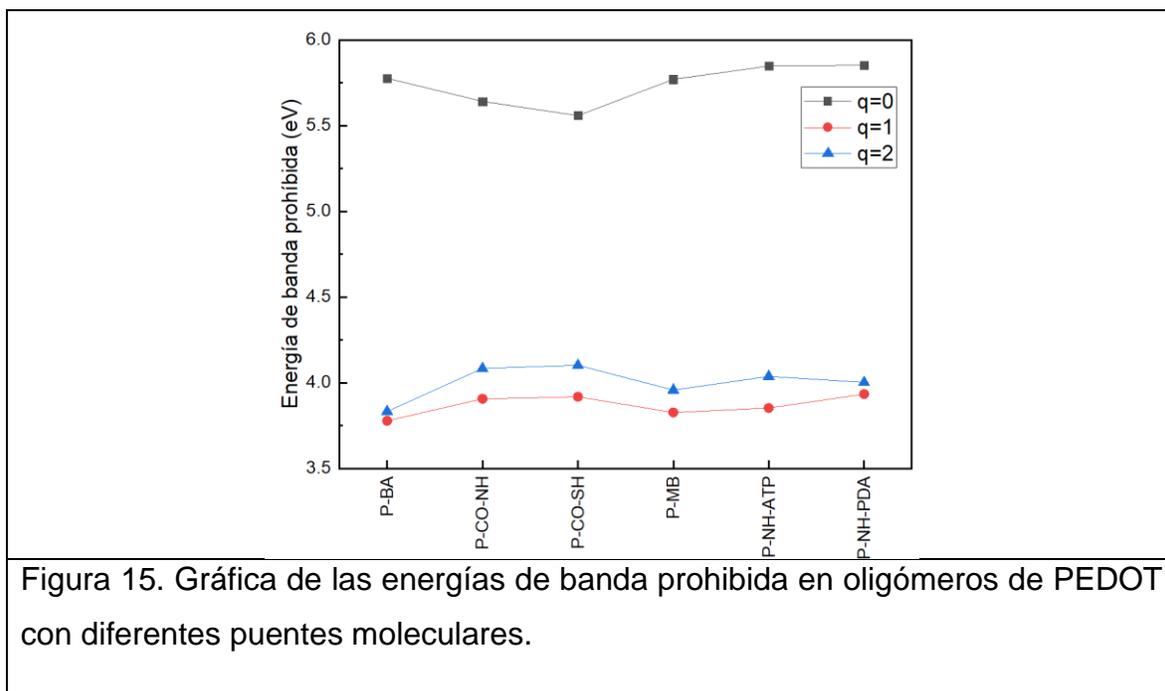


8. Energías de Band Gap de estructuras PEDOT-CO-BT

Los resultados obtenidos de los oligómeros de PEDOT brindan perspectivas fundamentales sobre la influencia de los grupos funcionales intermedios en la conductividad del material. La presencia o ausencia de grupos como carbonilo (-CO-) y amino (-NH-) tiene un impacto directo en las propiedades de conductividad, como lo demuestra la diferencia en las energías de banda prohibida. En la figura 14 podemos observar que la ausencia de estos grupos en PEDOT-BA y PEDOT-BT lleva a una menor energía de brecha, registrando 3.77 eV y 3.82 eV, respectivamente, en un estado oxidado con $q=+2$. En contraste, al incorporar estos grupos funcionales, la energía de la banda prohibida aumenta, alcanzando valores de hasta 4.11 eV.

Una menor energía de banda prohibida sugiere una mayor facilidad para que los electrones se muevan a través del material, facilitando así la conductividad. En términos prácticos, esto implica que el PEDOT-BA y el PEDOT-BT, al carecer de grupos carbonilo y amino intermedios, presentarían una transferencia de carga más efectiva, especialmente cuando se considera su interacción con sustratos metálicos. Los metales, típicamente caracterizados por su capacidad de conducir electricidad, dependen de una eficiente transferencia de carga al interactuar con polímeros como PEDOT. En aplicaciones tecnológicas, como la fabricación de dispositivos

electrónicos y sensores, esta transferencia de carga eficiente es crucial para maximizar el rendimiento y la eficiencia del dispositivo.



La adición de grupos funcionales intermedios, si bien podría aportar beneficios en otros aspectos o aplicaciones del material, en términos de conductividad y transferencia de carga, parece ser menos propicia. Es esencial considerar este equilibrio entre la introducción de funcionalidades y la conservación de propiedades deseables en el diseño de futuros materiales y aplicaciones.

9. Diferencia de cargas atómicas naturales para oligómeros de PEDOT con grupos terminales de Puente Molecular (PM)

En los oligómeros con puente molecular, al igual que en el PEDOT puro, se observa una redistribución de la densidad electrónica a lo largo de su estructura. En particular, los oligómeros sin grupos intermedios amino y carbonilo exhiben un patrón de redistribución de carga más pronunciado. Esto sugiere que la conexión directa al anillo de benceno del puente molecular ejerce una influencia significativa en esta redistribución. Sin embargo, según los gráficos de índices de Wiberg, esta variación no incide en la transición estructural de quinoide a benzoide tras la oxidación del polímero. Tal comportamiento podría repercutir en la reactividad, lo

cual ameritaría investigaciones futuras para comprender el impacto de modificar los grupos terminales del polímero en su reactividad. Adicionalmente, se destaca una redistribución de densidad de carga notablemente homogénea en la mayoría de las estructuras, con excepciones notables en PEDOT-BT y PEDOT-NH-BA. En este último, el segmento del puente molecular BA es donde se registra la mayor redistribución.

