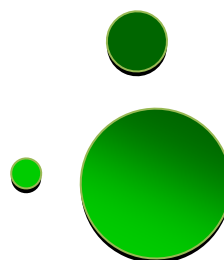


SIMULACIÓN DE LA ACTIVIDAD DEL COLORANTE EN EL PROCESO DE CAPTACIÓN DE ENERGÍA EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS

M^a del Rocío Sánchez de Armas
Departamento de Química Física
Tesis Doctoral, Sevilla 2010



Universidad de Sevilla

Departamento de Química Física

Programa de Doctorado Interuniversitario Química Teórica y Computacional

**SIMULACIÓN DE LA ACTIVIDAD DEL COLORANTE EN EL PROCESO
DE CAPTACIÓN DE ENERGÍA EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS**

Memoria presentada para optar al grado
de Doctor en Ciencias Químicas

Fdo. M^a del Rocío Sánchez de Armas

Directores:

Javier Fernández Sanz
Catedrático de Química Física
Universidad de Sevilla

Jaime Oviedo López
Profesor Titular de Química Física
Universidad de Sevilla

Miguel Ángel San Miguel Barrera
Profesor Titular de Química Física
Universidad de Sevilla

A mis abuelos

Agradecimientos

La presente memoria es el resultado del trabajo realizado durante los últimos años y muchas personas han participado en ella, directa o indirectamente, leyendo, opinando, corrigiendo, aconsejándome, guiándome, acompañándome en los momentos de desánimo y en los momentos de felicidad. A todas ellas me gustaría darles las gracias.

En primer lugar quiero agradecer a mis directores la confianza que han depositado en mí y toda la ayuda que me han prestado durante estos cuatro años. Al profesor Javier Fernández Sanz: gracias por acogerme en el grupo, por guiar mi trabajo, por tus enseñanzas y por tu ayuda. A los profesores Jaime Oviedo y Miguel Ángel San Miguel: gracias por vuestra paciencia, por las horas que habéis pasado sentados delante de la pantalla de mi ordenador, por valorar mi trabajo, por calmarme en momentos de histeria y por ser capaces de sacarme siempre una sonrisa.

A todos los miembros del grupo de Química Teórica, de los que he recibido ayuda siempre que lo he necesitado: Antonio, Yanaris, Roger, Jose y Jesús. Al profesor Antonio Márquez por las horas dedicadas a compilar SIESTA y por estar siempre dispuesto a revisar mis ficheros cuando muere un cálculo. A Nani, Roger y Jose por ayudarme tanto dentro como fuera del despacho.

A la Junta de Andalucía, por la concesión de la beca predoctoral que me ha permitido realizar este trabajo.

Al departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla por las facilidades ofrecidas durante la realización de esta tesis doctoral.

A D. Pablo Ordejón y D. Miguel Pruneda, por acogerme en su grupo del CIN2 en las dos estancias que allí he realizado y ayudarme a dar los primeros pasos con SIESTA.

Al profesor Norge Cruz Hernández, por echarme una mano siempre que ha podido y además dedicarme alguno de sus “días libres”. Guajiro, me debes una invitación.

Quiero agradecer de manera especial a la profesora Carmen Jiménez Calzado, porque quizás no me hubiera decidido a seguir este camino si ella no me hubiera dado clase en tercero de carrera. Por todas las veces que me ha “rescatado” de prácticas y me ha invitado a un café. Por tener siempre un buen consejo preparado para mí, ya sea en el pasillo del departamento o en la cola del súper.

A todos los becarios del departamento. Gracias por los almuerzos, los cafés, las palabras de ánimo, las cervezas después del trabajo, los consejos sobre dónde imprimir un póster o cómo introducir las referencias de un artículo, las conversaciones en el pasillo, las quinielas, y todos esos pequeños detalles que te alegran un día de trabajo.

A todos los profesores cuyas clases me ayudaron a decidir, primero que me gustaban las ciencias, después que me gustaba la química, y por último que quería dedicarme a la química física.

A mis compañeros de los cursos de doctorado, especialmente a los que han llegado a convertirse en amigos. Gracias Quim, Laura, Juanma y Toni.

A todos mis amigos, sobre todo a los que he tenido más cerca en estos cuatro años. Es imposible nombrarlos a todos. Gracias Rosa, Elsa, María, Cristina, Laura y María M., por disfrutar conmigo en los buenos momentos y apoyarme en los momentos difíciles. Elsa: los días de trabajo serían mucho más aburridos si no los compartiera contigo. Rosa: gracias por todas las veces que me has hecho darle a las cosas “la importancia que se merecen” y por tu total disponibilidad para ayudarme en todo, especialmente en estos últimos meses.

A toda mi familia, por su apoyo y cariño incondicionales. A mis padres por la manera en la que me han educado. Por leer cada página de esta memoria y cambiar todas las comas de sitio. A mi hermano, por pelear con mi Ubuntu y hacer de técnico informático incluso estando a miles de kilómetros de distancia, y por transmitirme,

aunque creo que él aún no se ha dado cuenta, su espíritu aventurero y sus ganas de vivir fuera. A mis abuelos, por enseñarme mucho y mimarme lo justo. A Emilio, por darme el primer impulso para empezar esta carrera y porque tener al lado a alguien que disfruta tanto con la ciencia siempre es una gran motivación. A todos, gracias.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN.....	3
I. Celdas solares fotovoltaicas	3
II. Celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC)	6
III. DSSC: Mecanismo de funcionamiento	8
IV. Sensibilizadores	11
V. Objetivos y distribución de la memoria	14
VI. Referencias	16
CAPÍTULO 1: MÉTODOS	21
1.1 Introducción	21
1.2 Modelo de electrones independientes	25
1.3 Aproximación Hartree-Fock	27
1.4 Métodos post-Hartree-Fock	30
1.4.1 Interacción de configuraciones	30
1.4.2 Métodos perturbativos	31
1.4.3 <i>Coupled Cluster</i>	33
1.4.4 Métodos multiconfiguracionales	34
1.5 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	36
1.5.1 Teoremas de Honhenberg y Khon	37
1.5.2 Expresión de la energía como funcional de la densidad	38
1.5.3 Ecuaciones de Khon y Sham	40
1.5.4 Aproximación de densidad local	44
1.5.5 Aproximación LSDA	46
1.5.6 Funcionales de gradiente corregido (CG)	47
1.5.7 Desarrollo de la densidad electrónica	48
1.6 Teoría del Funcional de la Densidad dependiente del tiempo	50
1.6.1 TD-DFT en el dominio de frecuencias	55
1.6.2 TD-DFT en tiempo real	56
1.7 Elección de un método para el cálculo del espectro electrónico	61
1.8 SIESTA	65
1.9 Referencias	67

CAPÍTULO 2: ADSORCIÓN Y DISOCIACIÓN DE METANOL SOBRE LA SUPERFICIE (110) DE TiO₂.....	73
2.1 Introducción	73
2.2 Modelos y detalles computacionales	77
2.3 Resultados y discusión	81
2.3.1 Superficie estequiométrica	81
2.3.2 Superficie con defectos	84
2.4 Conclusiones	95
2.5 Referencias	97
CAPÍTULO 3: ALIZARINA.....	101
3.1 Introducción	101
3.2 Modelos	104
3.3 Detalles computacionales	107
3.4 Resultados y discusión	109
3.4.1 Molécula de alizarina libre	109
3.4.2 Molécula de alizarina adsorbida sobre TiO ₂ :	
Modelos neutros	112
3.4.3 Molécula de alizarina adsorbida sobre TiO ₂ :	
Modelos cargados	125
3.5 Conclusiones	130
3.6 Referencias	131
CAPÍTULO 4: CATECOL.....	135
4.1 Introducción	135
4.2 Modelos	140
4.3 Detalles computacionales	142
4.4 Resultados y discusión	143
4.4.1 Molécula de catecol libre	143
4.4.2 Complejo Ti(catecol) ₃ ²⁻	146
4.4.3 Molécula de catecol adsorbida sobre TiO ₂ :	
Modelos neutros	149
4.4.4 Molécula de catecol adsorbida sobre TiO ₂ :	
Modelos cargados	164

4.5 Conclusiones	167
4.6 Referencias	169
CAPÍTULO 5: CUMARINAS.....	173
5.1 Introducción	173
5.2 Detalles computacionales	178
5.3 Modelos	179
5.4 Resultados y discusión	185
5.4.1 Moléculas aisladas	185
5.4.2 Moléculas adsorbidas	193
5.4.3 Cumarinas funcionalizadas	210
5.5 Conclusiones	233
5.6 Referencias	235
CONCLUSIONES FINALES.....	239
PUBLICACIONES.....	243



INTRODUCCIÓN

Introducción

I. Celdas solares fotovoltaicas

El consumo de energía es uno de los grandes medidores del progreso y bienestar de una sociedad. Un modelo económico como el actual, cuyo funcionamiento depende de un continuo crecimiento, exige una demanda igualmente creciente de energía. Puesto que las fuentes de energía fósil y nuclear son finitas (se estima que en el año 2005 se llegó a la máxima producción de petróleo a nivel mundial), el desarrollo de nuevos métodos para obtener energía se hace imprescindible para evitar alcanzar una situación en que la demanda no pueda ser abastecida y el sistema colapse. Además, el dióxido de carbono producido en la combustión de combustibles fósiles acarrea consigo problemas medioambientales cada vez más graves, como la contaminación, el aumento de los gases de efecto invernadero y la perforación de la capa de ozono.

La energía solar constituye una fuente de energía limpia, abundante y renovable. Se estima que la Tierra recibe cada año una cantidad de energía del Sol equivalente a 10000 veces el consumo mundial de energía.¹ Los dispositivos encargados de convertir la radiación solar en energía eléctrica se denominan celdas solares fotovoltaicas. Su funcionamiento está basado en el efecto fotoeléctrico, descrito por Heinrich Hertz en 1887, y posteriormente explicado teóricamente por Einstein en 1905, explicación por la que obtuvo el Premio Nobel de Física en 1921.

La primera celda solar fotovoltaica fue construida por Charles Fritts en 1884. Estaba formada por selenio cubierto de una fina capa de oro y poseía una eficiencia del 1%. Sin embargo, no fue hasta 1954 cuando los Laboratorios Bell construyeron la primera celda solar comercial, basada en silicio.² Desde entonces la investigación en celdas solares no ha cesado, y se siguen produciendo importantes avances. Actualmente coexisten en los laboratorios de investigación tres generaciones diferenciadas de celdas solares, que aportan distintas soluciones a un mismo problema: usar el sol como fuente de energía.^{3,4,5,6}

La mayoría de las celdas solares presentes actualmente en el mercado están basadas en obleas de silicio. Es la llamada tecnología de primera generación. Como ésta es ya una tecnología madura, su coste total está dominado por el coste del material y no es posible conseguir avances significativos en la reducción de los costes de producción. Los dispositivos formados por uniones simples de células de silicio se están acercando al límite de eficiencia teórica⁷ que está entre el 31% y el 41% y tienen un periodo de amortización de 5-7 años.

Durante la década de los 80 apareció la llamada tecnología fotovoltaica de segunda generación cuya principal característica consiste en la sustitución de las obleas de silicio, de amplia superficie, por capas delgadas de semiconductor. Algunos de los materiales empleados con más éxito en celdas de segunda generación han sido telurio de cadmio (CdTe), silicio amorfo (a-Si), seleniuro de cobre-indio (CIS) y seleniuro de cobre-indio-galio (CIGS). Para la construcción de la celda se aplica una capa fina de estos materiales sobre un sustrato como vidrio o cerámica, lo que hace que se produzca una reducción significativa de material y por lo tanto del coste del dispositivo. Estas celdas tienen las mismas limitaciones de eficiencia teórica que las de la primera generación, pero a un menor coste. Sin embargo, hasta el momento no se ha conseguido alcanzar con este tipo de celdas la eficiencia que se consigue con celdas convencionales de silicio. En un futuro próximo esta tecnología promete obtener eficiencias de conversión más altas combinadas con costes de producción más bajos. Existe una tendencia entre los fabricantes hacia la tecnología de la segunda generación, pero la comercialización de estos dispositivos no está aún muy extendida.

En una celda solar convencional la luz absorbida excita un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción del semiconductor. El electrón de la banda de conducción y el hueco de la banda de valencia perderán rápidamente cualquier exceso de energía recibido de un fotón que tenga mayor energía que el *band gap*, relajándose hacia los bordes de sus respectivas bandas (proceso de termalización de los portadores). Además, el material semiconductor no será capaz de absorber fotones cuya energía sea menor que la del *band gap*. Estos son los dos factores principales por los que se pierde energía y que limitan la eficiencia de conversión de una celda solar de unión simple.

Para progresar más en esta área, la eficiencia de conversión debe ser aumentada sustancialmente. El límite en la conversión de la luz solar en electricidad es del 93% según las leyes termodinámicas, en contraste con el límite superior para la eficiencia de conversión de una celda solar de primera generación que es aproximadamente del 35%. Esto nos hace pensar que el rendimiento de las celdas solares podría aumentarse entre 2 y 3 veces si diferentes conceptos fundamentales concernientes a su diseño fueran entendidos y mejorados para obtener un producto de tercera generación, de bajo coste y alto rendimiento. Esto podría suponer un gran impacto económico, haciendo que la conversión fotovoltaica fuera una de las opciones más baratas para la producción de energía.

Se denominan celdas solares de tercera generación aquellas que permiten eficiencias de conversión eléctrica teóricas mucho mayores que las actuales y a un coste de producción mucho menor. Se trata de una tecnología en fase de experimentación por lo que se están aplicando diferentes estrategias con el fin de conseguir aumentos sustanciales en la eficiencia. Una de estas estrategias consiste en la fabricación de celdas multiunión, esto es, celdas construidas apilando varias celdas de unión simple con semiconductores con distinto *band gap*, con el fin de conseguir la conversión óptima de fotones de un rango amplio de longitudes de onda. Otra vía de investigación abierta se centra en las llamadas celdas de banda intermedia, que permiten la absorción de fotones de energía inferior al *band gap* gracias a una "banda intermedia" situada en el seno del mismo. Otras celdas de tercera generación son: celdas de portadores calientes (implican la conversión de la energía de exceso de los fotones con energías superiores a la del *band gap* de la celda en energía eléctrica), celdas de conversión del espectro incidente (el espectro solar policromático es transformado en fotones con una distribución más estrecha de longitudes de onda, de manera que sea más adecuada al *band gap* del semiconductor), celdas solares con múltiples caminos de absorción (el proceso de absorción es alterado de manera que puedan crearse múltiples pares electrón-hueco a partir de un fotón o, alternativamente, que varios fotones creen un solo par electrón-hueco), celdas termoelectricas, celdas solares sensibilizadas con colorante o celdas construidas con materiales orgánicos.

II. Celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC)

Entre las posibles celdas solares de tercera generación, una de las alternativas más prometedoras desde un punto de vista tecnológico consiste en utilizar celdas solares sensibilizadas mediante un colorante o DSSC (*Dye Sensitized Solar Cells*). La alternativa DSSC propuesta en 1991 por Grätzel⁸ implica la adsorción de un colorante sobre la superficie del semiconductor (ZnO_2 , TiO_2) que actúa como captador de la energía solar. La excitación inducida por el fotón tiene lugar en el colorante que transfiere un electrón al semiconductor iniciando el ciclo de corriente. El óxido de titanio tiene un *band gap* elevado, que sólo puede excitarse con radiación ultravioleta. El colorante extiende el rango de absorción hacia longitudes de onda mayores, hacia la zona del visible. De este modo las funciones de absorción y transporte de carga necesarias para el funcionamiento de una celda solar quedan separadas en las DSSC.

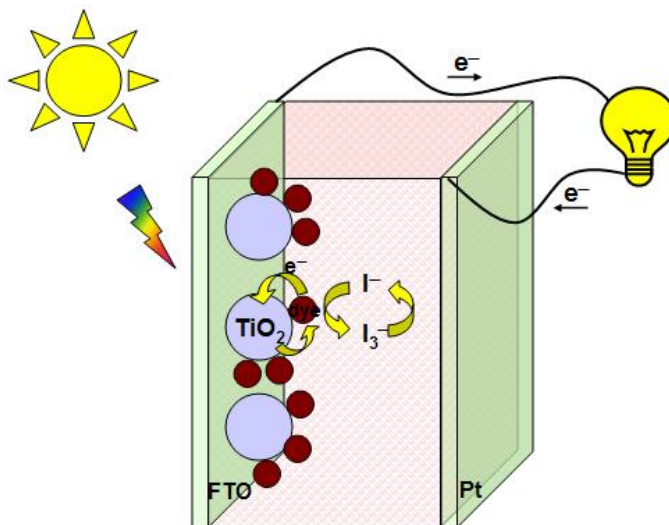


Figura I. Esquema general de una celda solar sensibilizada con colorante.

