

## MEDICION DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA POR ESPECTROSCOPIA IR EN SEMICONDUCTORES ORGANICOS

\*J.G. Robles-Martínez, A. Salmerón-Valverde, E. Alonso, \*\*A. Zehe.

Universidad Autónoma de Puebla, Centro de Química ICUAP.  
 Universidad Autónoma de Puebla, Instituto de Ciencias.  
 Apdo. Postal J-29 San Manuel, CP 72570 Puebla, México.  
 Autor a quien debe ser dirigida la correspondencia.

En el presente trabajo se muestran dos series de complejos de transferencia de carga del tipo  $M[RNFIN]_2 \cdot 2TCNQ$ . En los cuales se observa en la región IR en el rango de  $2250-2100 \text{ cm}^{-1}$  desplazamientos debidos a la transferencia de carga. En el caso de la serie donde R es igual a Me, la transferencia de carga calculada es alta y similar a la de un sólido iónico, este resultado contrasta con la otra serie (donde R es igual a H) que presenta desplazamientos pequeños que muestran una transferencia de carga débil.

### INTRODUCCION

La espectroscopía IR de absorción resulta ser un valioso auxiliar en la evaluación del grado de transferencia de carga en semiconductores orgánicos [1][2][3].

La medición de esta propiedad está relacionada con la conductividad eléctrica en moléculas orgánicas o cuasi-orgánicas (compuestos de coordinación) que forman pares iónicos o parcialmente iónicos en los que se logra una interacción molecular. Cuando la transferencia de carga es intermedia [4] se logra favorecer el transporte de cargas en un sólido, a estos compuestos se les denomina complejos de transferencia de carga (TC).

Debido a que los complejos TC muestran absorción en diferentes zonas del espectro electromagnético, permite caracterizar tanto a los dímeros (pares de aceptor-donor) como a las moléculas aisladas [5].

En el caso de complejos TC altamente conductores, es interesante centrarse en un rango de espectroscopía que nos relacione el transporte de cargas entre las moléculas y el acoplamiento de electrones con fonones [5].

Si la molécula está o no cargada, ésta va a tener una frecuencia exacta asociada a un modo de vibración en la región IR, por lo que resulta sumamente conveniente el uso de técnicas de espectroscopía en esta región, siendo la más accesible la espectroscopía IR de absorción.

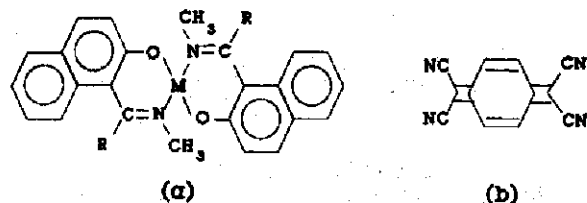
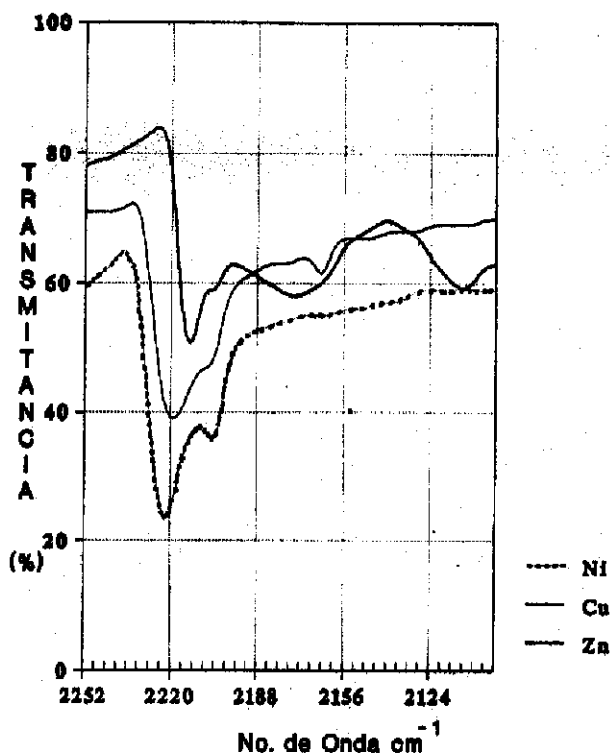


Figura 1. (a)  $M[RNFIN]_2$ , (b) TCNQ.