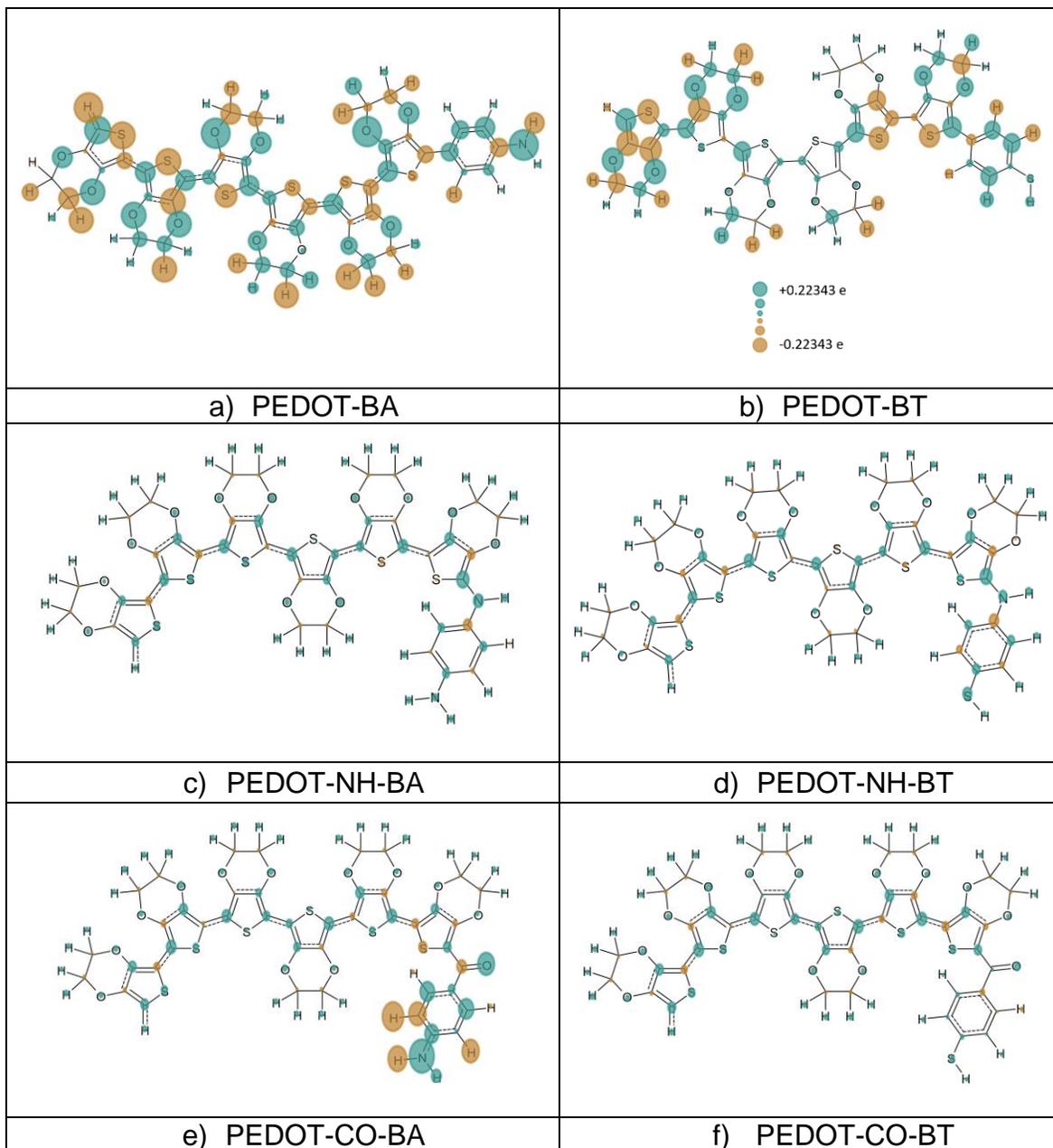


Figura 16. Representaciones estructurales calculadas por DFT de oligómeros de PEDOT con distintos grupos añadidos al extremo.

Es importante señalar que esta redistribución no se limita solo a la cadena conjugada, sino que abarca los átomos de todo el oligómero.

La uniformidad observada en la mayoría de las estructuras en cuanto a la redistribución de densidad de carga podría ser indicativa de una interacción estereoelectrónica estable y coherente a lo largo de los oligómeros. Esta homogeneidad puede ser atribuida a la naturaleza intrínseca de la cadena conjugada, promoviendo la delocalización efectiva de los electrones y, por ende, distribuyendo de manera uniforme la densidad electrónica.

Sin embargo, las variaciones notables en PEDOT-BT y PEDOT-NH-BA subrayan la importancia de considerar la naturaleza química y estructural de los puentes moleculares y cómo estos pueden introducir perturbaciones en la distribución electrónica. Específicamente en PEDOT-NH-BA, la prominente redistribución en el puente molecular BA podría estar relacionada con la naturaleza electrónica de los átomos y grupos funcionales presentes en dicho puente, lo que podría alterar las propiedades optoelectrónicas y reactivas de la estructura.

La observación de que la redistribución no se limita únicamente a la cadena conjugada subraya la importancia de considerar todo el entorno molecular al diseñar y sintetizar nuevos oligómeros con propiedades específicas. Esta totalidad en la redistribución electrónica puede tener implicaciones no solo en la reactividad química, sino también en la interacción con otros sistemas, como su comportamiento en interfaces o su respuesta frente a campos eléctricos.