La principal ventaja que ofrece este tipo de celdas es que sus costes de fabricación son mucho menores que los de las celdas convencionales basadas en silicio. Además pueden imprimirse fácilmente sobre superficies flexibles y pueden construirse paneles portátiles, multiformas, semitransparentes, coloreados y decorativos. Aunque ésta es una tecnología relativamente nueva ya existen relojes comerciales que se abastecen de energía solar por medio de una celda de Grätzel. Sin embargo, por sus características de flexibilidad y variedad de colores y formas, el futuro de estas celdas se encuentra en nuevas aplicaciones que pasan por la decoración o por su integración en elementos arquitectónicos (figura II). Debido al uso de materiales transparentes podrán construirse por ejemplo ventanas de colores que, mientras dejan pasar la luz, la aprovechan para generar electricidad.

Por el momento se han conseguido eficiencias de hasta el 11,2% a escala de laboratorio, mientras que la eficiencia de módulos mayores realizados industrialmente se encuentra en el 7%. Actualmente existen numerosos grupos de investigación implicados en la mejora de la eficiencia y también de la estabilidad de este tipo de dispositivos. Se busca mantener una capacidad razonable de fotoconversión a lo largo de extensos periodos de tiempo.

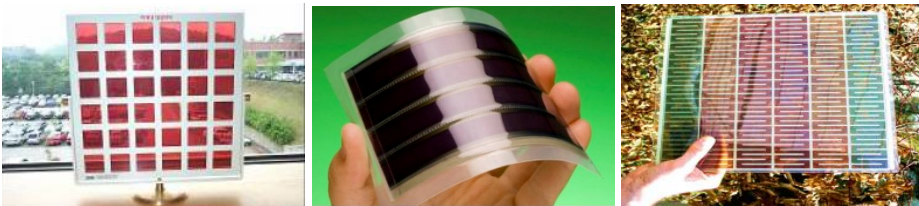
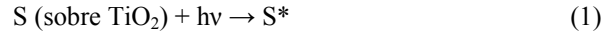


Figura II. Distintas celdas solares sensibilizadas con colorante. Es posible su impresión sobre superficies flexibles y pueden construirse paneles con una gran variedad de formas y colores.

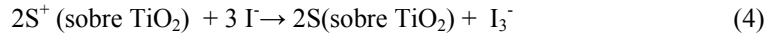
El principio de funcionamiento de una DSSC de tipo I aparece esquematizado en la figura IV. Al incidir sobre el fotoelectrodo la radiación es absorbida por el colorante (el TiO_2 es transparente a la luz visible) que pasa a su estado excitado (S^*):



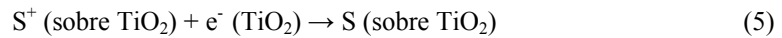
A partir del estado excitado del colorante (S^*) se produce la inyección electrónica hasta los estados en la banda de conducción del TiO_2 , y a su vez los electrones difunden a través de las nanopartículas hasta el sustrato conductor:



El circuito se cierra externamente en el contraelectrodo donde los electrones reducen el I_3^- a I^- , especie que repondrá electrones al nivel desocupado en el colorante, cerrando el ciclo de corriente:



Durante este ciclo se producen procesos no deseados que suponen una pérdida de la eficiencia de la celda solar. Los electrones inyectados en la banda de conducción del TiO_2 pueden recombinarse con el colorante oxidado (ecuación 5) o con los iones I_3^- en la superficie del semiconductor (ecuación 6):



Para obtener buenas eficiencias es necesario que los procesos de inyección (ecuación 2) y regeneración (ecuación 4) estén cinéticamente favorecidos con respecto a los procesos de recombinación (ecuaciones 5 y 6).

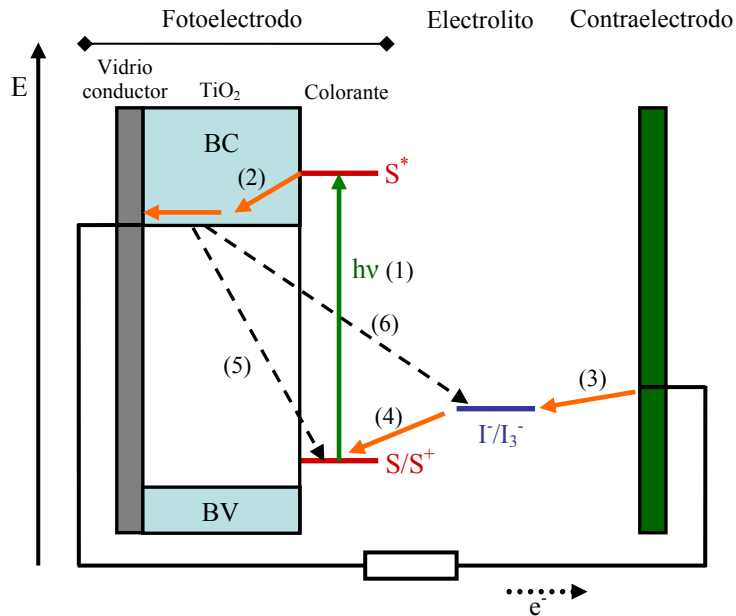


Figura IV. Esquema del funcionamiento de una DSSC de tipo I. Los procesos que tiene lugar son: excitación (1), inyección (2), reducción del electrolito (3), regeneración del colorante (4). Durante el ciclo pueden producirse pérdidas de eficiencia por recombinación (5 y 6).

La eficiencia de la celda vendrá marcada por las propiedades del semiconductor, del colorante y del electrolito regenerador. En este trabajo nos centraremos en el estudio de las propiedades del colorante y del semiconductor y la interacción entre ellos. En cuanto al electrolito regenerador existen en la actualidad varias vías de investigación abiertas, que incluyen la introducción de sales iónicas o electrolitos sólidos.^{10,11}

IV. Sensibilizadores

Las eficiencias más altas se han conseguido hasta el momento en celdas sensibilizadas con complejos de rutenio.^{12,13,14,15} Sin embargo, en los últimos años existe una marcada tendencia a la utilización de colorantes puramente orgánicos como sensibilizadores en DSSC. Se han sintetizado y estudiado diferentes colorantes y se han conseguido celdas solares con rendimientos bastante elevados (figura V).^{16,17}

Los colorantes puramente orgánicos presentan ventajas importantes sobre los complejos de rutenio. En primer lugar pueden sintetizarse y modificarse fácilmente y con un coste mucho menor que los complejos de rutenio. Es posible la introducción de distintos grupos funcionales en el esqueleto de los cromóforos que permiten modificar sus propiedades fotoquímicas y fotofísicas y ajustarlas para optimizar la eficiencia de las DSSCs. Estos colorantes presentan además mayores coeficientes de extinción molar en la zona visible del espectro, lo que facilita el proceso de captación de la luz solar. Por último, al no poseer estos colorantes metales raros como el rutenio o el platino, no existe la preocupación del posible agotamiento de las materias primas.

Los requisitos que es necesario tener en cuenta en relación al diseño molecular de colorantes orgánicos para su empleo en DSSC son los siguientes:

1. El colorante debe tener al menos un grupo de anclaje a través del cual adsorberse sobre la superficie del semiconductor (-COOH, -SO₃H, -PO₃H₂, -OH). Las moléculas que contienen grupos carboxilos pueden unirse a la superficie a través de una unión de tipo éster que proporciona un enlace fuerte y una buena transferencia electrónica.
2. Para que la inyección electrónica sea lo más eficiente posible la energía del orbital LUMO del colorante debe estar por encima del límite inferior de la banda de conducción del TiO₂. Por otro lado, para que la regeneración del colorante oxidado sea eficiente, la energía del orbital HOMO del colorante debe estar por debajo del potencial redox del par I₃⁻/I⁻.

3. Para que la captación de energía sea eficiente la molécula debe poseer elevados coeficientes de extinción molar cubriendo una zona lo más amplia posible del espectro de la luz solar.
4. Para que el tiempo de vida de la celda solar sea elevado el colorante orgánico debe ser estable en el estado fundamental, en el estado excitado y durante las reacciones redox que se producen durante el ciclo de funcionamiento.
5. Debe evitarse que se produzca agregación de las moléculas de colorante sobre la superficie de semiconductor, ya que la formación de agregados supone una disminución de eficiencia.
6. Debe suprimirse la recombinación de los electrones inyectados con el colorante oxidado o con el electrolito regenerador. Esta recombinación se minimiza cuando la separación de carga es eficiente (amplia separación espacial entre los grupos del colorante oxidado que portan la carga negativa y la superficie del TiO_2).

Los requisitos 1, 2 y 3 pueden satisfacerse con modificaciones en la estructura de los sensibilizadores que afecten a sus propiedades fotofísicas y electroquímicas. Entre las posibles modificaciones se encuentran la introducción de grupos donadores y aceptores de electrones en el esqueleto de los colorantes y la introducción de sustituyentes que aumenten la conjugación. Los requisitos 4, 5 y 6 en cambio pueden satisfacerse mediante la introducción de grupos voluminosos como cadenas largas o anillos aromáticos en el esqueleto del sensibilizador. En resumen, para conseguir mejorar la eficiencia de los colorantes puramente orgánicos es necesario el diseño de nuevos colorantes controlando tanto las propiedades fotofísicas y electroquímicas de los colorantes como su orientación y anclaje al semiconductor.

El número de posibles sustituciones que pueden realizarse sobre la estructura de un determinado colorante con el fin de modificar sus propiedades como sensibilizador es extremadamente elevado. Los métodos teóricos constituyen una potente herramienta que puede emplearse para la predicción de dichas propiedades, permitiendo esto realizar un primer barrido de colorantes y eliminar los que no cumplan los requisitos necesarios. La utilización de estos métodos puede suponer un ahorro importante de tiempo y de dinero en el estudio de sensibilizadores.^{18,19,20,21}

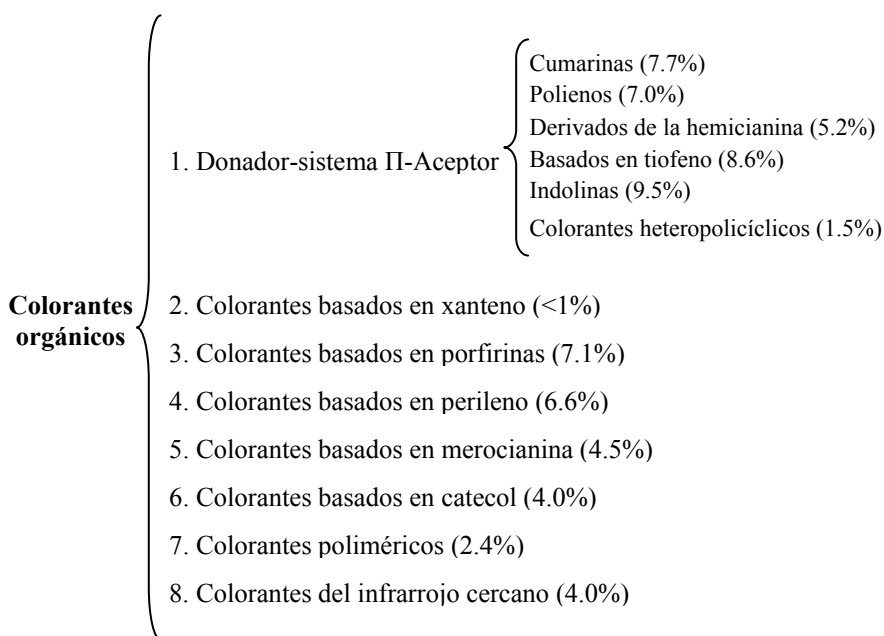


Figura V. Colorantes puramente orgánicos que se han sintetizado y estudiado para su empleo en DSSC. Entre paréntesis aparece el máximo de eficiencia que se ha conseguido con cada grupo de colorantes.

V. Objetivos y distribución de la memoria

En este trabajo se han estudiado mediante métodos cuánticos que se describen en el capítulo 1 diferentes aspectos relacionados con el funcionamiento y la eficiencia de las celdas solares sensibilizadas con colorantes orgánicos. Por una parte se ha trabajado sobre los aspectos relacionados con el semiconductor que actúa como receptor de carga en el proceso de inyección de electrones desde el colorante. En primera instancia se ha elegido óxido de titanio en su fase rutilo ya que es la forma más estable y mejor conocida. Aunque en la mayor parte de los experimentos se utiliza bajo forma policristalina, una superficie regular puede constituir una buena aproximación siempre y cuando exhiba un número adecuado de defectos. Se ha analizado la interacción de esta superficie con metanol, un disolvente que junto con el acetonitrilo se emplea a menudo en DSSCs. Haciendo uso de técnicas de cálculo de estructura electrónica adaptadas a sólidos mediante la introducción de condiciones periódicas, se han analizado los diferentes centros de adsorción y los procesos disociativos que tienen lugar (capítulo 2).

Por otra parte, se ha evaluado la idoneidad de diferentes colorantes para su uso en este tipo de celdas. Se ha comenzado con colorantes sencillos, cuyas propiedades han sido estudiadas anteriormente, como la alizarina, colorante de tipo I (capítulo 3) y el catecol, colorante de tipo II (capítulo 4). Se han estudiado a nivel DFT las propiedades estructurales y electrónicas de estos colorantes aislados y adsorbidos sobre diferentes agregados de TiO_2 y se ha estudiado la respuesta óptica de las diferentes estructuras utilizando TD-DFT. Un objetivo importante de esta parte del trabajo consiste en comprobar la idoneidad de la TD-DFT en tiempo real para reproducir el espectro electrónico de colorantes orgánicos. La TD-DFT en tiempo real permite considerar sistemas de mayor tamaño que los estudiados en los trabajos teóricos llevados a cabo hasta ahora y construir modelos que se acercan más a las condiciones experimentales. Otro objetivo importante de esta parte del trabajo consiste en comprobar cuál es el agregado de TiO_2 más pequeño con el que se pueden simular de forma semicuantitativa todas las características de la estructura electrónica del sistema colorante-semiconductor.

Por último se han estudiado varios colorantes de la familia de las cumarinas con el objetivo de determinar la relación entre ciertos parámetros obtenidos a partir de los cálculos y la eficiencia de los distintos colorantes estudiados (capítulo 5). En la última parte de este capítulo se muestra cómo pueden aplicarse los criterios establecidos como una ayuda para el diseño de nuevos colorantes, con más eficiencia que los existentes.

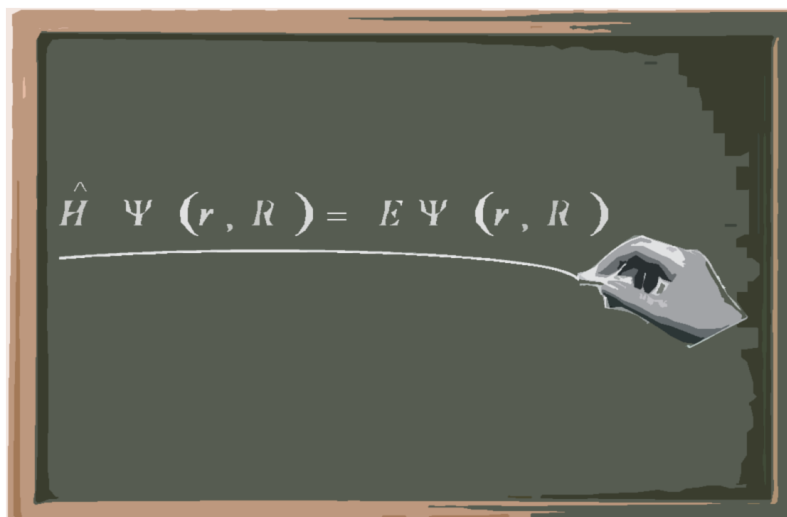
VI. Referencias

- ¹ Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338.
- ² Chapin, D.M.; Fuller, C.S.; Pearson, G.L. *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 676.
- ³ Green, M.A. *Physica E* **2002**, *14*, 65.
- ⁴ Green, M. A, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2001**, *9*, 123.
- ⁵ Brown, G. F.; Junquiao, W. *Laser & Photonics Reviews* **2009**, *4*, 394.
- ⁶ Conibeer, G. *Materials Today* **2007**, *10*, 42.
- ⁷ Shockley, W.; Queisser, H. J. *J. App. Phys.* **1961**, *32*, 510.
- ⁸ O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737
- ⁹ Duncan, W.R.; Prezhdo, O.V. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 143.
- ¹⁰ Grätzel, M. *J. Photochem. Photob. C: Photochem. Rev.* **2003**, *4*, 145.
- ¹¹ Guillén, E.; Fernández-Lorenzo, C.; Alcántara, R.; Martín-Calleja, J.; Anta, J.A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 1846.
- ¹² Nazeeruddin, M.K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R. Müller, E.; Liska, P. Vlachopolous, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- ¹³ Nazeeruddin, M.K.; Pechy, P. *Chem. Commun.* **1997**, 1705.
- ¹⁴ Nazeeruddin, M.K.; Pechy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S.M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P. Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G.B.; Bignozzi, Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613.
- ¹⁵ Robertson, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338.
- ¹⁶ Mishra, A.; Fischer, M.K.R.; Bäulere, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474.
- ¹⁷ Ooyama, Y.; Harima, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2903.
- ¹⁸ Xu, J.; Zhang, H.; Liang, G.; Wang, L.; Xu, W.; Cui, W.; Li, Z. *J. Serb. Chem. Soc.* **2010**, *75*, 259.
- ¹⁹ Labat, F.; Ciofini, I.; Hratchian, H.P.; Frisch, M.; Raghavachari, K.; Adamo, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14290.