### EXPERIMENTAL

Los compuestos de coordinación  $M[RNFIN]_2$  fueron preparados por la técnica de Holm y Chakravorty [6] y los cristales de los complejos TC  $M[RNFIN]_2 \cdot 2TCNQ$  mediante soluciones diluidas de los componentes por separado en una relación molar 1:2, la mezcla se dejó reposar al abrigo de la luz y en lo posible aislado de vibraciones. Al cabo de varias horas se obtuvieron cristales negros con brillo metálico y en forma de agujas. Los espectros IR fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro IR Perkin-Elmer 598 y la técnica usada fue mediante pastillas con KBr.



Gráfica 1. Espectros IR de complejos TC M[HNAFIN]<sub>2</sub>·2TCNQ.

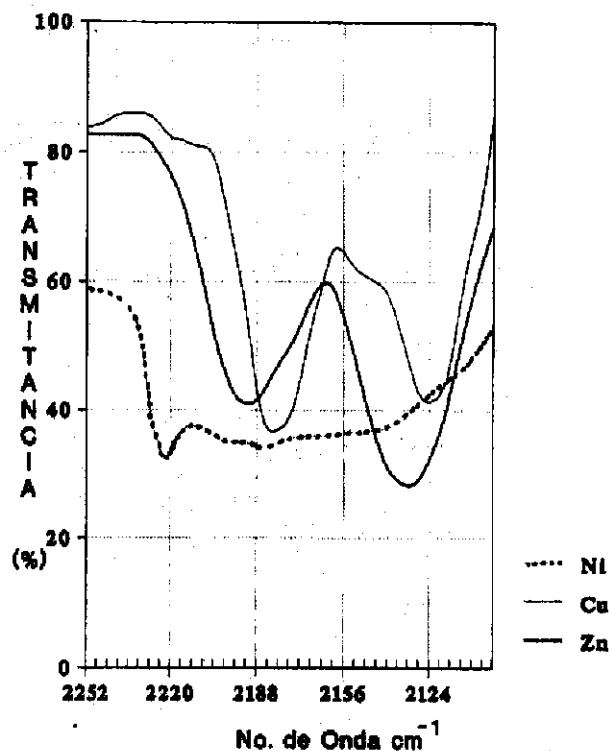
De la teoría de Mulliken [7] se demuestra que existe una relación directa entre los desplazamientos de las bandas en la región IR y el grado de transferencia de carga (Z) entre las moléculas del complejo. Varios autores han encontrado que tanto por espectroscopia IR de absorción como por espectroscopia Raman [2] existe una relación lineal entre el desplazamiento de las bandas en la región IR y el grado de transferencia de carga (Z), obteniéndose la siguiente relación:

$$Z = \text{cte} \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \quad (1)$$

Donde:

- Z = grado de transferencia de carga
- $\Delta\nu$  = diferencia entre la frecuencia del complejo con respecto al aceptor libre.
- $\nu_0$  = frecuencia del aceptor libre.

En el presente trabajo el aceptor utilizado es el TCNQ (tetraciano-p-quinodimetano) (Figura 1) y se escogió la frecuencia de antienlace  $3\nu_{\text{CN}}$  del grupo C≡N que se encuentra localizada en la región de 2250-2159  $\text{cm}^{-1}$ , obteniéndose una cte. de 50 para la ecuación (1).