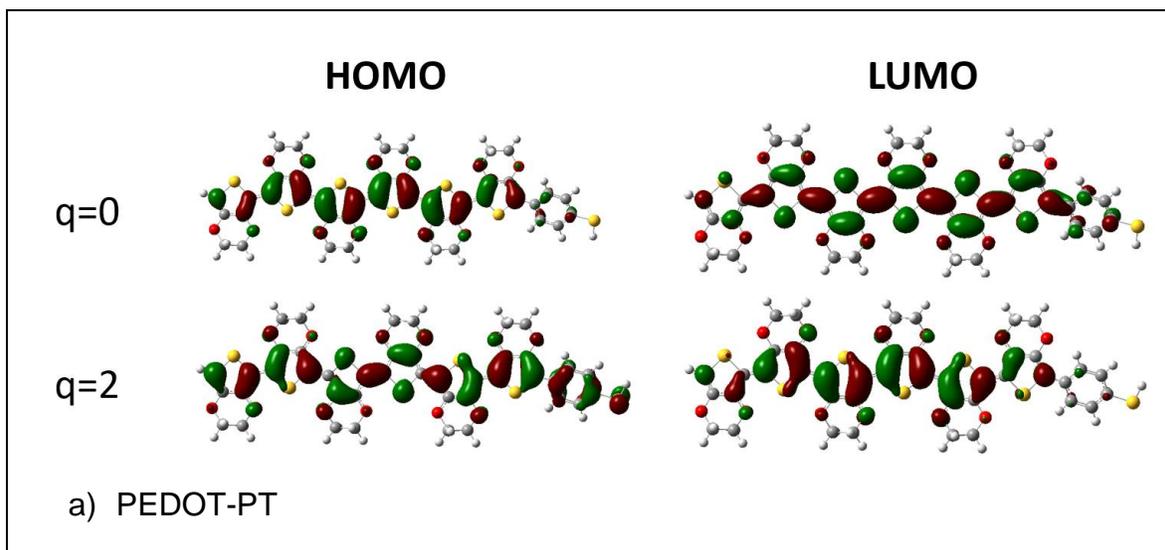
Finalmente, sería pertinente realizar estudios computacionales más detallados y experimentales que permitan profundizar en la comprensión de estos fenómenos. Estos podrían incluir cálculos de estructura electrónica para evaluar la naturaleza y magnitud de las interacciones en estos oligómeros, así como experimentos de espectroscopía para corroborar las predicciones teóricas y aportar una visión más

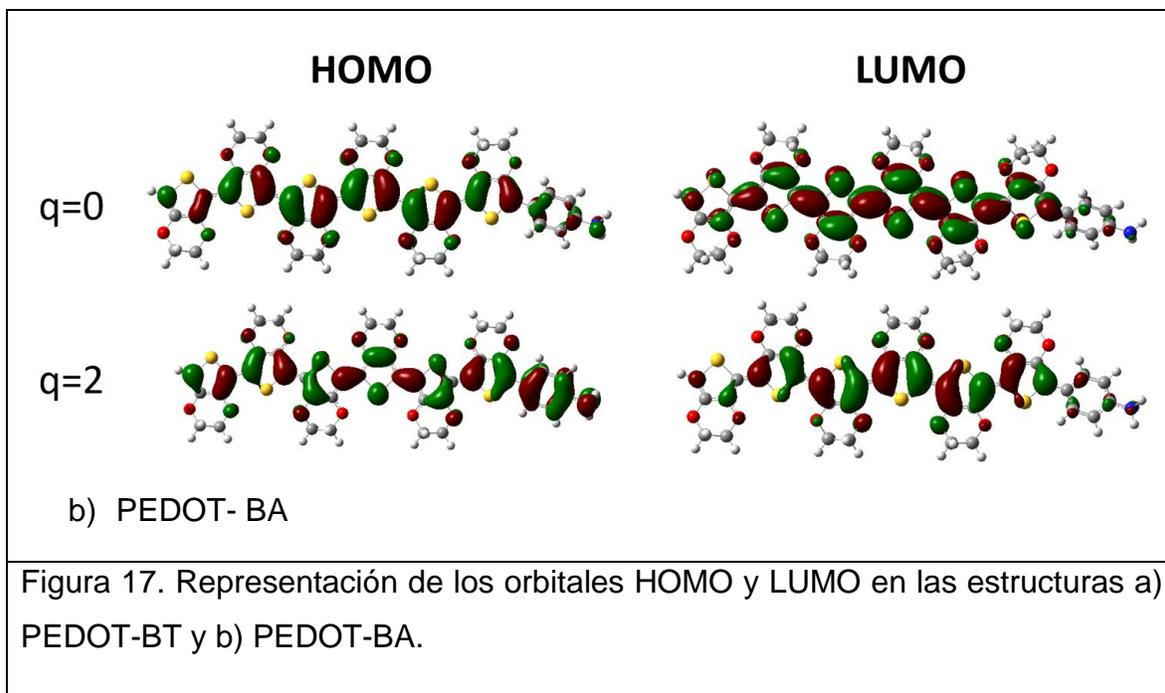
completa sobre la influencia de los puentes moleculares en la redistribución de carga.

10.Orbitales moleculares

Las imágenes de los orbitales moleculares revelan que los orbitales HOMO (Orbital Molecular Más Alto Ocupado) y LUMO (Orbital Molecular Más Bajo No Ocupado) se extienden predominantemente sobre la región del puente molecular y a lo largo de la estructura de PEDOT. Esta distribución es particularmente evidente en las estructuras PEDOT-BT y PEDOT-BA. Una extensiva presencia de estos orbitales en la región del puente molecular sugiere que hay una facilidad para que los electrones de valencia se desplacen a través de toda la estructura, lo que implica una óptima transferencia de carga entre las superficies del sustrato donde se uniría el puente molecular y el PEDOT.

El comportamiento observado de los orbitales HOMO y LUMO en las estructuras PEDOT-BT y PEDOT-BA podría tener implicaciones significativas en términos de las propiedades electrónicas y reactivas del material. La extensión de estos orbitales sobre la región del puente molecular no solo indica una delocalización electrónica efectiva, sino también un alto potencial de conductividad en estas estructuras. Es ampliamente reconocido en la literatura que la presencia y distribución de los orbitales HOMO y LUMO afectan directamente la conductividad y las propiedades optoelectrónicas de los compuestos.





Además, la óptima transferencia de carga entre el sustrato y el PEDOT, sugerida por la distribución de estos orbitales, puede tener un impacto en la eficiencia de dispositivos basados en estos materiales, como células solares orgánicas o transistores. La facilidad con la que los electrones pueden desplazarse puede mejorar la respuesta y eficiencia de estos dispositivos.