²⁰ Heera T.R.; Cindrella, L. *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 523.

²¹ Zhang, X.; Zhang, J.; Xia, Y. *J. Photochem. Photob. A: Chem.* **2008**, *194*, 167.

CAPÍTULO 1



MÉTODOS

Capítulo 1. Métodos

1.1 Introducción

La determinación de la estructura electrónica y de las propiedades de un sistema a escala atómica en el contexto no relativista requiere la resolución de la *ecuación de ondas de Schrödinger*. La formulación general de dicha ecuación incluye la dependencia del sistema con el tiempo. Sin embargo, en presencia de un potencial independiente del tiempo, las fuerzas que actúan sobre el sistema son también independientes del tiempo y solamente dependen de las coordenadas de las partículas cargadas que forman dicho sistema. El sistema puede existir en un estado *estacionario* de energía constante y densidad de probabilidad independiente del tiempo. Bajo estas condiciones la ecuación de Schrödinger se puede simplificar por separación de las variables coordenadas-tiempo dando lugar a la *ecuación de Schrödinger independiente del tiempo* que se puede escribir como:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.1)$$

donde \vec{r} y \vec{R} se refieren a las coordenadas electrónicas y nucleares respectivamente, \hat{H} es el operador Hamiltoniano del sistema cuyo valor propio E es la energía total del sistema y cuya función propia Ψ es la función de ondas del sistema. Para un sistema de N núcleos (de masas M_I y cargas Z_I) y n electrones, el Hamiltoniano en unidades atómicas ($\hbar = 1$, $m_e = 1$, $e = 1$, $4\pi\epsilon_0 = 1$, donde m_e es la masa del electrón y e la carga del electrón) se escribe como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (1.2)$$

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \hat{\nabla}_I^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (1.3)$$

siendo r_{iI} la distancia del electrón i al núcleo I , r_{ij} la distancia entre los electrones i y j , y R_{IJ} la distancia entre los núcleos I y J . En las expresiones (1.2) y (1.3) los dos primeros sumandos del miembro derecho representan las energías cinéticas de electrones y núcleos respectivamente, el tercer término representa la energía potencial debida a la atracción entre electrones y núcleos, y los dos últimos términos corresponden a la energía potencial debida a las repulsiones interelectrónicas e internucleares respectivamente.

Todas las propiedades de un sistema son calculables mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger (1.1) con el hamiltoniano definido anteriormente (1.3), encontrando las funciones propias (Ψ) y los valores propios (E) que satisfacen la ecuación. Sin embargo la ecuación es muy difícil de resolver incluso para el caso de sistemas muy pequeños, como la molécula H_2^+ . Por este motivo es necesario encontrar aproximaciones lo más precisas posibles que permitan resolver la ecuación de Schrödinger con un margen de error pequeño y conocido. Una de las más empleadas con este fin es la *aproximación de Born-Oppenheimer*, en la cual se tiene en cuenta que la masa de los electrones es mucho menor que la de los núcleos, y por lo tanto su velocidad será mucho mayor. Esto nos permite considerar los núcleos fijos y estudiar el comportamiento de los electrones.

Considerar fijas las posiciones nucleares simplifica mucho la resolución de la ecuación de Schrödinger para un sistema poliatómico. Por una parte desaparece el término de energía cinética de los núcleos (\hat{T}_N). Por otro lado el término de energía potencial internuclear (\hat{V}_{NN}) se hace constante para cada configuración de los núcleos. Omitir este término del hamiltoniano no afecta a las funciones de onda y simplemente hará que cada valor propio de la energía (E) varíe en una constante. Así el hamiltoniano de un sistema poliatómico (1.3) queda reducido a un *Hamiltoniano electrónico* y la ecuación de Schrödinger poliatómica a la *ecuación de Schrödinger electrónica*:

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E_e \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (1.4)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (1.5)$$

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.6)$$

Para obtener la energía total del sistema para una configuración nuclear es necesario sumar a E_e el término de repulsión electrostática de los núcleos:

$$E = E_e(\vec{R}) + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (1.7)$$

En mecánica cuántica no relativista el espín electrónico hay que añadirlo como una coordenada electrónica adicional que denotaremos por σ y que puede tomar los valores de $+1/2$ (α) y $-1/2$ (β). Genéricamente nos referiremos a las 4 coordenadas de cada electrón como $\vec{\chi}_i = \vec{\chi}_i(\vec{r}_i, \vec{\sigma}_i)$ siendo \vec{r}_i las coordenadas espaciales y $\vec{\sigma}_i$ la coordenada de espín. La función de onda electrónica que se propone para un sistema poliatómico de n electrones es:

$$\Psi = \Psi(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2, \dots, \vec{\chi}_n) \quad (1.8)$$

La función de onda debe ser antisimétrica respecto al intercambio de todas las coordenadas ($\vec{\chi}_i$) de cualquier par de electrones. Este requerimiento se conoce como *Principio de antisimetría de Pauli* y constituye un postulado independiente de la ecuación de Schrödinger.

$$\Psi(\vec{\chi}_1, \dots, \vec{\chi}_i, \dots, \vec{\chi}_j, \dots, \vec{\chi}_n) = - \Psi(\vec{\chi}_1, \dots, \vec{\chi}_j, \dots, \vec{\chi}_i, \dots, \vec{\chi}_n) \quad (1.9)$$

La función de onda por sí sola no tiene significado físico, pero su cuadrado representa la probabilidad de encontrar a los electrones $1, 2, \dots, n$ simultáneamente en los elementos de volumen $d\vec{\chi}_1, d\vec{\chi}_2, \dots, d\vec{\chi}_n$. Esta interpretación implica que la integral

del cuadrado de $\Psi(\vec{\chi}_i)$ extendida a todo el espacio es igual a uno, o lo que es lo mismo, que la función de onda esté *normalizada*.

$$\int \dots \int |\Psi(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2, \dots, \vec{\chi}_n)|^2 d\vec{\chi}_1 d\vec{\chi}_2 \dots d\vec{\chi}_n = 1 \quad (1.10)$$

A partir de la función de onda electrónica podemos conocer el valor esperado de cualquier propiedad observable del sistema representando dicha propiedad mediante un operador adecuado \hat{O} y aplicando la siguiente expresión:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \dots \int \Psi^* \hat{O} \Psi d\vec{\chi}_1 d\vec{\chi}_2 \dots d\vec{\chi}_n = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \quad (1.11)$$

La expresión (1.11) indica que la propiedad O es un funcional de la función de onda.

Una vez establecida la aproximación de Born-Oppenheimer es necesario encontrar una forma de hallar de modo sistemático la energía y la función de onda del estado fundamental del sistema. Con este fin podemos aplicar el *principio variacional*, que ocupa un papel fundamental en todos los métodos de la mecánica cuántica. Este principio establece que si aplicamos el operador Hamiltoniano \hat{H} a una función de prueba Ψ' para obtener el valor esperado de la energía, el valor obtenido será siempre mayor o igual que la energía verdadera del estado fundamental E_0

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = E' \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (1.12)$$

La igualdad sólo se da si $\Psi' = \Psi_0$, la función de onda exacta del estado fundamental. Teniendo en cuenta el principio variacional, obtendremos la mejor aproximación posible a la función de onda exacta del sistema buscando la función que minimice la energía.

1.2 Modelo de electrones independientes

Resulta imposible resolver de manera analítica la ecuación de Schrödinger electrónica, debido al término de repulsión interelectrónica (\hat{V}_{ee}) incluido en el hamiltoniano (1.6). Existen dos grandes conjuntos de métodos empleados principalmente en química computacional: los de primeros principios basados en el método Hartree-Fock y los basados en la Teoría del Funcional de la Densidad. En ambos se supone, en una primera aproximación, que los electrones no interactúan entre sí, para luego añadir correcciones a los modelos que den cuenta de estas interacciones.

Considerar un *modelo de electrones independientes* supone la eliminación del término \hat{V}_{ee} del Hamiltoniano electrónico y, como consecuencia, el operador se descompone en términos que actúan sólo sobre las coordenadas de un electrón:

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^N \frac{Z_l}{r_{il}} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{l=1}^N \frac{Z_l}{r_{il}} \right) = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i \quad (1.13)$$

En estas condiciones podemos aproximar la función de onda electrónica del sistema poliatómico (Ψ'_e) como el producto de funciones de onda monoeléctricas, llamadas *espín-orbitales* (Φ_i), que a su vez pueden expresarse como el producto de una función espacial (ϕ_i) y una función de espín (σ_i):

$$\Psi'_e = \prod_{i=1}^n \Phi_i = \Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_n \quad (1.14)$$

$$\Phi_i(\vec{r}_i, \sigma_i) = \phi_i(\vec{r}_i) \cdot \sigma_i \quad (1.15)$$

Con el modelo de electrones independientes conseguimos transformar la ecuación de Schrödinger electrónica del sistema poliatómico en un conjunto de ecuaciones de Schrödinger monoeléctricas que sí pueden resolverse:

$$\frac{\hat{h}_i \Phi_i}{\Phi_i} = \varepsilon_i \quad (1.16)$$

$$\hat{h}_i \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (1.17)$$

$$E_e = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \quad (1.18)$$

Podemos expresar la función de onda como un *determinante de Slater*:

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \Phi_n(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(N) & \Phi_2(N) & \dots & \Phi_n(N) \end{vmatrix} \quad (1.19)$$

donde la constante que multiplica al determinante es el factor de normalización cuando los espín-orbitales utilizados son ortonormales, una elección muy conveniente ya que reduce el coste computacional del cálculo.

Si intercambiamos las coordenadas de dos electrones, en el determinante cambiamos una fila por otra, lo que hace que cambie su signo, cumpliéndose así el *Principio de Antisimetría*. Por otra parte, si incluimos dos espín-orbitales iguales, el determinante tendría dos columnas iguales, con lo que se anularía, razón por la cual este principio también recibe el nombre de *Principio de Exclusión de Pauli*, que indica que no puede haber más de un electrón en un espín-orbital dado. Por tanto, dos electrones con el mismo espín tienen probabilidad nula de encontrarse en el mismo punto del espacio tridimensional y obliga a que se mantengan separados el uno del otro (hueco de Fermi). A este fenómeno se le suele llamar repulsión o *correlación de Pauli* aunque no responde a una fuerza física clásica sino que es una consecuencia de que las funciones de onda deben ser antisimétricas respecto al intercambio.

1.3 Aproximación Hartree-Fock

Como se ha indicado anteriormente el método Hartree-Fock parte de la aproximación de electrones independientes. La función de onda inicial consiste en un producto de espín-orbitales ortonormales expresada como un determinante de Slater (1.19), que puede escribirse abreviadamente de la siguiente forma:

$$\Psi = |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_n\rangle \quad (1.20)$$

La repulsión interelectrónica se tiene en cuenta de un modo promediado. Aplicando el método variacional se deducen las ecuaciones de Hartree-Fock (HF) que tienen la forma:

$$\hat{f}_1 \Phi_i(1) = \varepsilon_i \Phi_i(1) \quad (1.21)$$

donde ε_i es la energía del espín-orbital Φ_i y \hat{f}_1 es el operador de Fock que actúa sobre el electrón 1 asignado arbitrariamente al espín-orbital Φ_i :

$$\hat{f}_1 = \hat{h}_1 + \sum_j \left\{ \hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right\} \quad (1.22)$$

donde \hat{h}_1 es el hamiltoniano monoeléctrico del modelo de electrones independientes (1.13) que actúa sobre las coordenadas del electrón 1. \hat{J} es el *operador de Coulomb*, que da cuenta del potencial de repulsión promedio que ejercen los demás electrones sobre uno dado. Por último, \hat{K} es el *operador de intercambio*, un operador con carácter no local y sin interpretación física clásica, que aparece como consecuencia del carácter antisimétrico de la función de onda. Estos operadores introducen la corrección necesaria al modelo de partida para dar cuenta de la interacción interelectrónica y tienen la siguiente forma:

$$\hat{J}_j(1) \Phi_i(1) = \left\{ \int \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(2) d\tau_2 \right\} \Phi_i(1) \quad (1.23)$$

$$\hat{K}_j(1) \Phi_i(1) = \left\{ \int \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_i(2) d\tau_2 \right\} \Phi_j(1) \quad (1.24)$$

El operador de Fock depende por tanto de sus autofunciones (Φ_i) y esto hace que deba ser resuelto de manera iterativa. Se supone un conjunto de espín-orbitales de partida, se construye con ellos el operador de Fock y se resuelven las ecuaciones de HF, obteniendo un nuevo conjunto de espín-orbitales mejorados que incluyen las contribuciones energéticas de la repulsión interelectrónica promediada y del intercambio electrónico. Este nuevo conjunto de espín-orbitales se vuelve a utilizar para construir un nuevo operador de Fock mejorado que se utiliza de nuevo en las ecuaciones de HF para obtener un nuevo conjunto de espín-orbitales mejorados. Se repite este proceso hasta alcanzar la convergencia. Este método iterativo se llama del campo autoconsistente (SCF).

Para facilitar el cálculo los espín-orbitales HF se expresan como una combinación de funciones llamadas funciones de base:

$$\Phi_a = \sum_j c_{ja} \theta_j \quad (1.25)$$

Si el conjunto de funciones de base empleado forma un conjunto completo, la energía y la función de onda del sistema que se obtienen son las exactas dentro del método HF. Estrictamente haría falta un conjunto infinito de funciones de base para formar un conjunto completo, sin embargo, escogiendo un conjunto finito apropiado de funciones puede representarse de forma adecuada los espín-orbitales y se llega a resultados muy precisos. Conforme mayor sea la base más completo será el conjunto de funciones y obtendremos mejores resultados en el cálculo, pero también será mayor el coste computacional. Es necesario llegar a un compromiso entre la precisión que se requiere para representar correctamente el sistema y el coste computacional necesario para ello.

Sustituyendo la expresión 1.25 en las ecuaciones de Hartree-Fock (1.21) se obtienen las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan-Hall:

$$\sum_{j=1}^M F_{ij} c_{ja} = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M S_{ij} c_{ja} \quad (1.26)$$

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) \hat{f}_1 \theta_j(1) d\tau_1 \quad (1.27)$$

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\tau_1 \quad (1.28)$$

donde M es el número de funciones de base empleadas, c_{ja} son los coeficientes de la combinación lineal y ε_a es la energía del espín-orbital Φ_a . Por cada función de base que incluyamos en la combinación lineal obtendremos una ecuación de este tipo. El conjunto completo de M ecuaciones se puede expresar en una única ecuación matricial:

$$\mathbf{F} \mathbf{c} = \mathbf{S} \mathbf{c} \boldsymbol{\varepsilon} \quad (1.29)$$

donde \mathbf{F} es la matriz de Fock de elementos F_{ij} , \mathbf{S} es la matriz de solapamiento de elementos S_{ij} , \mathbf{c} es una matriz de $M \times M$ de elementos c_{ja} y $\boldsymbol{\varepsilon}$ es una matriz diagonal de $M \times M$ con las energías de los espín-orbitales ε_a .

Hemos transformado el problema del cálculo de los espín-orbitales en el problema del cálculo de los coeficientes c_{ja} . Estos han de calcularse de modo iterativo (SCF), obteniendo en cada paso un nuevo conjunto de coeficientes y continuando con el proceso hasta alcanzar la convergencia.

1.4 Métodos post-Hartree-Fock

En el método Hartree-Fock las repulsiones interelectrónicas se tienen en cuenta de modo promediado, lo que conduce a una sobreestimación de las mismas. Como resultado de esto, la energía del modelo HF es siempre más alta que la energía exacta del sistema. Se define la *energía de correlación* como la diferencia entre la energía exacta no relativista del sistema y la obtenida utilizando HF:

$$E_{\text{correl}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}} \quad (1.30)$$

Se suele distinguir entre dos contribuciones principales a la energía de correlación, conocidas como energías de correlación dinámica y estática. La correlación electrónica dinámica refleja la interacción interelectrónica de corto alcance y, por tanto, siempre está presente ya que deriva del hecho de construir la función polielectrónica a partir de funciones monoeléctricas. La correlación electrónica estática o de largo alcance aparece como consecuencia de la casi degeneración de las diferentes configuraciones electrónicas.

Se han desarrollado diferentes métodos para aproximar la energía de correlación y corregir la energía Hartree-Fock. En función de la estrategia utilizada para resolver las ecuaciones, los métodos se clasifican en variacionales y perturbacionales. Además, dependiendo de la función de onda tomada como punto de partida, se distingue entre métodos monoconfiguracionales y multiconfiguracionales.