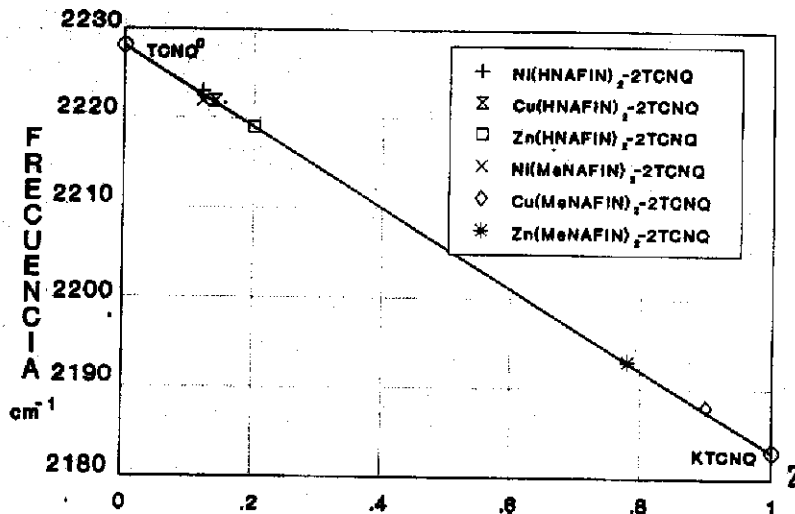


Gráfica 2. Espectros IR de complejos TC M[MeNAFIN]<sub>2</sub>·2TCNQ.

De los desplazamientos mostrados en las gráficas 1 y 2, y sustituyendo los valores de las diferencias en la ec. (1) obtenemos los resultados de Z mostrados en la Tabla 1. Estos valores se pueden graficar considerando que el valor de transferencia de carga 0.0 corresponde al TCNQ<sup>0</sup> sin interacción, y el valor de 1.0 para la sal KTCNQ. Los valores del grado de transferencia de carga Z y las frecuencias de vibración C≡N se representan en la Gráfica 3.

Tabla 1. Desplazamientos de la banda  $3\nu_{\text{CN}}$  y valores de la transferencia de carga Z.

Compuesto	$\Delta\nu$	Z
TCNQ <sup>0</sup>	0	0.0
Ni[HNAFIN] <sub>2</sub> ·2TCNQ	5	0.11
Cu[HNAFIN] <sub>2</sub> ·2TCNQ	6	0.13
Zn[HNAFIN] <sub>2</sub> ·2TCNQ	9	0.20
Ni[MeNAFIN] <sub>2</sub> ·2TCNQ	6	0.13
Cu[MeNAFIN] <sub>2</sub> ·2TCNQ	40	0.90
Zn[MeNAFIN] <sub>2</sub> ·2TCNQ	35	0.78
KTCNQ	45	1.0



Gráfica 3. Frecuencia vs Grado de transferencia de carga en complejos  $M[RNAFIN]_2 \cdot 2TCNQ$ .

#### DISCUSION

Los complejos aquí mostrados donde R es igual a H ( $M[HNAFIN]_2 \cdot 2TCNQ$ ) presentaron pequeños desplazamientos indicativos de una transferencia de carga débil. Esto no sucedió así para complejos del tipo  $M[MeNAFIN]_2 \cdot 2TCNQ$  donde el radical R es igual a CH<sub>3</sub> y por lo tanto tiene un mayor volumen (Figura 1), creandose una distorsión del plano de la molécula acentuando las propiedades donadoras del compuesto de coordinación hacia el TCNQ, por otro lado la presencia de un electrón desapareado incrementa también esta propiedad, aunque este fenómeno resulta muy débil en los complejos  $M[HNAFIN]_2 \cdot 2TCNQ$  y no es observado claramente.

Estos resultados nos hacen suponer que la forma del apilamiento entre el donador y el aceptor en la estructura cristalina afecta de manera importante el grado de transferencia de carga. Lo que quedará confirmado por la resolución de la estructura mediante difracción de Rayos X.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] J.S. Chapell, A.N. Bloch, W.A. Dryden, M. Maxfield, T.O. Poeheler and D. O. Cowan. *J. Am. Chem. Soc.* 103, 2442-43 (1981).
- [2] R.P. Van Duyne, T.W. Cape, and M.R. Suchanski. 1986 *J. Phys. Chem.*, 90, 739.
- [3] J.G. Robles-Martínez, A. Salmerón-Valverde, C. Soriano, E. Alonso and A. Zehe. *Cryst. Res. Tech.*, 25, (11) 1335-41 (1990).
- [4] E. Kampar and O. Neilands. (1986) *Russ. Chem. Rev.* 55(4), 344.
- [5] E. Conwell, *SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS*, Vol 27 Academic Press New York, (1989).
- [6] A. Chakravorty and R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, 3, 1010 (1964).
- [7] R.S. and W.B. Person *MOLECULAR COMPLEXES* Academic Press. New York, 1964.; 11.