Por otro lado, la interacción entre el puente molecular y el PEDOT parece ser crucial para determinar estas propiedades. Sería de interés investigar cómo diferentes sustituciones o modificaciones en el puente molecular pueden influir en la distribución de estos orbitales y, por lo tanto, en las propiedades finales del material. Estudios adicionales, tanto teóricos como experimentales, podrían proporcionar una comprensión más profunda y guiar el diseño de nuevos materiales con propiedades optimizadas.

11. Índices de Wiberg de estructuras de PEDOT-PM

Los diagramas de índices de Wiberg revelaron una transformación estructural semejante a la de oligómeros sin puente molecular. Sin embargo, la incorporación del puente molecular genera una distorsión sutil en la posición del centro del polarón. En el caso del PEDOT-BA (Figura 14.a), el centro del polarón se ubica

cerca del enlace 14. Por otro lado, para el PEDOT-BT, este centro se desplaza dos enlaces hacia la izquierda, situándose cerca del enlace 12. Esta variación podría atribuirse al grupo amino, que actúa como un electrodonador, contribuyendo a la densidad de carga y estabilizando la distribución de los enlaces de la cadena conjugada en esa región tras la oxidación del polímero conductor.

Los resultados obtenidos mediante los diagramas de índices de Wiberg proveen una perspectiva detallada sobre las transformaciones estructurales de los oligómeros estudiados. Estas transformaciones, particularmente la similitud estructural con aquellos oligómeros sin puente molecular, subrayan la influencia mínima pero significativa que el puente molecular aporta a la estructura global.

El hecho de que el PEDOT-BA y el PEDOT-BT muestren centros del polarón en diferentes ubicaciones podría tener repercusiones en sus propiedades electroquímicas y electrónicas. Específicamente, el desplazamiento del centro del polarón hacia la izquierda en el PEDOT-BT podría implicar una reorganización de los estados electrónicos localizados, lo que podría afectar las propiedades de transferencia de carga y las interacciones intermoleculares en el material a nivel interfase entre el polímero conductor y las superficies de sustratos.

El papel del grupo amino en esta dinámica estructural es particularmente intrigante. Su capacidad para actuar como electrodonador y, en consecuencia, influir en la densidad de carga podría ser un mecanismo clave en la modulación de las propiedades de los polímeros conductores. Esta observación abre la puerta a futuras investigaciones para determinar cómo diferentes grupos funcionales podrían ser utilizados para sintonizar y optimizar las propiedades de estos materiales.

Además, es esencial resaltar que, aunque la oxidación del polímero conductor lleva a una estabilización de la distribución de los enlaces de la cadena conjugada, este fenómeno puede tener otras implicaciones. Por ejemplo, podría influir en la solubilidad, la estabilidad térmica y la morfología del polímero. Estas áreas merecen una exploración adicional, especialmente si estos materiales están destinados a aplicaciones en dispositivos electrónicos o sensores.