1.4.1 Interacción de configuraciones

El método post-Hartree-Fock más popular es el llamado *Interacción de Configuraciones*.¹ Para tener en cuenta la energía de correlación electrónica se define la función de onda del sistema como una combinación lineal de determinantes de Slater, cuyos coeficientes se determinan variacionalmente. A cada distribución electrónica de espín-orbitales se le llama *configuración electrónica*. Al definir la función de onda del sistema como combinación lineal de determinantes de Slater se puede producir la interacción de diversas configuraciones electrónicas, no quedando

los electrones confinados en unos determinados espín-orbitales de una configuración concreta. Con este método se puede recuperar parte de la correlación electrónica.

En general, un conjunto de M funciones de base genera un conjunto de M funciones espaciales y, por tanto, $2M$ espín-orbitales diferentes. Ordenando los espín-orbitales por energía y escogiendo los n de más baja energía (para ser ocupados por los n electrones del sistema), se construye un determinante de Slater que es la función de onda HF del estado fundamental Ψ_0 . Sin embargo, quedan $2M-n$ espín-orbitales sin ocupar o “virtuales”. Si se hiciera una combinación lineal de todas las posibles configuraciones electrónicas teniendo en cuenta todos los espín-orbitales posibles del sistema (ocupados y virtuales), se obtendría la energía exacta del sistema. Estos cálculos, llamados de *Interacción de Configuraciones Completa* (Full-CI), son extremadamente costosos desde el punto de vista computacional, haciendo que en la práctica sean inviables para sistemas grandes. Por este motivo nunca se utilizan todas las configuraciones posibles sino las que parecen más probables. En cualquier caso es perfectamente conocido el modo de llegar a soluciones cada vez más exactas; se trata de usar una base grande y un conjunto de configuraciones elevado.

Uno de los métodos CI más utilizados es el CISD, en el que se incluyen todas las mono y diexcitaciones. Aunque se trata de un método fácil de comprender e implementar, tiene ciertas limitaciones que hacen poco adecuada su aplicación a sistemas grandes. En concreto, los cálculos CI truncados presentan el problema de la inconsistencia con el tamaño. Así, la energía de un sistema A-B en el que A y B están infinitamente alejados no es igual a la suma de las energías de A y B obtenidas por separado.

1.4.2 Métodos perturbativos

Los métodos basados en la teoría de perturbaciones se basan en la separación del hamiltoniano electrónico en dos términos:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \quad (1.31)$$

donde \hat{H}_0 representa el hamiltoniano del sistema sin perturbar y $\lambda\hat{H}'$ es una perturbación aplicada a \hat{H}_0 como una corrección.

Se persigue relacionar las funciones propias y los valores propios desconocidos del sistema perturbado con las del sistema sin perturbar. Así la función de onda y la energía del sistema se expresan como una serie de potencias del parámetro λ :

$$\Psi = \Psi^0 + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \lambda^3\Psi^{(3)} + \dots \quad (1.32)$$

$$E = E^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (1.33)$$

La función de onda sin perturbar Ψ^0 es la función de HF. La perturbación $\lambda\hat{H}'$ corresponde, por tanto, a la diferencia entre las repulsiones electrónicas verdaderas y el potencial interelectrónico promedio de HF. Las funciones Ψ^n representan las correcciones de orden n a la función de onda, así como los valores $E^{(n)}$ corresponden a las correcciones de orden n a la energía de HF (E^0). Este método fue propuesto por Møller y Plesset,² y se denota por MPn, en función del orden n en el que se trunque la serie. La energía MP1 es idéntica al valor de HF. MP2 es el método perturbativo más simple y práctico para introducir correlación electrónica e incorpora, únicamente, correcciones de energía hasta segundo orden.

Los cálculos MP truncados en cualquier orden son consistentes con el tamaño, lo que combinado con su menor coste computacional respecto a los métodos CI los convierte en muy atractivos. Sin embargo, no son variacionales, y pueden conducir a una energía por debajo de la verdadera. Por otra parte, presentan problemas con los sistemas que tienen estados fundamentales de capa abierta cuando los cálculos se basan en una función de onda SCF sin restringir, pudiendo conducir a errores serios en las energías calculadas como consecuencia de la contaminación de espín. Otras limitaciones del método son que no funciona bien a geometrías lejos del equilibrio y que no es generalmente aplicable a estados electrónicos excitados. Pese a ello, debido a la eficiencia computacional y a los buenos resultados para las propiedades moleculares, el método MP2 es uno de los métodos más usados para incluir los

efectos de la correlación en las propiedades de equilibrio del estado fundamental molecular.

1.4.3 Coupled Cluster

La teoría de *coupled-cluster* (CC),^{3,4,5} define la función de onda exacta del estado fundamental del siguiente modo:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi^0 \quad (1.34)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n \quad (1.35)$$

donde Ψ^0 es la función de onda HF del estado fundamental y \hat{T} es un operador de excitación, definido como la suma del operador de excitación de una partícula (\hat{T}_1) más el operador de excitación de dos partículas (\hat{T}_2), etc.

El efecto de $e^{\hat{T}}$ es expresar la función de onda como una combinación de determinantes de Slater que incluyen Ψ^0 y todas las posibles excitaciones de los electrones desde los espín-orbitales ocupados a los virtuales. La mezcla en la función de onda de determinantes de Slater con distintos grados de excitación electrónica proporciona una estimación de la correlación electrónica.

En la práctica, es necesario aproximar el operador \hat{T} considerando únicamente algunos de los términos que lo componen. La contribución más importante a \hat{T} la aporta \hat{T}_2 , y considerar sólo este término da lugar al método CCD. El siguiente paso para mejorar el método es incluir el operador \hat{T}_1 , lo cual da lugar al método CCSD. El método CCSDT, que incluye también las excitaciones de tres partículas, proporciona resultados muy precisos para las energías de correlación, pero es computacionalmente muy costoso y es factible únicamente para moléculas muy pequeñas. Uno de los métodos actuales más utilizados para incluir de forma precisa la correlación electrónica es el CCSD(T), en el que el efecto de las excitaciones triples se incluye de

forma aproximada. Este último método combina un alto grado de precisión y una mayor aplicabilidad lo cual permite el cálculo de moléculas de tamaño medio. La gran ventaja de los métodos CC es que son consistentes con el tamaño, al contrario de lo que ocurría con los métodos CI, pero, a diferencia de estos últimos, no son variacionales.

1.4.4 Métodos multiconfiguracionales

Los métodos monoconfiguracionales vistos hasta ahora no son aplicables a cualquier tipo de problema. Existen sistemas y fenómenos para los cuales una función de onda HF no constituye un buen punto de partida, especialmente cuando la correlación electrónica estática es importante. Son ejemplos de estos casos algunos estados electrónicos excitados y los estados de transición en reacciones químicas, cuya descripción requiere de varias configuraciones electrónicas. La necesidad de poder tratar de forma correcta este tipo de sistemas ha dado lugar al desarrollo de los llamados métodos multiconfiguracionales. La teoría MCSCF (*multiconfigurational self-consistent field*) aparece como una extensión del método Hartree-Fock para tratar las situaciones anteriormente descritas y con la finalidad de proporcionar una función de orden cero cualitativamente correcta. La función de onda MCSCF se construye como una combinación lineal de determinantes de Slater y tanto los orbitales moleculares como los coeficientes de cada determinante se optimizan aplicando el teorema variacional. En el caso de una sola configuración, el proceso MCSCF sería equivalente al modelo HF. El método MCSCF más comúnmente utilizado es el CASSCF^{6,7,8} (*complete active space SCF*). En él, los orbitales se clasifican en inactivos, activos y secundarios, dependiendo del papel que juegan en la construcción de la función de onda polieletrónica. Los orbitales inactivos están doblemente ocupados por electrones inactivos. Los electrones activos se distribuyen en el conjunto de orbitales activos, mientras que los orbitales secundarios (o virtuales) constituyen el resto del espacio orbital. La función de onda CASSCF se forma mediante una combinación lineal de todas las configuraciones posibles que se pueden construir entre los orbitales activos y electrones activos consistentes con la simetría espacial y de espín requerida. La elección del espacio orbital activo no siempre es fácil. Ésta debe estar determinada por los aspectos químicos del problema estudiado. A nivel CASSCF se tiene en cuenta la correlación electrónica estática. La correlación

dinámica se puede aproximar bien mediante métodos variacionales como “*multireference CP*” (MRCI)^{9,10} o empleando teoría de perturbaciones mediante el método CASPT2^{11,12} (“*complete active space perturbation theory to second order*”). La aproximación CASSCF/MRCI toma como punto de partida para un cálculo CI convencional la función de onda CASSCF. Este tipo de cálculos conlleva el uso de grandes recursos de computación y, a menudo, resultan impracticables. El método CASPT2 consiste en un tratamiento de perturbaciones a segundo orden, en el que la función de referencia es de tipo CASSCF. Éste ha dado resultados de alta calidad, similar a la obtenida con los cálculos MRCI, pero con un esfuerzo computacional significativamente menor.

1.5 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La *Teoría del Funcional de la Densidad* (DFT) se ha convertido, a lo largo de los últimos diez años, en el método más utilizado para realizar cálculos a gran escala que incluyen electrones interaccionantes. Esto se debe a que la DFT es conceptualmente más sencilla y requiere un menor coste computacional que algunos de los métodos post-Hartree-Fock descritos anteriormente. De esta manera resulta posible tratar sistemas de mayor tamaño que si se utilizaran aproximaciones tradicionales de la mecánica cuántica, lo que constituye una gran ventaja porque permite obtener resultados comparables con datos experimentales.

La DFT surge con el propósito de encontrar funciones que impliquen menos variables que la propia función de onda, y por tanto menos información, pero que puedan utilizarse para calcular la energía y otras propiedades de un sistema. Se busca que la energía y propiedades del sistema pasen de ser funcionales de la función de onda a ser funcionales de otro observable.

Una función que responde a estas características es la densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$, que constituye el parámetro clave de esta teoría. La densidad electrónica se define como la siguiente integral múltiple que se extiende sobre las coordenadas de espín de todos los electrones del sistema y sobre todas las coordenadas espaciales menos una:

$$\rho(\vec{r}) = n \int \cdots \int |\Psi(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2, \dots, \vec{\chi}_n)|^2 d\sigma_1 d\vec{\chi}_2 \dots d\vec{\chi}_n \quad (1.36)$$

La densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ determina la probabilidad de encontrar un electrón cualquiera de los n electrones del sistema dentro de un elemento de volumen $d\vec{r}_1$ con una coordenada de espín arbitraria, mientras que el resto de los $n-1$ electrones del sistema se encuentran en coordenadas espaciales y de espín arbitrarias en el estado representado por Ψ . Su integración extendida a todo el espacio tiene como resultado el número total de electrones del sistema:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad (1.37)$$

Además, como los núcleos son cargas positivas puntuales que atraen fuertemente la densidad electrónica, las posiciones nucleares corresponderán a los máximos de la densidad electrónica. Por último, también se pueden determinar las cargas nucleares (Z_A) a partir de la densidad electrónica teniendo en cuenta que para cada núcleo A , situado en un máximo de densidad electrónica \vec{R}_A , se cumple la siguiente expresión:

$$\left. \frac{\partial \bar{\rho}(r_A)}{\partial r_A} \right|_{r_A=0} = -2Z_A \rho(\vec{R}_A) \quad (1.38)$$

siendo r_A la distancia radial respecto al núcleo A y $\bar{\rho}$ la densidad promediada esféricamente.

1.5.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn

En el campo de la química computacional se utiliza la formulación de Kohn-Sham de la DFT. Los fundamentos básicos de esta teoría se encuentran en dos teoremas propuestos por Hohenberg y Kohn entre 1964 y 1965.¹³

- El **primer teorema de HK** establece que todas las propiedades de un sistema en estado estacionario en el estado fundamental pueden expresarse como un funcional de la densidad electrónica.

$$E_0 = E[\rho_0] \quad (1.39)$$

La energía total de un sistema con N electrones interaccionantes en su estado fundamental es un funcional unívoco de la densidad electrónica del estado fundamental, por tanto ρ_0 determina la energía total del estado fundamental. Podemos simplificar el problema de obtener una función de onda dependiente de $4N$

coordenadas obteniendo la densidad electrónica que depende sólo de las tres coordenadas espaciales.

- El *segundo teorema de HK* se obtiene al aplicar el principio variacional a la energía cuando ésta se expresa en función de la densidad electrónica. Si ρ' no es la densidad del estado fundamental, ρ_0 , entonces $E(\rho') > E(\rho_0)$.

Puede así encontrarse la verdadera densidad electrónica del estado fundamental minimizando $E(\rho)$ con respecto a $\rho(\vec{r})$, añadiendo algunas restricciones a la densidad electrónica. Debe ser positiva en cualquier punto del espacio y su integración en todo el espacio debe ser igual al número total de electrones del sistema. Además debe estar asociada a un potencial externo que defina un Hamiltoniano y una función de onda antisimétrica. A esta condición se le llama v-representabilidad.

Levy reformuló los teoremas de Kohn y Sham con criterios más suaves para que una densidad sea aceptable.¹⁴ En dicha formulación, la única condición que debe cumplir la densidad, además de integrar al número de electrones del sistema y ser positiva, es estar asociada con una función de onda antisimétrica de N electrones, esto es ser N-representable.

1.5.2 Expresión de la energía como funcional de la densidad

Si la energía total del sistema es un funcional unívoco de la densidad electrónica, entonces también lo serán cada uno de los términos en los que ésta se divide. Dentro de la aproximación BO podremos expresarla como:

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0] \quad (1.40)$$

donde los tres términos de la suma corresponden a la energía cinética $T[\rho_0]$, la energía de repulsión interelectrónica $V_{ee}[\rho_0]$ y la energía de atracción entre electrones y núcleos $V_{Ne}[\rho_0]$. Este último término puede expresarse de modo exacto en función de la densidad:

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \quad (1.41)$$

$V_{Ne}[\rho_0]$ se denomina potencial externo y depende intrínsecamente del sistema concreto que estemos tratando, ya que la forma de la función depende de las posiciones y cargas nucleares. Sin embargo, la forma funcional de la energía cinética y de la interacción electrón-electrón es independiente del sistema concreto que estemos tratando, ya que depende únicamente del número total de electrones y no del potencial externo. Por eso, ambos términos energéticos se pueden unir en un solo funcional de validez universal ya que sirve para cualquier sistema. Dicho funcional universal se suele llamar funcional de Hohenberg-Kohn y daría cuenta del valor esperado para la aplicación conjunta de los operadores energía cinética y potencial electrón-electrón sobre la función de onda exacta del estado fundamental:

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (1.42)$$

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \quad (1.43)$$

La interacción interelectrónica puede a su vez escribirse como la suma de dos términos: uno que describe la contribución clásica para la repulsión electrostática de una distribución de carga consigo misma $J[\rho_0]$ y otro que incluye los efectos cuánticos de la correlación y el intercambio $E_{ee}^{ncl}[\rho_0]$:

$$V_{ee}[\rho_0] = J[\rho_0] + E_{ee}^{ncl}[\rho_0] \quad (1.44)$$

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{ee}^{ncl}[\rho_0] \quad (1.45)$$

De esta manera, la energía total se escribe de la siguiente forma:

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{ee}^{ncl}[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0] \quad (1.46)$$

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ee}^{ncl}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \quad (1.47)$$

Hasta aquí no se ha realizado ninguna aproximación. El principal reto de la DFT es derivar un funcional de la densidad exacto para los términos $T[\rho_0]$ y $E_{ee}^{ncl}[\rho_0]$.

1.5.3 Ecuaciones de Kohn y Sham

En la formulación de Kohn-Sham de la DFT se toma como referencia el modelo de electrones independientes, cuyas características se trataron en la sección 1.2, y se añaden algunas correcciones mediante las cuales se consigue obtener una expresión exacta para la energía del sistema real.¹⁵

Cualquier potencial que actúe sobre un sistema de electrones independientes será siempre un potencial que actúe sobre las coordenadas de un solo electrón, un potencial local, que adopta un único valor en cada punto del espacio. Suponiendo que actúen varios potenciales locales sobre el sistema, la suma de ellos seguirá siendo un potencial local al que llamaremos potencial efectivo, por ser éste el potencial global que sufre un electrón determinado. El valor total de un potencial local para un sistema de n electrones será la suma de los valores que adopta dicho potencial para cada uno de los electrones del sistema:

$$V_S = \sum_{i=1}^n V_{ef}(r_i) \quad (1.48)$$

El Hamiltoniano de un sistema de n electrones no interaccionantes sobre el que actúa un potencial determinado vendrá dado por:

$$\hat{H}_S = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^n V_{ef}(\vec{r}_i) \quad (1.49)$$

Para poder relacionar el sistema de referencia con el sistema real se define el potencial efectivo como aquel potencial que hace que la densidad electrónica del

sistema de referencia sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental del sistema real.

La densidad electrónica de un sistema de n electrones no interaccionantes se expresa en función de un conjunto de orbitales (Φ_i), llamados orbitales de Kohn-Sham, de la siguiente forma:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i|^2 \quad (1.50)$$

Como la densidad electrónica del sistema de referencia y la del sistema real son iguales por definición, podemos emplear el funcional de la densidad exacto para el sistema real y utilizar la densidad del sistema de referencia.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{Ne}[\rho] \quad (1.51)$$

Debemos encontrar expresiones exactas para los tres términos de la expresión (1.51). Ya hemos visto cómo expresar de manera exacta la energía de interacción electrón-núcleo (1.41) y la energía de interacción electrón-electrón (1.44) y (1.47). La densidad determina unívocamente la posición de los núcleos y por tanto el potencial V_{Ne} . Luego el funcional $V_{Ne}[\rho]$ es idéntico para los dos sistemas y no es necesario introducir ninguna corrección como consecuencia de la interacción de los electrones entre sí. Por otra parte, $V_{ee}[\rho]$ se expresó como la suma de dos términos, $J[\rho_0]$ y $E_{ee}^{ncl}[\rho_0]$, el segundo de los cuales contiene todas las correcciones que es necesario introducir a $J[\rho_0]$ para que sea igual a $V_{ee}[\rho]$.

Por último, el término de energía cinética para el sistema de referencia se expresa en función de los orbitales de KS:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i | \nabla^2 | \Phi_i \rangle \quad (1.52)$$

Posteriormente es necesario añadir una corrección a este término que dé cuenta de la interacción interelectrónica:

$$T = T_S + \Delta T \quad (1.53)$$

ΔT se define como la diferencia entre la energía cinética del sistema real interaccionante y la energía cinética de un sistema de referencia no interaccionante.

El funcional exacto de la energía tiene entonces la forma:

$$E[\rho_0] = T_S[\rho_0] + \Delta T[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{ee}^{ncI}[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0] \quad (1.54)$$

Podemos agrupar los dos términos cuyas formas funcionales son desconocidas ($\Delta T[\rho_0]$ y $E_{ee}^{ncI}[\rho_0]$) en un único término al que se denomina *energía de correlación-intercambio*:

$$E_{xc}[\rho_0] = \Delta T[\rho_0] + E_{ee}^{ncI}[\rho_0] \quad (1.55)$$

$$E[\rho_0] = T_S[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0] \quad (1.56)$$

Podemos poner todos los términos conocidos en función de los orbitales de KS del sistema de electrones independientes:

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Phi_i | \nabla^2 | \Phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint |\Phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Phi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \sum_{i=1}^N \int \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} |\Phi_i(r_1)|^2 d\vec{r}_1 \quad (1.57)$$

Aplicando el principio variacional deducimos las *ecuaciones de Kohn-Sham*:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \Phi_i = \epsilon_i \Phi_i \quad (1.58)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}_i) \right) \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (1.59)$$

$$\hat{f}^{KS} \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (1.60)$$

Para un sistema con n electrones tendremos n ecuaciones KS.

La ecuación (1.59) es igual que la que se deduce para el sistema de referencia, lo que nos dice que hemos llegado a la expresión para el potencial local efectivo que actúa sobre un sistema de electrones no interaccionantes para conseguir que tenga la misma densidad que el sistema real.

El único término que no conocemos de la expresión (1.58) es V_{XC} , que deriva de la energía de correlación intercambio E_{XC} . Podemos definir el potencial V_{XC} como la derivada del funcional de correlación-intercambio con respecto a la densidad electrónica:

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho} \quad (1.61)$$

El potencial efectivo depende de la densidad electrónica y por tanto de los orbitales que deben ser solución de la ecuación. Esto implica que las ecuaciones KS deben resolverse de modo iterativo, usando el método SCF, exactamente igual que se hacía con las ecuaciones HF. Además, como en HF, los orbitales de KS se determinan a través de funciones de base y los autovalores ε_i pueden asociarse a las energías de los orbitales, siempre que se emplee el funcional de correlación-intercambio exacto.

Con el uso de funciones de base, las ecuaciones de KS se transforman en una única ecuación matricial completamente análoga a la de HF:

$$F^{KS} c = SC\varepsilon \quad (1.62)$$

donde F^{KS} es la matriz de Kohn-Sham de elementos $F_{\mu\nu}^{KS}$ que incluyen el operador de Kohn-Sham \hat{f}_1^{KS} , S es la matriz de solapamiento de elementos S_{ij} , c es una matriz de elementos c_{ja} y ϵ es una matriz diagonal con las energías de los orbitales ϵ_a .

$$F_{\mu\nu}^{KS} = \int \theta_{\mu}^*(\vec{r}_1) \hat{f}_1^{KS} \theta_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (1.63)$$

$$\hat{f}_1^{KS} = -\frac{1}{2} \hat{\nabla}_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) \quad (1.64)$$

Esta formulación es exacta. Si se conociera el funcional de correlación-intercambio, mediante la metodología DFT obtendríamos la energía total exacta del sistema, incluyendo la correlación electrónica a un coste computacional similar al que tiene HF sin incluir la correlación electrónica. Sin embargo la forma del potencial de correlación-intercambio es desconocida, y nos vemos obligados a resolver estas ecuaciones exactas de forma aproximada.

La calidad de un cálculo DFT está determinada por la aproximación del funcional de correlación-intercambio, y esto ha motivado que se produzcan grandes esfuerzos para desarrollar funcionales apropiados.

1.5.4 Aproximación de densidad local

La aproximación más simple para estimar la energía de correlación-intercambio consiste en aproximar la contribución para cada punto aislado del espacio como una función que sólo depende de la densidad en ese punto. Es la aproximación de la densidad local (LDA):

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.65)$$

donde ε_{xc}^{LDA} es la energía de correlación-intercambio por partícula de un sistema con densidad $\rho(\vec{r})$.

Las contribuciones de la correlación y del intercambio pueden tratarse independientemente, siendo ε_{xc}^{LDA} la suma de las dos:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (1.66)$$

Para el término correspondiente al intercambio, se toma como modelo un gas de electrones homogéneo. Dirac obtuvo en 1930¹⁶ la expresión exacta para la energía de intercambio en función de la densidad para este tipo de sistema:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}(\vec{r}) = -C_x \rho^{1/3}(\vec{r}) \quad (1.67)$$

Para la energía de correlación por partícula existen varias posibilidades. Vosko, Wilk y Nusair¹⁷ dedujeron una expresión analítica desarrollada a partir de la interpolación de un conjunto de valores de energías de correlación obtenidos por Ceperley y Alder¹⁸ a partir de cálculos Monte Carlo:

$$\varepsilon(r_S) = \frac{A}{2} \left\{ \begin{array}{l} \ln \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \\ -\frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \end{array} \right\} \quad (1.68)$$

donde $r_S = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right)^{1/3}$, $X(x) = x^2 + bx + c$, $Q = (4c - b^2)$ y A , x_0 , b y c son

constantes resultantes del ajuste a los datos numéricos de Ceperley y Alder.

A pesar de la simplicidad de esta aproximación, se obtienen resultados bastante buenos a partir de cálculos LDA de propiedades del estado fundamental, no sólo para

sistemas metálicos, sino también para sistemas iónicos y covalentes. En general, esta aproximación predice satisfactoriamente geometrías (aunque se obtienen distancias de enlace algo subestimadas), frecuencias vibracionales y densidades de carga (excepto en las regiones próximas al núcleo). Sin embargo, el método LDA no es adecuado para tratar sistemas con enlaces débiles ni para realizar predicciones termoquímicas fiables. Además sobrestima bastante las energías de enlace (30%) y las barreras energéticas.

1.5.5 Aproximación LSDA

Hasta el momento no hemos considerado el espín electrónico. Para incluir el espín en DFT basta con emplear funcionales individuales para las densidades de electrones α y β : ρ^α y ρ^β (la densidad total sería la suma de ambas $\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta$).

$$E_X = E_X^\alpha[\rho^\alpha] + E_X^\beta[\rho^\beta] \quad (1.69)$$

$$E_C = E_C^{\alpha\alpha}[\rho^\alpha] + E_C^{\beta\beta}[\rho^\beta] + E_C^{\alpha\beta}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (1.70)$$

Aunque los funcionales de correlación e intercambio pueden ser expresados en términos de densidades de espín separadas, se suelen expresar en función de la polarización de espín normalizada ζ :

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} \quad (1.71)$$

$$\rho^\alpha = \frac{1}{2}\rho(1 + \zeta) \quad (1.72)$$

$$\rho^\beta = \frac{1}{2}\rho(1 - \zeta) \quad (1.73)$$

En sistemas de capa cerrada ρ^α y ρ^β coinciden y no es necesario minimizar las dos densidades por separado. Sin embargo, para sistemas de capa abierta debemos aplicar la aproximación de espín local (LSDA), que consiste en resolver las ecuaciones para las dos densidades por separado. Es posible escribir la energía de intercambio LSDA como la suma de las contribuciones de los grupos de electrones α y β usando la expresión derivada por Dirac. Para la energía de correlación, el ajuste hecho por Vosko, Wilk y Nusair se hace con respecto a cálculos en un gas de electrones donde se tiene en cuenta la polarización de espín.

1.5.6 Funcionales de gradiente corregido (CG)

Para mejorar la aproximación LDA es necesario el desarrollo de funcionales de correlación-intercambio que incluyan información acerca de la forma de la densidad electrónica, que no está distribuida uniformemente en los sistemas reales. Se conocen con el nombre de funcionales del gradiente corregido (GC) e incluyen los gradientes de la densidad electrónica en el integrando, siendo su expresión general:

$$E_{xc}^{GC}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) d\bar{r} \quad (1.74)$$

La investigación de funcionales GC ha seguido dos líneas, por un lado los funcionales llamados GGA (aproximación del gradiente generalizado) y por otro los funcionales híbridos.

- Los **funcionales GGA** mantienen las características correctas de los funcionales LDA añadiendo nuevas características con el fin de incluir los gradientes. Normalmente los términos de intercambio y correlación se modelan separadamente y pueden hacerse combinaciones de cualquier funcional de intercambio con cualquier funcional de correlación.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = E_X^{GGA}[\rho] + E_C^{GGA}[\rho] \quad (1.75)$$

La mayoría de los funcionales GGA para el intercambio y la correlación se construyen añadiendo un término de corrección al correspondiente funcional LDA, aunque algunos han sido contruidos de cero. Son ejemplos de este tipo los potenciales PW o PBE.

- Por otra parte se han desarrollado los **funcionales híbridos**, en los cuales los términos GGA se mezclan con el de intercambio exacto HF. La mezcla se determina normalmente por ajuste de propiedades experimentales. Un ejemplo de este tipo es el funcional B3LYP.

Tanto los funcionales GGA como los híbridos dan buenas geometrías de equilibrio, frecuencias vibracionales, momentos dipolares, y también energías de atomización molecular generalmente precisas con un coste computacional similar a HF, introduciendo la correlación electrónica a muy bajo coste.

1.5.7 Desarrollo de la densidad electrónica

Aparecen en la bibliografía dos importantes aproximaciones a la hora de desarrollar la densidad electrónica, $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i|^2$: la aproximación de la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) y la aproximación de ondas planas y pseudopotenciales (PW-PP).

- En la *aproximación LCAO* se toman los orbitales atómicos centrados en el núcleo como base para desarrollar los orbitales de Kohn-Sham. La principal ventaja de este método es que se necesita un pequeño número de funciones de base para dar una descripción razonable de los orbitales. Sin embargo, este método presenta varios inconvenientes como, por ejemplo, la dificultad para conocer el grado de convergencia de las bases, y que los resultados están afectados de error de superposición de base (BSSE).

- En la *aproximación de ondas planas* los orbitales de Kohn-Sham se escriben como un sumatorio de ondas planas.

Aplicando el teorema de Bloch la función de onda de cualquier cristal, $\Psi_n(\vec{k}, \vec{r})$, puede expresarse como un desarrollo de ondas planas ($e^{i\vec{k}\vec{r}}$), una combinación lineal de varias funciones exponenciales:

$$\Psi_n(\vec{k}, \vec{K}) = \sum_{\vec{K}} C_n(\vec{k}, \vec{K}) e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} = e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_{\vec{K}} C_n(\vec{k}, \vec{K}) e^{i\vec{K}\vec{r}} \quad (1.76)$$

donde \vec{K} es un vector de la red recíproca, \vec{k} es un vector de la zona de Brillouin y \vec{r} un vector de posición. Los coeficientes deben obtenerse analítica o numéricamente. En principio esta serie de Fourier es infinita, pero en la práctica se trunca a un desarrollo finito. Para truncar el desarrollo anterior se incluyen sólo las ondas planas con energía cinética menor que una cierta energía de corte (E_{cut}). La descripción de la función de onda será tanto más exacta cuanto mayor sea la energía de corte.

Esta aproximación nos aleja de la idea de un sólido como un material compuesto por átomos con sus correspondientes funciones atómicas asociadas, pero tiene muchas ventajas en cuanto a desarrollo matemático se refiere. Además, la principal ventaja de esta aproximación es que las propiedades de convergencia pueden controlarse fácilmente. Para un cálculo dado la convergencia viene determinada sólo por el valor de E_{cut} . Los resultados obtenidos mediante esta aproximación no están afectados de BSSE y los gradientes se evalúan con facilidad.

Como los estados de core están altamente localizados no resulta factible desarrollarlos en bases de ondas planas. En este caso la interacción entre los estados de core y de valencia se describe mediante pseudopotenciales (PP). Se reemplaza así la interacción ion-electrón, que es muy fuerte, por un pseudopotencial mucho más débil. Por un lado, los electrones de valencia experimentan una alta carga nuclear, que es de algún modo apantallada por los electrones de core. Por otro lado, los electrones de valencia no pueden entrar en la región de core debido al principio de Pauli. Estos dos efectos opuestos (atracción coulombica y repulsión de Pauli) se cancelan, quedando sólo una interacción débil. Este argumento fue formulado por Hellmann alrededor de 1930, y constituye el nacimiento de la teoría de pseudopotenciales. Desde entonces se han desarrollado distintos tipos de pseudopotenciales, con el fin de mejorar la eficacia y adaptarse a los distintos métodos teóricos.

1.6 Teoría del Funcional de la Densidad dependiente del tiempo (TD-DFT)

En su formulación original la DFT está limitada al cálculo de las propiedades del estado fundamental y a la respuesta de éste a perturbaciones estáticas. Sin embargo, la teoría ha sido generalizada para incluir los efectos de perturbaciones dependientes del tiempo, conduciendo a la formulación que se conoce como *Teoría del Funcional de la Densidad dependiente del tiempo* (TD-DFT).

La interacción de una molécula con la luz se puede modelizar como la interacción con un campo eléctrico que varía sinusoidalmente en el tiempo. El sistema, que inicialmente está en su estado fundamental, se somete a una perturbación dependiente del tiempo que modifica su potencial externo. Como en este caso no nos enfrentamos a un estado estacionario, el objetivo de la TD-DFT consistirá en resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, que en el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer, se reduce a la ecuación de Schrödinger *electrónica* dependiente del tiempo:

$$\hat{H}(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.77)$$

El Hamiltoniano electrónico en este caso se caracteriza porque el potencial externo es dependiente del tiempo $\hat{V}_{ext}(\vec{r}, t)$ y tiene la forma:

$$\hat{H}(\vec{r}, t) = \hat{T}(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{ext}(\vec{r}, t) \quad (1.78)$$

El fundamento matemático de la TD-DFT reside en los *teoremas de Runge y Gross* (RG),¹⁹ que constituyen la generalización dependiente del tiempo de los teoremas de Hohenberg y Kohn y del correspondiente esquema de Khon-Sham. El primer teorema RG, enunciado en 1984, establece la existencia de una correspondencia unívoca entre el potencial externo y la densidad electrónica. Esto implica que, al igual que en la teoría DFT, cualquier observable puede ser expresado como un funcional de la

densidad electrónica. Para que el teorema de Runge y Gross pueda aplicarse, el potencial externo debe cumplir dos condiciones: debe poder ser representado como el potencial eléctrico debido a una distribución de carga normalizable y debe tener una dependencia con el tiempo que pueda ser expresada como una serie de Taylor en torno al tiempo inicial (t_0). Además en la TD-DFT el funcional de la densidad depende del estado inicial, cosa que no pasaba en la DFT.

La evolución a lo largo del tiempo de un sistema concreto estará determinada por el *principio de mínima acción*. Este principio establece que el movimiento del sistema será correcto siempre que el valor de la integral de acción tenga un valor estacionario. Runge y Gross tomaron para la acción la expresión propuesta por Dirac-Frenkel:

$$A = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi(\vec{r}, t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\vec{r}, t) \right| \Psi(\vec{r}, t) \right\rangle dt \quad (1.79)$$

Como cualquier otro observable, la acción puede expresarse como un funcional de la densidad electrónica del sistema $A = A[\rho(\vec{r}, t)]$. Según el principio de mínima acción A debe tomar un valor estacionario para la densidad electrónica dependiente del tiempo exacta (correspondiente al Hamiltoniano \hat{H} y al estado inicial Ψ_0).