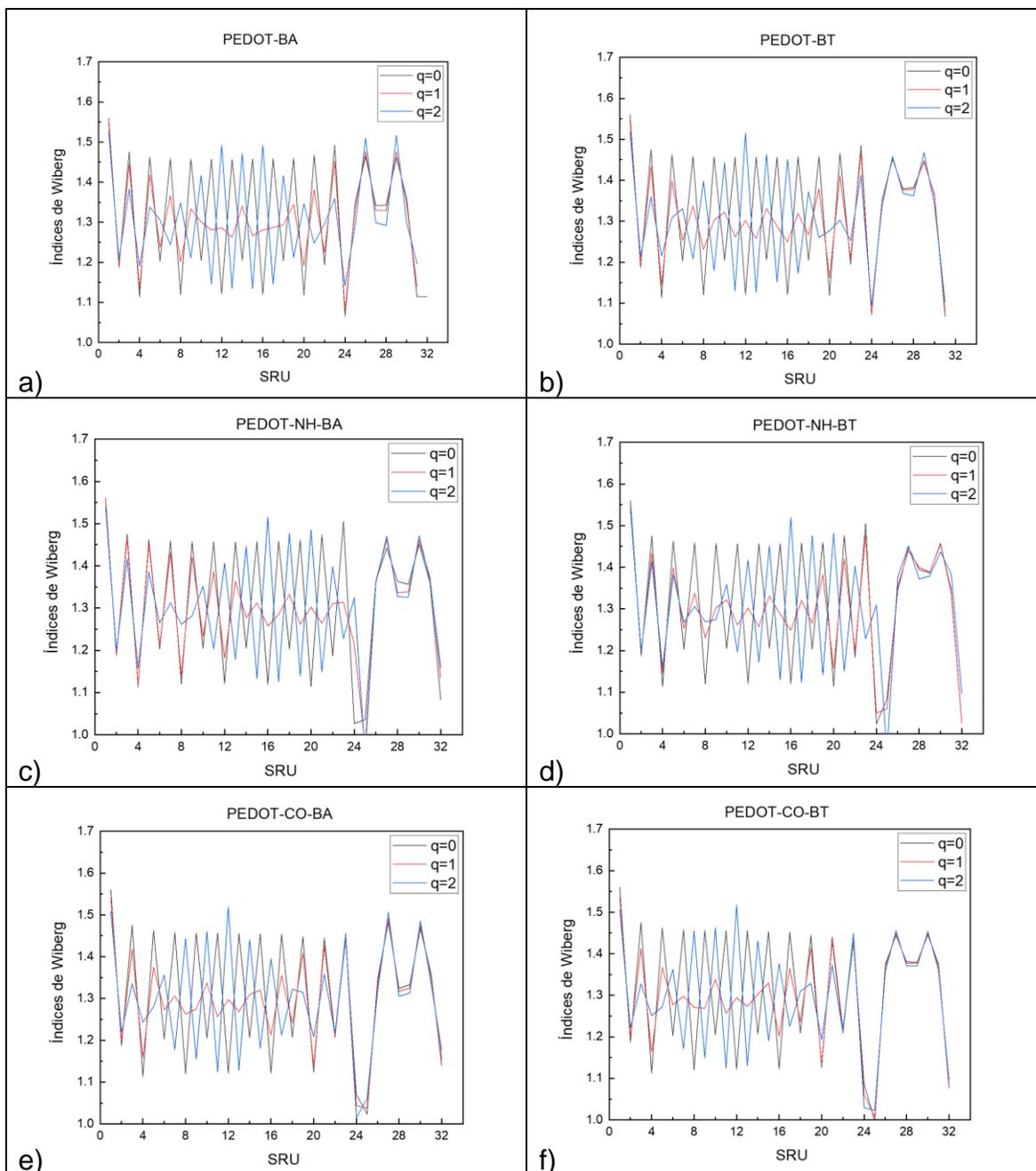


Figura 18. Representación gráfica de los diagramas de índices de Wiberg para a) PEDOT-BA, b) PEDOT-BT, c) PEDOT-NA-BA, d) PEDOT-NA-BT, e) PEDOT-CO-BA y f) PEDOT-CO-BT.

12. Potencial de electrodo de oligómeros PEDOT-PM

Los potenciales de electrodo de los oligómeros analizados oscilaron entre 0.27 y 0.50 V, según se evidencia en los cálculos vibracionales de las estructuras (Figura

18). Todos los potenciales resultaron ser positivos. El PEDOT-BA presentó el potencial menos positivo, atribuido al grupo fenilamina en la posición terminal de la cadena. En contraposición, el oligómero PEDOT-CO-BT exhibió el potencial más elevado, lo cual se relaciona con la presencia del grupo tiofenol en posición terminal y un grupo carbonilo intermedio. Generalmente, los grupos amino tienden a reducir el valor del potencial de electrodo, mientras que la presencia de un carbonilo intermedio junto con un tiofenol terminal parece incrementarlo.

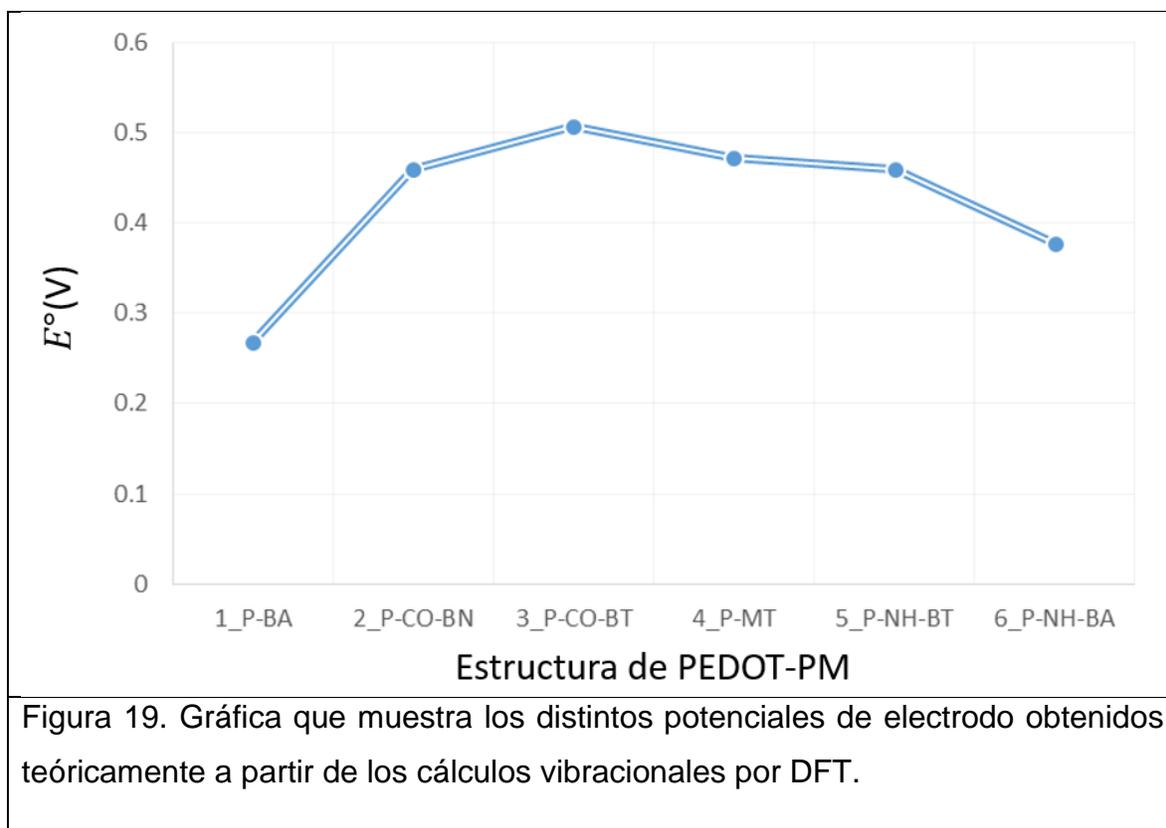
Los resultados obtenidos en el estudio de los potenciales de electrodo de los oligómeros aportan perspectivas valiosas sobre cómo las modificaciones estructurales influyen las propiedades electroquímicas de estos compuestos. La variabilidad en los potenciales, que oscilan entre 0.27 y 0.50 V, sugiere que incluso pequeños cambios en la estructura molecular pueden tener un impacto significativo en las propiedades redox de los oligómeros.

La observación de que el PEDOT-BA posee el potencial menos positivo, debido al grupo fenilamina en su extremo, indica la relevancia de los grupos terminales en la modulación de estas propiedades. Esta tendencia a reducir el valor del potencial en presencia de un grupo amino refuerza la idea de que estos grupos pueden actuar como agentes reductores, afectando así las características electroquímicas del oligómero.