Podemos hallar la densidad electrónica exacta resolviendo la ecuación de Euler y aplicando las condiciones de contorno adecuadas:

$$\frac{\delta A[\rho(r, t)]}{\delta \rho(r, t)} = 0 \quad (1.80)$$

La aplicación del principio de mínima acción constituye el segundo teorema RG y es análoga a la aplicación del principio variacional en el segundo teorema de KS. El funcional $A[\rho]$ puede expresarse como la suma de dos términos: uno de carácter universal, que contiene la energía cinética de los electrones y la repulsión interelectrónica $B[\rho]$, y otro que depende de cada sistema y contiene el potencial externo.

$$A[\rho(\vec{r}, t)] = B[\rho(\vec{r}, t)] + \int_{t_0}^{t_1} \int V_{ext}(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \quad (1.81)$$

$$B[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi[\rho(\vec{r}, t)] \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(\vec{r}) - \hat{V}_{ee}(\vec{r}) \right| \Psi[\rho(\vec{r}, t)] \right\rangle dt \quad (1.82)$$

El potencial externo en el marco de la TD-DFT tiene dos contribuciones: una debida a la interacción entre electrones y núcleos y otra debida al campo eléctrico dependiente del tiempo aplicado. Exactamente igual que para deducir las ecuaciones de Kohn y Sham, en este caso se toma como referencia un sistema de electrones no interaccionante, sometido a un potencial efectivo local que hace que su densidad electrónica sea la misma que la del sistema real y, posteriormente, se añaden las correcciones necesarias para tener en cuenta la interacción interelectrónica. La función de onda para el sistema de referencia se construye como un determinante de Slater dependiente del tiempo que es un funcional de la densidad electrónica dependiente del tiempo. En estas condiciones podemos expresar el funcional $B[\rho]$ en función de los orbitales del sistema de electrones no interaccionantes (Φ_i) :

$$B[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Phi_i(\vec{r}, t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Phi_i(\vec{r}, t) \right\rangle dt - \int_{t_0}^{t_1} \iint |\Phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Phi_j(\vec{r}_2)|^2 dr_1 dr_2 dt - A_{xc}[\rho] \quad (1.83)$$

El funcional $A_{xc}[\rho]$, llamado *funcional de acción de correlación intercambio*, reúne todas las contribuciones a $B[\rho]$ para las que no se conoce una expresión exacta. Incluye las contribuciones a la acción de la corrección a la energía cinética y las contribuciones de la correlación y el intercambio. La densidad del sistema de electrones no interaccionantes, que será igual que la del sistema real, se expresa de la siguiente forma:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(\vec{r}, t)|^2 \quad (1.84)$$

Minimizando la acción con respecto a la densidad electrónica dependiente del tiempo, expresada la primera en función de los orbitales del sistema de referencia, obtenemos las *ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo*.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}, t)\right)\Phi_i(\vec{r}, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Phi_i(\vec{r}, t) \quad (1.85)$$

El potencial efectivo tiene a su vez tres contribuciones: el potencial externo, el potencial de repulsión entre los electrones y el potencial de correlación-intercambio dependiente del tiempo, siendo este último el único término desconocido.

$$V_{ef} = V_{ext}(\vec{r}, t) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2, t)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}, t) \quad (1.86)$$

Podemos definir $V_{xc}(\vec{r}, t)$ de la siguiente forma:

$$V_{xc}(\vec{r}, t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho(\vec{r}, t)]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} \quad (1.87)$$

En realidad la expresión de Dirac-Frenkel para la acción (1.79), que fue utilizada inicialmente por Runge y Gross para desarrollar la teoría expuesta hasta ahora, resulta inadecuada.^{20,21} Se han hecho varios intentos de llegar a un formalismo más adecuado para representar la acción,^{22,23,24} sin embargo, en un trabajo reciente realizado por Vignale,²⁵ se ha demostrado que puede usarse la formulación de Runge y Gross para el principio de acción aplicando las condiciones de contorno adecuadas. De acuerdo con el *principio de acción de Runge-Gross-Vignale*, en vez de hacer la acción de Dirac-Frenkel estacionaria ($\delta A = 0$), la variación de la acción debe coincidir con la variación de las condiciones de contorno del estado final:

$$\delta A[\rho, \Psi_0] = i\langle \Psi[\rho, \Psi_0](t_1) | \delta \Psi[\rho, \Psi_0](t_1) \rangle \quad (1.88)$$

Este nuevo principio de acción lleva a las mismas conclusiones que el principio de acción original propuesto por Runge y Gross, siendo válidas las ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo tal como las hemos descrito anteriormente.

Prácticamente todos los métodos basados en TD-DFT consideran la *aproximación adiabática*. Esta aproximación consiste en considerar que el potencial de correlación-intercambio reacciona de manera instantánea y sin memoria a cualquier cambio temporal en la densidad de carga. Esto nos permite utilizar el potencial de correlación-intercambio de la DFT independiente del tiempo evaluado para la densidad a un tiempo particular t .

$$V_{xc}[\rho(\vec{r}, t)] \cong \frac{\delta E_{xc}[\rho_t]}{\delta \rho_t(\vec{r})} = V_{xc}[\rho_t(\vec{r})] \quad (1.89)$$

Además, cuando el campo externo aplicado sobre el sistema es de baja intensidad se puede simplificar el problema utilizando la formulación de la TD-DFT en *régimen de respuesta lineal*.

En los últimos años la TD-DFT se ha convertido en el principal método monoconfiguracional para el cálculo de energías de estados excitados en sistemas de tamaño mediano o grande.²⁶ Se han desarrollado diferentes estrategias para obtener las energías de excitación a partir de la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo aunque la mayoría de los cálculos TD-DFT convencionales consideran la respuesta lineal del sistema a un campo eléctrico de una frecuencia dada y están formulados en el dominio de la frecuencia. Sin embargo, existe un segundo tipo de métodos en el cual las ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo se propagan explícitamente en el tiempo (TD-DFT en tiempo real).

1.6.1 TD-DFT en el dominio de frecuencias

En la implementación más extendida de la TD-DFT^{27,28,29,30,31} la estrategia a seguir para calcular las energías de excitación comienza por el cálculo de la respuesta de la densidad de carga al campo eléctrico aplicado $\delta\rho(\vec{r}, \omega)$. Para este cálculo se supone régimen de respuesta lineal y se aplica la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. A partir de $\delta\rho(\vec{r}, \omega)$ podemos hallar la polarizabilidad $\alpha(\omega)$, que describe la respuesta del momento dipolar del sistema a un campo eléctrico dependiente del tiempo de frecuencia $\omega(t)$.

$$\alpha_{ij}(\omega) = -\frac{2}{E} \int \delta\rho_i(\vec{r}, \omega) r_j dr \quad (1.90)$$

La polarizabilidad es una de las funciones respuesta más importantes porque está directamente relacionada con las interacciones interelectrónicas y de correlación. Además, determina las propiedades ópticas del sistema. A partir de esta función podemos calcular el espectro de excitación electrónico dentro de la aproximación dipolar.

$$\alpha(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (1.91)$$

donde el subíndice I indica que el sumatorio se extiende sobre todos los estados excitados, f_I son las fuerzas del oscilador y ω_I las energías de excitación. La polarizabilidad dependiente de la frecuencia tiene polos discretos a las energías de excitación exactas. Mediante este método el espectro de excitación electrónica se obtiene como solución de un problema de pseudovalores propios. Además el método permite encontrar la forma de los estados excitados. Así es posible calcular las energías de excitación ω_I , las fuerzas del oscilador f_I y asignar los estados. Los cálculos serán más costosos conforme aumente el número de energías de excitación calculadas.

Para ajustar la forma de las bandas del espectro a partir de las transiciones individuales suelen utilizarse funciones de tipo gaussiana. Para simular el espectro completo, hay que tener en cuenta la contribución de todas las transiciones individuales, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\varepsilon(E) = \frac{2.87 \cdot 10^4}{\sqrt{\sigma}} \sum_i f_i e^{[-(E - \Delta E_i)/2\sigma]^2} \quad (1.92)$$

donde σ es la anchura completa de una banda de altura $1/e$, y ΔE_i y f_i son la energía de excitación y la fuerza del oscilador para la transición i respectivamente.

1.6.2 TD-DFT en tiempo real

En la implementación de la TD-DFT en tiempo real, los cálculos se realizan en el dominio del tiempo. Consideramos un sistema, inicialmente en su estado fundamental, al que aplicamos un campo eléctrico finito. Esto supondrá una perturbación en el hamiltoniano del tipo:

$$\Delta H = -\vec{E} \cdot \vec{x} \quad (1.93)$$

El sistema se resuelve para el estado fundamental usando la formulación estándar de la DFT. Una vez resuelto, se elimina la perturbación y se considera $t=0$. Para cada paso sucesivo se propagan los autoestados ocupados de Kohn-Sham resolviendo la ecuación de Kohn-Sham dependiente del tiempo:

$$\hat{H} \Phi_i(\vec{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Phi_i(\vec{r}, t) \quad (1.94)$$

donde \hat{H} es el hamiltoniano dependiente del tiempo que viene dado por la expresión:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}, t) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2, t)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}[\rho(\vec{r}, t)] \quad (1.95)$$

Se tiene en cuenta la aproximación adiabática, por lo que utilizamos el potencial de correlación-intercambio de la DFT independiente del tiempo evaluado para la densidad a un tiempo particular t .

Es necesario encontrar una forma eficiente de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo ya que este paso, junto con la construcción del Hamiltoniano, consumen la mayor parte del tiempo de cálculo. Dichas ecuaciones pueden expresarse como una única ecuación matricial:

$$i \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{c} \quad (1.96)$$

donde \mathbf{S} es la matriz de solapamiento, fija para una configuración nuclear dada, y \mathbf{c} es la matriz de coeficientes de los orbitales atómicos. La solución formal a la ecuación (1.96) es:

$$\mathbf{c}(t) = U(t,0) \mathbf{c}(0) = T \exp \left(-i \int_0^t \mathbf{S}^{-1} \mathbf{H}(t') dt' \right) \mathbf{c}(0) \quad (1.97)$$

donde T es el operador cronológico. La solución más sencilla se obtiene dividiendo el operador evolución total $U(t,0)$ en operadores evolución de tiempos de pequeña duración:

$$U(t,0) \approx \prod_{n=0}^{N-1} U((n+1)\Delta t, n\Delta t) \quad (1.98)$$

donde $\Delta t = T_{tot} / N$ y

$$U(t + \Delta t, t) = \exp[-i \mathbf{S}^{-1} \mathbf{H}(t) \Delta t] \quad (1.99)$$

T_{tot} es el tiempo total que se deja evolucionar el sistema.

Se han desarrollado diferentes esquemas para la propagación de las ecuaciones de Kohn-Sham en el tiempo y la diferencia entre ellas reside en la forma en la que aproximan la exponencial en la ecuación (1.99). En el esquema utilizado en este trabajo la aproximación se realiza mediante el operador de Crank-Nicholson. Los coeficientes de los pasos n y $n+1$ están relacionados por la ecuación:

$$c^{n+1} = \frac{1 - iS^{-1}H(t_n)\Delta t/2}{1 + iS^{-1}H(t_n)\Delta t/2} c^n \quad (1.100)$$

La ortonormalidad de los estados se conserva estrictamente para una evolución en el tiempo arbitraria. Con una elección adecuada de Δt la energía total se conserva satisfactoriamente aunque el hamiltoniano varíe con el tiempo.

Siguiendo con el esquema de cálculo, en cada paso de la dinámica resolvemos la ecuación (1.94) y a partir de la nueva función de onda obtenida en ese paso calculamos la nueva densidad electrónica con la que se construye el hamiltoniano en el nuevo ciclo. En cada paso de la dinámica se calcula el momento dipolar de los electrones $\vec{D}(t)$, que define la respuesta al campo aplicado. Para obtener la respuesta dependiente de la frecuencia es necesario realizar la transformada de Fourier de $\vec{D}(t)$:

$$\vec{D}(\omega) = \int e^{i\omega t - \delta t} \vec{D}(t) dt \quad (1.101)$$

Al realizar la transformada de Fourier (para $t > 0$) es necesario incluir un factor de amortiguamiento (*damping factor*) que nos da la anchura mínima de los picos de la parte imaginaria de la respuesta. Físicamente, puede verse como un camino para tener en cuenta el ensanchamiento de las bandas del espectro.

El momento dipolar se relaciona con la polarizabilidad lineal de la siguiente forma:

$$\vec{D}(\omega) = \alpha(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (1.102)$$

$$\text{Im}\alpha(\omega) = \omega \frac{\text{Re} D(\omega)}{E} \quad (1.103)$$

Tras realizar la transformada de Fourier al momento dipolar obtenemos los elementos del tensor polarizabilidad dependiente de la frecuencia $\alpha_{ij}(\omega)$. El cálculo se repite aplicando el campo eléctrico a lo largo de los tres ejes cartesianos (x, y, z), y se calcula la polarizabilidad lineal media:

$$\langle \alpha(\omega) \rangle = \frac{1}{3} \text{Tr} \{ \alpha_{ij}(\omega) \} \quad (1.104)$$

La polarizabilidad lineal está relacionada con otra magnitud muy importante a la hora de calcular el espectro electrónico, la función fuerza del dipolo $S(\omega)$:

$$\alpha(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{S(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (1.105)$$

Tomando la parte imaginaria de la ecuación anterior obtenemos la expresión de $S(\omega)$:

$$S(\omega) = \frac{2}{\pi} \omega \text{Im}\alpha(\omega) \quad (1.106)$$

$S(\omega)$ es proporcional a la sección eficaz de fotoabsorción, $\sigma(\omega)$, magnitud medida en muchos experimentos y que permite por tanto la comparación con datos experimentales. Además, la integración de S con respecto a la energía nos da el número total de electrones, N.

$$\int_0^{\infty} S(E) dE = \sum_i f_i = N \quad (1.107)$$

Podemos usar esta propiedad como una prueba de la consistencia interna de nuestros cálculos ya que nos indica el grado en que el conjunto de bases utilizado forma un conjunto completo y es adecuado para el cálculo de la respuesta óptica.

La implementación de la TD-DFT en tiempo real conlleva numerosas ventajas. Una de ellas es que sólo se incluyen en el cálculo los estados ocupados, al contrario de lo que se hace en la aproximación perturbativa, donde se incluye una suma sobre todos los estados del sistema. Esto hace que los cálculos sean menos costosos, pudiendo aplicarse a sistemas de mayor tamaño. La implementación es relativamente sencilla, ya que se usan prácticamente los mismos operadores que se utilizan para calcular las propiedades del estado fundamental. Otra diferencia importante que tiene este método con respecto a las implementaciones tradicionales de la TD-DFT, es que obtenemos directamente, y para cualquier sistema, la forma del espectro para todo el rango de frecuencias. Por último, es relativamente sencillo incluir en el cálculo la respuesta no lineal, aunque no vamos a tenerla en cuenta en este trabajo. Sin embargo este método presenta el inconveniente de que no nos proporciona la forma de los estados excitados y por tanto no tenemos una forma directa de asignar las transiciones. Por este motivo en este trabajo se han empleado las dos implementaciones de la TD-DFT descritas de manera complementaria, aprovechando las ventajas que ofrece cada uno de los métodos.

1.7 Elección de un método para el cálculo del espectro electrónico

El espectro electrónico surge como consecuencia de transiciones electrónicas entre estados electrónicos, que se producen al incidir sobre la materia radiación electromagnética de luz ultravioleta o visible (UV/vis). La interpretación de un espectro electrónico experimental resulta mucho más complicada que la de los espectros obtenidos mediante técnicas de IR o RMN y los requerimientos computacionales para calcularlos teóricamente son también mucho mayores. Esto se debe principalmente a que, en la mayoría de los sistemas, se produce una reorganización importante de las coordenadas electrónicas y nucleares tras la excitación. Además, incluso para sistemas no muy grandes la densidad de estados en las regiones de baja energía puede ser bastante elevada, lo que hace que haya solapamiento entre las distintas bandas del espectro. Estas características hacen que los espectros electrónicos sean difíciles de tratar tanto experimental como teóricamente.

En los últimos años se ha realizado un avance importante en el desarrollo de métodos que permiten hacer predicciones fiables sobre energías de excitación y momentos de transición. Sin embargo no se ha conseguido ningún método que reúna todas las características necesarias para el estudio de los estados excitados de cualquier tipo de sistema con resultados precisos a un coste computacional aceptable. Para realizar simulaciones químico-cuánticas fiables del espectro electrónico es necesario un conocimiento detallado de los diferentes tipos de estados y posibles transiciones existentes. Para empezar, es importante tener en cuenta que, como se ha señalado antes, el espectro electrónico se origina a partir de transiciones entre autoestados y no entre funciones de onda monoeléctricas (orbitales). Sin embargo, un esquema de orbitales resulta una buena aproximación, muy intuitiva y que permite una clasificación sencilla de las transiciones de los espectros electrónicos. Siguiendo este esquema, una transición entre el estado fundamental y un estado excitado se simplifica a una excitación simple entre dos orbitales, o lo que es lo mismo, se usa un determinante de Slater monosustituido para representar la función de onda del estado excitado. Podemos dividir los orbitales en tres grupos: internos (de core), de valencia

y Rydberg. Las transiciones más comunes y estudiadas son las transiciones que se producen entre orbitales de valencia. Sin embargo también tienen bastante importancia las transiciones que se producen desde un orbital de valencia hasta un orbital Rydberg, esto es, un orbital de naturaleza difusa, con carácter atómico. Por último, los espectros de excitaciones desde orbitales internos del sistema (core) son una potente herramienta en ciencia de materiales, para la asignación de estados de oxidación.

Las excitaciones simples dominan la mayoría de los procesos de un fotón, ya que suelen ser excitaciones de baja energía y suelen llevar asociados momentos de transición (y por tanto intensidades) grandes. El gran número de excitaciones posibles, sobre todo a altas energías es otra de las razones por las que el cálculo de espectros electrónicos resulta tan complicado. Por otra parte es importante considerar que los espectros electrónicos pueden verse afectados de manera importante por las condiciones en las que se registran. Por lo tanto, para poder hacer comparaciones con experimentos es necesario elegir un método capaz de reproducir las condiciones experimentales del espectro en cuestión.

La elección del método teórico para el cálculo del espectro marca de manera decisiva la precisión y validez de los resultados obtenidos. El principal reto a la hora de desarrollar un método para el cálculo de espectros electrónicos es dar cuenta correctamente de los efectos de correlación electrónica, tanto estática como dinámica. La mayoría de los espectros se miden para sistemas de capa cerrada que por lo general tienen una diferencia considerablemente grande entre los orbitales ocupados y los virtuales. Este es el caso de espectro más sencillo, ya que el estado inicial es normalmente el estado fundamental del sistema y está bien definido por un único determinante de Slater. En una visión monolectrónica las transiciones más importantes se dan entre orbitales moleculares doblemente ocupados y orbitales virtuales, aunque hay algunas excepciones de excitaciones dobles de baja energía (por ejemplo en polienos). En sistemas de capa abierta aparecen más transiciones posibles, el problema se complica bastante, y disminuye el número de métodos que pueden aplicarse.

Un método para el cálculo del espectro electrónico debe ser capaz de tratar correctamente todos los tipos de estados electrónicos. Debemos obtener resultados suficientemente precisos (menos de 0.2 eV de error en las energías de excitación y menos del 30% de error en los momentos de transición) con un coste computacional abordable. Por desgracia no existe un método que reúna todas estas características. Por ese motivo es importante la elección de un método que describa de la forma más correcta posible las propiedades concretas del sistema objeto de estudio.

Para el estudio de espectros de absorción en la actualidad se utilizan principalmente métodos post-Hartree-Fock, definidos en la sección 1.4, o métodos derivados de la TD-DFT, descritos en la sección 1.6. Los métodos se dividen en dos grandes grupos, según sean monoconfiguracionales o multiconfiguracionales. Ambos grupos tienen ventajas e inconvenientes. Los métodos multiconfiguracionales son generales en el sentido en el que una vez construida la función de onda de partida $\Psi^{(0)}$, ésta nos permite tratar todos los tipos de estados electrónicos. Sin embargo la elección de $\Psi^{(0)}$ no es única y estos métodos requieren un gran esfuerzo humano y computacional. Por otra parte, los métodos monoconfiguracionales dependientes del tiempo toman como punto de partida el estado fundamental electrónico, y las energías de excitación y momentos de transición se calculan a partir de la respuesta del sistema en su estado fundamental a una perturbación dependiente del tiempo (campo eléctrico). Solo darán buenos resultados para el caso en el que una sola función de referencia sea adecuada para la descripción del proceso químico considerado.

Los métodos monoconfiguracionales basados en HF (TDHF y CIS) no proporcionan por lo general buenas energías de excitación (errores mayores de 0.5 eV) y a menudo dan lugar a resultados cualitativamente incorrectos, esto es, se obtiene un orden de estados incorrecto. Sin embargo, sí proporcionan resultados relativamente precisos para estados Rydberg.³²

Los métodos de Coupled-Cluster de bajo nivel (CC2³³ o LR/EOM-CCSD^{34,35}) dan buenos resultados (errores menores de 0.3 eV en las energías de excitación) para sistemas en los que el estado excitado puede describirse con una excitación simple. Para sistemas con estados excitados más complicados o cuando en el estado

fundamental hay mucha correlación electrónica, es necesario incluir el término \hat{T}_3 en el operador de excitación, lo que limita el método a moléculas pequeñas.

Generalmente los métodos perturbacionales multiconfiguracionales son adecuados para el estudio de los estados excitados. Normalmente subestiman sistemáticamente las energías de excitación aproximadamente 0.2 eV y pueden ser aplicados a gran variedad de sistemas. Sin embargo son métodos conceptualmente complicados y hay que ser cuidadoso en la elección de los detalles técnicos como el tamaño del espacio referencial, la elección de los orbitales, etc. Son métodos que requieren mucha experiencia por parte del usuario y un gran conocimiento del sistema a tratar. Para muchos estados en las regiones de alta energía las funciones de onda de referencia se hacen prohibitivamente grandes y no es posible aplicar un tratamiento de segundo orden. Su principal desventaja es que los resultados son muy sensibles a los llamados “estados intrusos”, que tienen bajas energías de orden cero pero solo interactúan débilmente con el estado de referencia.

Por último la aproximación TD-DFT suelen subestimar las energías de excitación hasta 0.3 eV, proporcionando errores mucho menores que TDHF y CIS. Para sistemas grandes que contienen metales de transición es el único método posible, si bien, los resultados son enormemente dependientes del funcional. Generalmente los errores son algo mayores para estados Rydberg y estados de transferencia de carga a largo alcance.

1.8 SIESTA

Los cálculos TD-DFT en tiempo real realizados en este trabajo se han llevado a cabo utilizando el código SIESTA^{36,37} (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*). Este código incluye una implementación autoconsistente de la DFT, en la que tanto el tiempo como la memoria necesaria para realizar los cálculos escalan linealmente con respecto al número de átomos,^{38,39} permitiendo esto utilizar modelos de gran tamaño (del orden de miles de átomos). Para lograr esta característica se emplea una combinación de pseudopotenciales que conservan la norma y funciones de base construidas como combinaciones lineales de orbitales atómicos. En los cálculos realizados en este trabajo la energía de correlación-intercambio se estima mediante la aproximación del gradiente generalizado, más concretamente se ha utilizado el funcional PBE.⁴⁰

Los electrones internos (de *core*) se reemplazan por pseudopotenciales de tipo Troullier-Martins,⁴¹ factorizados en la forma no local propuesta por Kleinman-Bylander.⁴² Estos pseudopotenciales permiten obtener los autovalores exactos y pseudofunciones de onda que son idénticas a las funciones de onda reales por encima de un cierto radio de corte escogido r_c . Además, la integral desde 0 hasta r de las pseudodensidades y las densidades reales son iguales para $r > r_c$, para cada estado de valencia. Esta propiedad, conocida como conservación de la norma, asegura que el potencial electrostático causado por la pseudodensidad y por la densidad electrónica real son iguales fuera de la región del core atómico.

Las funciones de base empleadas consisten en orbitales numéricos atómicos (NAO's)^{43,44,45} construidos como el producto de una función radial centrada en el átomo por un armónico esférico. Cada función radial tiene un radio de corte distinto por encima del cual la función toma el valor cero. Las funciones se construyen a partir de los autoestados de los pseudopotenciales atómicos. Si se utiliza más de un orbital centrado sobre el mismo átomo y con el mismo momento angular, se les da el nombre de primera- ζ , segunda- ζ , etc. Además es conveniente añadir orbitales que den cuenta de la polarización. Las funciones de onda electrónicas y la densidad se

proyectan en una malla en el espacio real con el objetivo de calcular los potenciales de Hartree y de correlación-intercambio.

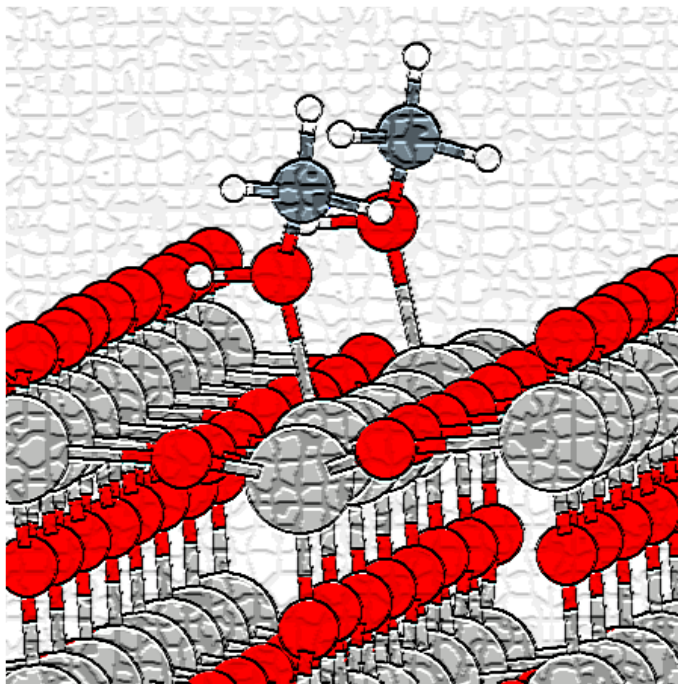
1.9 Referencias

- ¹ Meckler, A. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1750.
- ² Moller, C.; Plesset, M. S. *Physical Review* **1934**, *46*, 0618.
- ³ Cizek, J. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256.
- ⁴ Cizek, J. *Adv. Chem. Phys.*, **1969**, *14*, 35.
- ⁵ Cizek, J. ; Paldus J. *Int. J. Quantum Chem.*, **1971**, *5*, 359.
- ⁶ Roos B.O.; Taylor P.R.; Siegbahn P.E.M. *Chem. Phys.*, **1980**, *48*, 157.
- ⁷ Roos B.O.; *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1980**, *14*, 175.
- ⁸ Roos B.O. *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II*, (K.P. Lawley, ed.), John Wiley & Sons Ltd., 1987, 399.
- ⁹ Huron, B.; Malrieu, J. P.; Rancurel, P. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5745.
- ¹⁰ Buenker, R. J.; Peyerimh.Sd *Theoretica Chimica Acta* **1974**, *35*, 33.
- ¹¹ Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483.
- ¹² Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218
- ¹³ Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review B* **1964**, *136*, 864.
- ¹⁴ Levy, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1979**, *76*, 6062.
- ¹⁵ Kohn, W.; Sham, L. *J. Physical Review* **1965**, *140*, 1133.
- ¹⁶ Dirac, P. A. M. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1930**, *26*, 376.
- ¹⁷ Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- ¹⁸ Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566.
- ¹⁹ Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997.
- ²⁰ Gross, E.K.U.;Ulrich, C.A.; Gossman, U.J. *Density Functional Theory*, edited by E.K.U. Gross and R.M. Dreizler, NATO ASI, Ser. B, Vol. 337 (Plenum Press, New York, 1996).

- ²¹ Gross, E.K.U.; Dobson, J.F.; Petersilka, M. *Density Functional Theory*, edited by R.F. Nalewajski (Springer, New York, 1996).
- ²² Van Leeuwen, R. *International Journal of Modern Physics B*, **2001**, *15*, 1969.
- ²³ Rajagopal, A.K. *Physical Review A*, **1996**, *69*, 265.
- ²⁴ Mukamel, S. *Physical Review A*, **2005**, *71*, 24503.
- ²⁵ Vignale, G. *Physical Review A*, **2008**, *77*, 62511.
- ²⁶ Casida, M.E. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **2009**, *914*, 3.
- ²⁷ Gross, E.K.U.; Kohn, W. *Advances in Quantum Chemistry*, **1990**, *21*, 255.
- ²⁸ Bauernschmitt, R.; Ahlrichs R.. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *256*, 454.
- ²⁹ Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K.C.; Salahub, D.R. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 4439.
- ³⁰ Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 8218.
- ³¹ Furche F.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, 7433.
- ³² Grimme, S. *Reviews in Computational Chemistry, Vol 20*, edited by Kenny B. Lipkowitz, Raima Larter and Thomas R. Cundari (John Wiley & sons, Inc 2004)
- ³³ Christiansen, O.; Koch, H.; Jorgensen, P.; *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 409.
- ³⁴ Rico, J.R.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *207*, 414.
- ³⁵ Comeau, D.C.; Bartlett, R.J. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 224.
- ³⁶ Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garcia, A.; Junquera, J.; Ordejon, P.; Sanchez-Portal, D. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2002**, *14*, 2745.
- ³⁷ Artacho, E.; Anglada, E.; Dieguez, O.; Gale, J. D.; Garcia, A.; Junquera, J.; Martin, R. M.; Ordejon, P.; Pruneda, J. M.; Sanchez-Portal, D.; Soler, J. M. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2008**, *20*, 064208.
- ³⁸ Ordejon, P.; Drabold, D. A.; Grumbach, M. P.; Martin, R. M. *Physical Review B* **1993**, *48*, 14646.

- ³⁹ Ordejon, P.; Drabold, D. A.; Martin, R. M.; Grumbac, M. P. *Physical Review B* **1995**, *51*, 1456.
- ⁴⁰ Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- ⁴¹ Troullier, N.; Martins, J. L. *Physical Review B* **1991**, *43*, 1993.
- ⁴² Kleinman, L.; Bylander, D. M. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *48*, 1425.
- ⁴³ Artacho, E.; Sanchez-Portal, D.; Ordejon, P.; Garcia, A.; Soler, J. M. *Physica Status Solidi B-Basic Research* **1999**, *215*, 809.
- ⁴⁴ Junquera, J.; Paz, O.; Sanchez-Portal, D.; Artacho, E. *Physical Review B* **2001**, *64*, 235111.
- ⁴⁵ Anglada, E.; Soler, J. M.; Junquera, J.; Artacho, E. *Physical Review B* **2002**, *66*, 205101.

CAPÍTULO 2



**ADSORCIÓN Y DISOCIACIÓN
DE METANOL SOBRE LA
SUPERFICIE (110) DE TiO₂**

Capítulo 2. Adsorción y disociación de metanol sobre la superficie (110) de TiO₂

2.1 Introducción

La oxidación de alcoholes sobre superficies de óxidos metálicos ha suscitado gran interés como un modelo para la oxidación catalítica de contaminantes orgánicos.^{1,2,3,4,5,6,7,8,15,26} En concreto, se ha publicado en los últimos años un número importante de estudios centrados en la adsorción de metanol sobre superficies de rutilo perfectas y con defectos.

Los resultados experimentales y teóricos coinciden en que la adsorción de metanol sobre superficies de TiO₂ se produce tanto en forma molecular como disociada. La disociación tiene lugar vía rotura del enlace O-H quedando sobre la superficie un grupo metoxi adsorbido y un oxígeno protonado.

El estudio más extenso y reciente acerca del metanol adsorbido sobre TiO₂ (110) ha sido realizado por Henderson.⁸ En él se explora la química del metanol mediante varias técnicas experimentales, entre ellas desorción a temperatura programada (TPD), y se analiza la influencia que tiene sobre la adsorción y reactividad del metanol la presencia de distintas especies adsorbidas sobre la superficie. Los resultados muestran que la mayoría de las moléculas permanecen intactas al adsorberse (adsorción molecular) y abandonan la superficie alrededor de los 295K. El metanol es la única especie carbonada que aparece en el espectro TPD, es decir, sólo se produce desorción molecular. Estos experimentos se llevan a cabo sobre superficies con aproximadamente un 10% de vacantes de oxígeno y más adelante se compararán los resultados obtenidos en los espectros TPD con los que se obtienen en el presente trabajo.

Además del trabajo de Henderson, existen varios estudios experimentales acerca de la adsorción de CH₃OH sobre TiO₂ (110), pero a pesar de esto, aún no está claro el papel que juegan las vacantes de oxígeno en este tipo de reacciones y ni siquiera está establecido si el metanol se disocia o no sobre la superficie estequiométrica. Una

situación parecida se encuentra en el caso del agua. Existe mucha controversia en los múltiples resultados teóricos acerca de si se disocia o no sobre la superficie estequiométrica.^{9,10}

Por otra parte, este sistema ha sido poco estudiado desde el punto de vista teórico. En un trabajo previo realizado por Bates,¹¹ se estudia el sistema mediante cálculos estáticos y dinámicos, utilizando DFT con ondas planas y pseudopotenciales. Se consideran tres especies adsorbidas sobre la superficie sin defectos y para cada una de ellas distintos cubrimientos y configuraciones. Estas especies son: CH₃OH adsorbido molecularmente, especies formadas por rotura del enlace O-H (grupos metoxi e hidrógeno) y especies formadas por rotura del enlace C-O (CH₃⁺ y OH⁻). La energía de adsorción calculada para la forma molecular y las formas disociadas es bastante similar. Las interacciones intramoleculares, tanto atractivas como repulsivas, juegan un papel importante en la adsorción, lo que hace que la estabilidad de las distintas configuraciones esté muy influenciada por el cubrimiento. En simulaciones de dinámica molecular se observa rotura espontánea del enlace O-H. Sin embargo, los cálculos muestran que la rotura del enlace C-O, a pesar de ser un proceso energéticamente favorable, es un proceso activado sobre la superficie TiO₂ (110) y no es probable que se produzca espontáneamente. Es necesario puntualizar que este estudio estaba limitado por el uso de modelos superficiales pequeños y no tenía en cuenta la presencia de defectos superficiales.