Por otro lado, el hecho de que el oligómero PEDOT-CO-BT muestre un potencial considerablemente elevado, asociado a la combinación de un grupo tiofenol terminal y un grupo carbonilo intermedio, resalta la complejidad de las interacciones intramoleculares. La capacidad del tiofenol para incrementar el potencial sugiere que este grupo podría tener un comportamiento electrodonador más fuerte en presencia del carbonilo, o viceversa.

Esta diferenciación en el comportamiento de los potenciales, basada en la naturaleza y posición de los grupos funcionales, es crucial para la ingeniería de nuevos materiales con propiedades electroquímicas deseables. Además, estos hallazgos pueden ser la base para investigaciones futuras que exploren cómo otros grupos funcionales, cuando se introducen en estructuras oligoméricas similares,

afectan los potenciales de electrodo y, en consecuencia, las propiedades generales del material.



13. Perspectivas a futuro

El estudio teórico realizado mediante cálculos DFT en oligómeros de PEDOT y PEDOT-PM ha brindado información valiosa sobre la transferencia de carga, la estructura electrónica y el potencial electroquímico teórico. Sin embargo, hay varias direcciones en las que este trabajo puede expandirse y profundizarse en el futuro:

1. **Geometría y Estabilidad Química de la Estructura.** Sería útil analizar cómo las distintas modificaciones en la estructura de los oligómeros, incluidos diferentes tipos o posiciones de puentes moleculares, afectan la estabilidad química y la geometría de las moléculas. Esto podría ofrecer más opciones para la ingeniería de oligómeros con propiedades deseadas.
2. **Polaridad y Solubilidad.** Los estudios futuros podrían abordar cómo las variaciones en la polaridad de los oligómeros influyen en su solubilidad en

diversos solventes. Comprender estas relaciones sería crucial para aplicaciones prácticas donde la solubilidad puede afectar la procesabilidad del material.

3. **Reactividad Química.** Investigar cómo los cambios en la estructura molecular afectan la reactividad química de los oligómeros puede ser una vía de investigación prometedora. Esto proporcionaría una comprensión más profunda de cómo interactúan estos materiales en entornos químicos específicos.
4. **Propiedades Eléctricas.** Aunque se ha abordado la mejora de la conductividad del polímero, sería interesante estudiar cómo otros parámetros eléctricos, como la permisividad, se ven afectados por la introducción de diversos puentes moleculares.
5. **Interacciones Intermoleculares.** Las interacciones entre moléculas de oligómeros son esenciales para muchas aplicaciones. Las futuras investigaciones podrían centrarse en cómo los cambios en las interacciones intermoleculares, incluidos los cambios en la tensión superficial y la formación de agregados, afectan las propiedades macroscópicas de los materiales compuestos por estos oligómeros.
6. **Validación experimental.** Además, mientras que este trabajo se centró exclusivamente en estudios teóricos, sería valioso corroborar estos resultados con experimentos prácticos. Estudios experimentales que validen las predicciones teóricas podrían proporcionar una imagen más completa de cómo estos oligómeros se comportarían en aplicaciones reales.
7. **Estudios sobre mecanismo propuesto.** Finalmente, la propuesta de un mecanismo de formación de polarones sobre la cadena de PEDOT sin el puente molecular es un punto de partida fascinante para futuras investigaciones. El estudio de cómo la presencia de diferentes puentes moleculares modifica este mecanismo podría arrojar luz sobre nuevas formas de manipular las propiedades electrónicas y ópticas de estos materiales.

VII. Conclusiones

Esta tesis aborda la formación de bipolarones en cadenas de PEDOT, centrándose en cómo la transferencia electrónica intramolecular es afectada por puentes moleculares. Los hallazgos demuestran una notable redistribución de la densidad electrónica en los oligómeros, particularmente en aquellos sin grupos intermedios amino y carbonilo, lo que sugiere una influencia significativa de la conexión directa de los puentes al anillo de benceno en esta redistribución. A pesar de que los índices de Wiberg indican que esta variación no altera la transición de estructura quinoide a benzoide, las diferencias en la redistribución de carga en estructuras como PEDOT-BT y PEDOT-NH-BA resaltan cómo las variaciones estructurales pueden afectar las propiedades del material. La uniformidad en la mayoría de las estructuras sugiere una interacción electrónica estable, mientras que las variaciones en ciertos oligómeros destacan la relevancia de la composición química y estructural de los puentes. Estos resultados ilustran la complejidad de la influencia de los puentes moleculares en la redistribución de la densidad electrónica y cómo esta afecta las propiedades optoelectrónicas y de reactividad del PEDOT.

La presente tesis ha investigado la formación de bipolarones en cadenas de PEDOT, centrandó su análisis en el efecto de la transferencia electrónica intramolecular facilitada por la oxidación y el dopaje aniónico. A través de la oxidación del PEDOT, se forman cationes que interactúan con los aniones del PSS, como los grupos sulfonato, para estabilizar la estructura del polímero en su forma conductora. Este proceso no solo neutraliza la carga, sino que también propicia la formación de radicales estables que desencadenan la aparición de polarones y, más significativamente, de bipolarones, que se muestran ser más estables. La investigación muestra cómo este desequilibrio de carga resulta en una redistribución significativa de la densidad de carga a lo largo del polímero, afectando la alternancia de enlaces tipo π en la cadena conjugada. Las figuras 12.a) y 12.b) ilustran cómo esta reconfiguración concuerda con las observaciones literarias, destacando que la oxidación se produce al ritmo de un electrón por cada tres unidades, una configuración que apoya la formación y estabilidad de los bipolarones en el PEDOT.

Estos hallazgos contribuyen a un entendimiento más profundo de cómo la estructura molecular y las interacciones intramoleculares en el PEDOT afectan sus propiedades electrónicas, ofreciendo perspectivas valiosas para el desarrollo de materiales conductores más eficientes.

Esta investigación ha demostrado cómo la incorporación de puentes moleculares en posiciones terminales al PEDOT influye sutilmente en la formación de polarones. Aunque los diagramas de índices de Wiberg mostraron que las transformaciones estructurales son en gran medida similares a las de oligómeros sin puente molecular, las variaciones en la localización de los centros de polarón entre el PEDOT-BA y el PEDOT-BT sugieren una reorganización de la estructura electrónica que podría afectar directamente las propiedades de transferencia de carga y la interacción interfacial en aplicaciones electrónicas. El papel del grupo amino en la modulación de la densidad de carga y la estabilización de la cadena conjugada tras la oxidación indica la posibilidad de utilizar diferentes grupos funcionales para optimizar las características de estos materiales conductores.

Este estudio demuestra cómo las variaciones estructurales en oligómeros de PEDOT influyen significativamente en sus propiedades electroquímicas, destacando la importancia de los grupos funcionales en la variación de los potenciales de electrodo. Se observó que la presencia de un grupo fenilamina como agente reductor reduce el potencial de electrodo, mientras que la combinación de un grupo tiofenol con un carbonilo entre puente molecular y PEDOT eleva este potencial. Estos hallazgos no solo corroboran la relación entre la estructura molecular y las propiedades electroquímicas, sino que también abren nuevas vías para el diseño de materiales conductores optimizados para aplicaciones en electrónica y energía.

VIII. Referencias

- [1] M. Fahlman y W. R. Salaneck, «Surfaces and interfaces in polymer-based electronics», *Surface Science*, vol. 500, n.º 1, pp. 904-922, mar. 2002, doi: 10.1016/S0039-6028(01)01554-0.
- [2] N. Ibrahim, J. O. Akindoyo, y M. Mariatti, «Recent development in silver-based ink for flexible electronics», *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 7, n.º 1, p. 100395, mar. 2022, doi: 10.1016/j.jsamd.2021.09.002.
- [3] H. Jiang, L. Zheng, Z. Liu, y X. Wang, «Two-dimensional materials: From mechanical properties to flexible mechanical sensors», *InfoMat*, vol. 2, n.º 6, pp. 1077-1094, 2020, doi: 10.1002/inf2.12072.
- [4] Q. Zhao *et al.*, «Current status and prospects of memristors based on novel 2D materials», *Mater. Horiz.*, vol. 7, n.º 6, pp. 1495-1518, jun. 2020, doi: 10.1039/C9MH02033K.
- [5] N. R. Glavin *et al.*, «Emerging Applications of Elemental 2D Materials», *Advanced Materials*, vol. 32, n.º 7, p. 1904302, 2020, doi: 10.1002/adma.201904302.
- [6] J. Yu *et al.*, «Van der Waals Epitaxy of III-Nitride Semiconductors Based on 2D Materials for Flexible Applications», *Advanced Materials*, vol. 32, n.º 15, p. 1903407, 2020, doi: 10.1002/adma.201903407.
- [7] Y. Khan, A. Thielens, S. Muin, J. Ting, C. Baumbauer, y A. C. Arias, «A New Frontier of Printed Electronics: Flexible Hybrid Electronics», *Advanced Materials*, vol. 32, n.º 15, p. 1905279, 2020, doi: 10.1002/adma.201905279.
- [8] H. Zhang *et al.*, «Flexible and Stretchable Microwave Electronics: Past, Present, and Future Perspective», *Advanced Materials Technologies*, vol. 6, n.º 1, p. 2000759, 2021, doi: 10.1002/admt.202000759.
- [9] J. Chen, S. Yang, Y. Li, Y. Huang, y Z. Yin, «Active curved surface deforming of flexible conformal electronics by multi-fingered actuator», *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, vol. 64, p. 101942, ago. 2020, doi: 10.1016/j.rcim.2020.101942.
- [10] M. Gal-Katziri, A. Fikes, y A. Hajimiri, «Flexible active antenna arrays», *npj Flex Electron*, vol. 6, n.º 1, Art. n.º 1, oct. 2022, doi: 10.1038/s41528-022-00218-z.
- [11] D. Baran, D. Corzo, y G. Blazquez, «Flexible Electronics: Status, Challenges and Opportunities», *Frontiers in Electronics*, vol. 1, 2020, Accedido: 13 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/felec.2020.594003>
- [12] W. Gao, H. Ota, D. Kiriya, K. Takei, y A. Javey, «Flexible electronics toward wearable sensing», *Accounts of chemical research*, vol. 52, n.º 3, pp. 523-533, 2019.
- [13] Q. Pang *et al.*, «Smart Flexible Electronics-Integrated Wound Dressing for Real-Time Monitoring and On-Demand Treatment of Infected Wounds»,

- Advanced Science*, vol. 7, n.º 6, p. 1902673, 2020, doi: 10.1002/advs.201902673.
- [14] M. M. Hasan y M. M. Hossain, «Nanomaterials-patterned flexible electrodes for wearable health monitoring: a review», *J Mater Sci*, vol. 56, n.º 27, pp. 14900-14942, sep. 2021, doi: 10.1007/s10853-021-06248-8.
- [15] Y. Ma *et al.*, «Flexible Hybrid Electronics for Digital Healthcare», *Advanced Materials*, vol. 32, n.º 15, p. 1902062, 2020, doi: 10.1002/adma.201902062.
- [16] A. Ahmed *et al.*, «Two-dimensional MXenes: New frontier of wearable and flexible electronics», *InfoMat*, vol. 4, n.º 4, p. e12295, 2022, doi: 10.1002/inf2.12295.
- [17] Y. Li, L. Zheng, y X. Wang, «Flexible and wearable healthcare sensors for visual reality health-monitoring», *Virtual Reality & Intelligent Hardware*, vol. 1, n.º 4, pp. 411-427, ago. 2019, doi: 10.1016/j.vrih.2019.08.001.
- [18] H. Hu, «Recent advances of polymeric phase change composites for flexible electronics and thermal energy storage system», *Composites Part B: Engineering*, vol. 195, p. 108094, ago. 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108094.
- [19] S. Kim, H. V. Quy, y C. W. Bark, «Photovoltaic technologies for flexible solar cells: beyond silicon», *Materials Today Energy*, vol. 19, p. 100583, mar. 2021, doi: 10.1016/j.mtener.2020.100583.
- [20] R. You, Y.-Q. Liu, Y.-L. Hao, D.-D. Han, Y.-L. Zhang, y Z. You, «Laser Fabrication of Graphene-Based Flexible Electronics», *Advanced Materials*, vol. 32, n.º 15, p. 1901981, 2020, doi: 10.1002/adma.201901981.
- [21] D. Zhao, Y. Zhu, W. Cheng, W. Chen, Y. Wu, y H. Yu, «Cellulose-Based Flexible Functional Materials for Emerging Intelligent Electronics», *Advanced Materials*, vol. 33, n.º 28, p. 2000619, 2021, doi: 10.1002/adma.202000619.
- [22] L. Ji, J. Shi, J. Wei, T. Yu, y W. Huang, «Air-Stable Organic Radicals: New-Generation Materials for Flexible Electronics?», *Advanced Materials*, vol. 32, n.º 32, p. 1908015, 2020, doi: 10.1002/adma.201908015.
- [23] T. Wang *et al.*, «Novel biodegradable and ultra-flexible transparent conductive film for green light OLED devices», *Carbon*, vol. 172, pp. 379-389, feb. 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2020.10.027.
- [24] S. Choi *et al.*, «Multi-directionally wrinkle-able textile OLEDs for clothing-type displays», *npj Flex Electron*, vol. 4, n.º 1, Art. n.º 1, nov. 2020, doi: 10.1038/s41528-020-00096-3.
- [25] G. C. Righini, J. Krzak, A. Lukowiak, G. Macrelli, S. Varas, y M. Ferrari, «From flexible electronics to flexible photonics: A brief overview», *Optical Materials*, vol. 115, p. 111011, may 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.111011.
- [26] N. Sain, D. Sharma, y P. Choudhary, «A REVIEW PAPER ON: ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE (OLED) TECHNOLOGY AND APPLICATIONS»,

IJEAST, vol. 04, n.º 11, pp. 587-591, abr. 2020, doi: 10.33564/IJEAST.2020.v04i11.103.

- [27] O. E. Kwon *et al.*, «A prototype active-matrix OLED using graphene anode for flexible display application», *Journal of Information Display*, vol. 21, n.º 1, pp. 49-56, ene. 2020, doi: 10.1080/15980316.2019.1680452.
- [28] Y.-F. Liu, J. Feng, Y.-G. Bi, D. Yin, y H.-B. Sun, «Recent Developments in Flexible Organic Light-Emitting Devices», *Advanced Materials Technologies*, vol. 4, n.º 1, p. 1800371, 2019, doi: 10.1002/admt.201800371.
- [29] «ACD/ChemSketch. Version C05E41». Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canada, 2022. [En línea]. Disponible en: <https://www.acdlabs.com/>
- [30] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, y G. R. Hutchison, «Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform», *Journal of cheminformatics*, vol. 4, n.º 1, p. 17, 2012.
- [31] M. J. Frisch *et al.*, «Gaussian~16 Revision C.01». 2016.
- [32] E. Glendening, A. Reed, J. Carpenter, y F. Weinhold, «NBO, version 3.1, Gaussian», *Inc.: Pittsburgh, PA*, 2003.

IX. Información Adicional

1. Herramientas utilizadas

En esta sección se incluyen las herramientas y servicios utilizados junto a una breve descripción de su importancia en el desarrollo del proyecto.

- **Gaussian16.** Este programa fue utilizado para realizar los cálculos computacionales en cada una de las estructuras. Los cálculos realizados en este programa fueron optimizaciones de geometría con un nivel de teoría DFT, cálculos de espectros vibracionales, parámetros termodinámicos, superficies de orbitales HOMO y LUMO y análisis de población.
- **Gauss View.** La principal función de este programa fue la visualización de estructuras moleculares tridimensionales y los resultados obtenidos a partir de los cálculos realizados en gGaussian16. Este programa fue utilizado para editar manualmente las estructuras moleculares desde una perspectiva espacial cuando se considerara necesario previo a la realización de los cálculos con la finalidad de optimizar las estructuras de interés. También fue empleado para la asignación de etiquetas numéricas (numeración asignada) a cada núcleo atómico.
- **Avogadro.** Con la finalidad de obtener una conformación tridimensional preliminar para facilitar los cálculos en gaussian 16, se realizaron cálculos de optimización de geometría mediante el método Gchemical, una función de campo de fuerza empleada en mecánica molecular.
- **Python IDLE.** Es un entorno de desarrollo integrado de Python. Fue utilizado principalmente para la extracción y análisis de los datos obtenidos en los archivos de salida de gaussian16.
- **Origin.** Este software empleado para la representación gráfica de datos.
- **Microsoft Excel.** Fue empleado para la fase de visualización de matrices de datos de gran tamaño, cómo es el caso de la matrices de los índices de Wiberg.
- **Chemsketch.** Es un software libre de la ACD, y fue utilizado para la edición de estructuras moleculares bidimensionales.

- **LAVIS.** El Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada (LAVIS), entidad perteneciente a la UNAM, fue el laboratorio que brindó los recursos para la realización de los cálculos DFT en el cluster ADA. ADA es un clúster de supercómputo perteneciente a LAVIS, y que fue utilizado como herramienta para llevar a cabo los cálculos en Gaussian16.
- **Sublime Text.** Sublime Text es un software de edición de texto enfocado en la edición de código. El programa es compatible con distintos lenguajes de programación, entre ellos Fortran y Python.
- **Putty.** PuTTY es un cliente SSH, Telnet, rlogin, y TCP raw con licencia libre. Este software fue utilizado para interactuar con el clúster ADA del LAVIS y poder enviar los cálculos DFT.