También se ha abordado, como se ha mencionado antes, el estudio de la influencia que tiene sobre la química del metanol la existencia de distintas especies coadsorbidas. El agua adsorbida sobre la superficie no parece modificar mucho la reactividad del metanol. Sin embargo, la adsorción de oxígeno abre la puerta a nuevos canales de descomposición. Cuando una superficie (110) de óxido de titanio se expone al O₂ éste se descompone, quedando los átomos de oxígeno adsorbidos sobre la superficie (*adatoms*). Estos átomos favorecen roturas adicionales del enlace O-H y la formación de H₂CO por encima de 600K. Cuando se adsorben moléculas de O₂ a 150 K aparece un nuevo pico de desorción en el espectro TPD, que corresponde a moléculas de formaldehído, posiblemente formadas por abstracción de un H de un grupo metoxi adsorbido.

En la figura 2.1 se muestra una vista lateral de la superficie (110) del TiO_2 , fase rutilo. La capa externa posee dos tipos de átomos de titanio (penta y hexacoordinados) y dos tipos de átomos de oxígeno: oxígenos del plano y oxígenos puente. Los átomos se encuentran desplazados respecto a sus posiciones de equilibrio en el cristal; los oxígenos del plano y los titanios hexacoordinados están desplazados hacia el exterior de la superficie, mientras que los oxígenos puente y los titanios pentacoordinados lo están hacia el interior. Los oxígenos puente presentan menor coordinación y pueden ser eliminados con facilidad para introducir defectos en la superficie.¹²

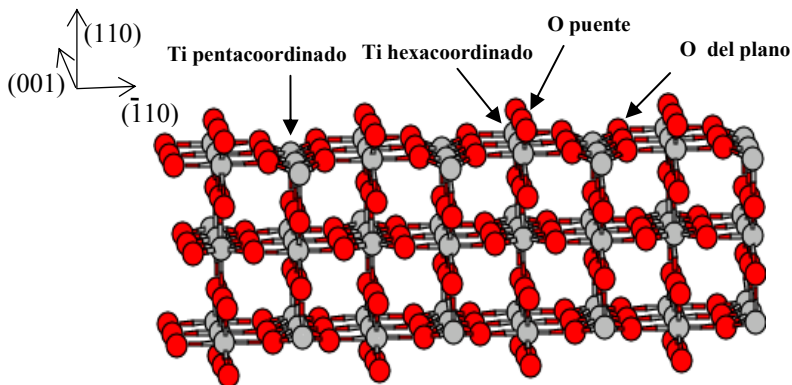


Figura 2.1. Vista lateral de la superficie (110) del rutilo. En la figura se muestra un modelo de 3 capas con los tipos de átomos más representativos.

La química de la superficie con defectos es sustancialmente distinta a la de la superficie estequiométrica. Las vacantes de oxígeno están consideradas como agentes reactivos importantes para numerosos adsorbatos y muchas reacciones superficiales están influenciadas por este tipo de defecto. Las vacantes no sólo actúan como sitios directos de adsorción para muchas especies, sino también como donadores de electrones, modificando por tanto la estructura electrónica de la superficie. Además las vacantes son centros de nucleación para agregados de metales.

Cuando se genera una vacante de oxígeno en una superficie se rompe su simetría. Dependiendo de la cantidad de vacantes que exista en una superficie estará favorecida una cierta distribución de las mismas. Un estudio teórico sistemático sobre la energía de formación de vacantes en distintas posiciones de la superficie (110) del rutilo¹³

pone de manifiesto que las vacantes de oxígeno puente son las más estables, lo que concuerda con los datos experimentales existentes.¹⁴ Cuando se elimina un oxígeno puente de la superficie se produce una relajación de la misma. El átomo de titanio al que estaba unido el oxígeno se desplaza hacia el interior de la superficie, tiende a aumentar su número de coordinación, mientras que el átomo de oxígeno del plano se desplaza hacia el exterior.

Existen varias técnicas experimentales que permiten generar poblaciones de vacantes relativamente reproducibles sobre la superficie de TiO₂,¹⁵ lo que hace que este sólido esté considerado un sistema modelo para el estudio de los defectos superficiales. El estudio de la reactividad de estas vacantes puede realizarse mediante la adsorción sobre la superficie de pequeñas moléculas de prueba como, por ejemplo, CO, N₂O, H₂O, HCOOH, O₂ o H₂. Se observa que la presencia de defectos modifica las características de la adsorción de algunas de estas moléculas, favoreciendo la adsorción disociativa frente a la molecular. Además en algunos casos el adsorbato se ve implicado en una reacción redox, en la que el Ti³⁺ reducido es oxidado por la molécula a Ti⁴⁺.

Este capítulo tiene varios objetivos. El primero de ellos consiste en explorar varios sitios para la adsorción de metanol sobre la superficie (110) de rutilo. Además de sobre la superficie perfecta, se estudia la adsorción sobre superficies que contienen vacantes de oxígeno. Las energías de adsorción calculadas se comparan con datos experimentales obtenidos a partir del espectro de desorción a temperatura programada.⁸ Un segundo objetivo es analizar la estabilidad relativa de las formas molecular y disociada sobre las dos superficies. La mayoría de los trabajos teóricos sobre este tema publicados hasta el momento se han llevado a cabo en condiciones estáticas. Sin embargo, es evidente que la temperatura juega un papel crítico en los procesos de adsorción y descomposición. En este caso se ha empleado una aproximación que combina cálculos estáticos (optimizaciones de geometría) y cálculos dinámicos (simulaciones de dinámica molecular). Se analiza además la influencia que pueden tener en los resultados algunos parámetros técnicos que son cruciales en este tipo de cálculo. Por último se calculan las barreras de activación de algunos de los procesos de disociación más interesantes.

2.2 Modelos y detalles computacionales

Para realizar este trabajo se ha empleado la implementación de la DFT con ondas planas y potenciales PAW (*Projector Augmented Wave*).^{16,17,18} La energía de correlación-intercambio se estima mediante la aproximación del gradiente generalizado (GGA), que describe satisfactoriamente la formación de enlaces en superficies.¹⁹ En concreto se usa el funcional GGA PW91, propuesto por Perdew.^{20,21}

Los cálculos se han realizado utilizando el código VASP (*Vienna ab initio simulation package*).^{22,23,24} Los gradientes se calculan de forma automática y la relajación de todos los átomos del sistema hasta alcanzar las posiciones de equilibrio es igualmente automática. Para el oxígeno y el carbono se tratan explícitamente, mediante ondas planas, los estados de valencia 2s y 2p y para el titanio se incluyen además los estados de semicore 3s y 3p. Para el cálculo se utilizan los potenciales PAW incluidos en VASP.

Para representar el sistema se emplea un modelo de supercelda; la superficie se modela mediante una unidad que se repite en las tres direcciones del espacio. Esta unidad contiene, en la dirección z, un espacio de vacío que permite eliminar las interacciones falsas que se producirían entre las distintas imágenes repetidas perpendicularmente a la superficie. Al aplicar este modelo, la adsorción se estudia siempre para un cierto cubrimiento y es necesario usar superceldas bastante grandes para estudiarla en el límite de bajo cubrimiento, pudiendo así hacer comparaciones con datos experimentales.

Los parámetros de la celda unidad empleada son $2\sqrt{a}$ en la dirección $[1\bar{1}0]$ y c en la dirección $[001]$, siendo $a = 4.616 \text{ \AA}$ y $c = 2.974 \text{ \AA}$ los parámetros optimizados para la red tetragonal del rutilo.¹³ Esta red tetragonal tiene como grupo puntual $P4_2/mmm$. Los parámetros de la red se mantienen fijos en todas las relajaciones de las posiciones atómicas. Al replicar la celda unidad n veces en la dirección $[001]$ se obtienen celdas $n \times 1$. Si se adsorbe una molécula de metanol sobre esta supercelda, se estará estudiando la adsorción para un cubrimiento $\theta = 1/n$.

En la mayoría de los cálculos llevados a cabo en este trabajo se empleó un modelo de 4×1 celdas unidad (figura 2.2) para la representación de la superficie (110) del TiO_2 . Algunos cálculos se repitieron usando una celda más pequeña (2×1), con el objetivo de comparar los resultados con los de un trabajo publicado anteriormente.¹¹ En la dirección z se introduce un espesor de vacío de 10 \AA , suficiente para que la energía no se vea afectada por las interacciones entre las distintas superceldas replicadas en esa dirección. El espesor del modelo de la superficie resulta un parámetro crítico en este tipo de cálculo. Por ello se realizaron cálculos utilizando celdas con 3, 4, 5 y 6 capas de espesor, donde una capa implica un plano que contiene Ti y O.

Para generar la superficie con defectos se elimina un oxígeno puente de la supercelda, con lo que el sistema representa una superficie con una concentración de vacantes del 25%, donde las vacantes están separadas unas de otras aproximadamente 6 \AA . La concentración en superficies reales se encuentra en torno al 10%. Aunque en los cálculos realizados la concentración de defectos es algo mayor que en los estudios experimentales, se ha comprobado que las condiciones técnicas empleadas son suficientes para hacer prácticamente despreciable la interacción entre vacantes.¹¹

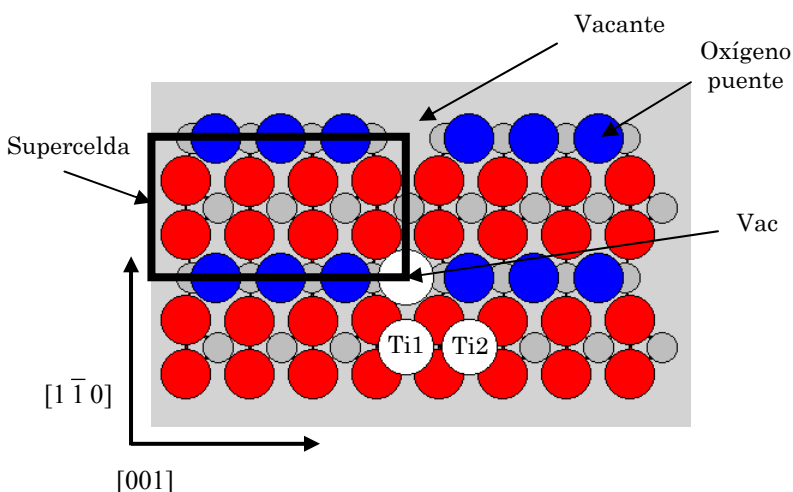


Figura 2.2: Vista superior de la superficie (110) del TiO_2 , en la que se muestran las especies más representativas y las distintas posiciones de adsorción exploradas en este trabajo.

En este trabajo se han realizado dos series complementarias de cálculos. En primer lugar se realizaron cálculos estáticos, optimizaciones de geometría, con el objetivo de obtener las energías de adsorción y disociación, tanto en la superficie estequiométrica como en la superficie con vacantes de oxígeno. Estos cálculos se llevaron a cabo con un nivel de precisión relativamente alto, incluyendo una energía de corte para las ondas planas de 400 eV y una malla de $2 \times 4 \times 1$ puntos k generados mediante el método de Monkhorst-Pack.²⁵ Se realizaron cálculos preliminares para comprobar que los valores de energía obtenidos se encuentran convergidos con respecto al número de puntos k . Se permitió la relajación de todos los átomos del sistema, usando como criterios de convergencia 10^{-3} eV para la energía total y $5 \cdot 10^{-2}$ eV/Å para los gradientes de las posiciones atómicas.

Además, para analizar los efectos dinámicos, se realizaron cálculos de dinámica molecular en el colectivo canónico a varias temperaturas. Debido al alto coste computacional que estas simulaciones conllevan, se realizaron con menor precisión que las anteriores, usando una energía de corte de 300 eV y un único punto k , el punto gamma de la zona de Brillouin. El tiempo de simulación fue de 2 picosegundos. Se asignó al hidrógeno una masa ficticia de 3 u.m.a., lo que permitió usar un tiempo de integración mayor (un femtosegundo). Esto no tiene ningún efecto en las propiedades que no dependen explícitamente del tiempo. Se han utilizado modelos de 4 y 6 capas de espesor.

En la superficie estequiométrica sólo existe un sitio estable para la adsorción de la molécula de metanol: el titanio pentacoordinado. Sin embargo, para la superficie reducida varios sitios son posibles. De esta forma, se ha estudiado la adsorción sobre la vacante (Vac) y sobre los dos átomos de titanio más cercanos a la misma (Ti1 y Ti2) (figura 2.2). En los cálculos se coloca una molécula de metanol en la celda, lo que supone un cubrimiento del 25%.

En cada una de las posiciones de adsorción se estudia la disociación del enlace O-H en dos situaciones distintas, según que el átomo de hidrógeno disociado se una a un oxígeno puente o a un oxígeno del plano de la superficie. No se ha incluido en este estudio la disociación del metanol a través de la rotura del enlace C-O ya que los trabajos anteriores,^{26,11} tanto teóricos como experimentales, han demostrado que es

menos favorable que la rotura del enlace O-H. Se puede comprobar que los resultados tanto de los cálculos dinámicos como de los estáticos se encuentran muy influenciados por las geometrías iniciales. Debido a esto se ha seguido la estrategia de realizar simulaciones de dinámica molecular preliminares a baja temperatura, que muestran las configuraciones más estables. A veces fue necesario partir de varias geometrías para comprobar que se obtiene la más estable.

Por último, se realizó un tercer tipo de cálculo para estimar la barrera de activación de algunos de los procesos de disociación más interesantes empleando el método CI-NEB.²⁷ Para ello se utilizaron las mismas condiciones técnicas que en las optimizaciones de geometría, esto es, una energía de corte para las ondas planas de 400 eV y una malla de 2x4x1 puntos k generados mediante el método de Monkhorst-Pack. Para cada barrera se emplearon 3 imágenes.

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Superficie estequiométrica

Como se ha indicado anteriormente, los únicos sitios estables para la adsorción de metanol sobre la superficie sin defectos son los titanios pentacoordinados. La optimización geométrica en esta posición conduce a una estructura en la que el hidrógeno del grupo hidroxilo del metanol apunta directamente hacia el oxígeno puente más cercano (figura 2.3).

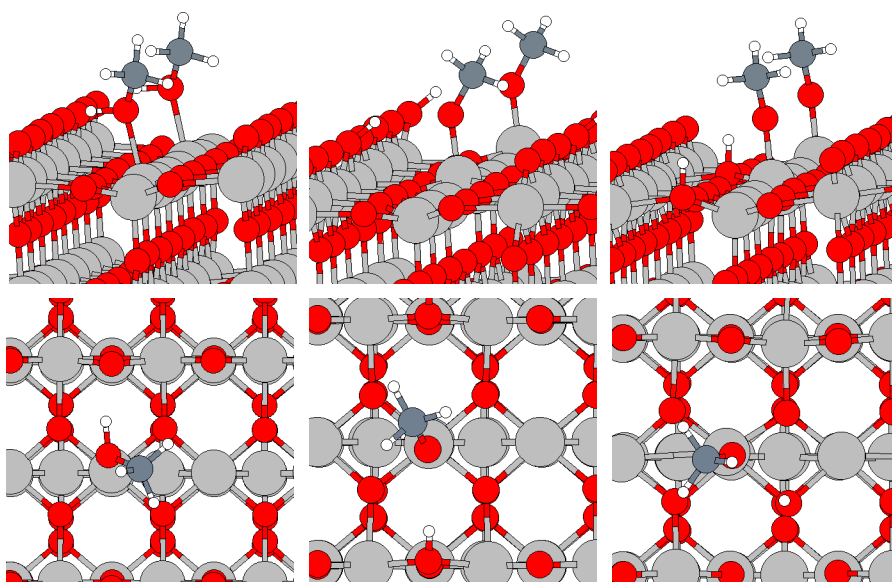


Figura 2.3: Estructura del metanol adsorbido sobre la superficie estequiométrica. De izquierda a derecha se muestra la adsorción del metanol en forma molecular, disociado sobre un oxígeno puente y disociado sobre un oxígeno del plano de la superficie. Para cada caso se muestra una vista lateral y otra superior del sistema.

La energía de adsorción se calcula como la diferencia entre la energía del metanol adsorbido y la de los fragmentos por separado (metanol y superficie). Todas las energías de adsorción calculadas en este trabajo son negativas, es decir, la adsorción está favorecida en todos los casos. Por este motivo y para mayor comodidad se utilizarán en todo el texto los valores absolutos de esta energía. Utilizando el modelo de 6 capas, la energía de adsorción obtenida para la superficie estequiométrica es 0.88 eV (tabla 2.1). Más adelante se comparará este dato con la energía de adsorción obtenida para la superficie con vacantes de oxígeno.

Tras la adsorción (o simultáneamente a ésta) la molécula de metanol puede disociar liberando un protón que puede a su vez unirse a un oxígeno puente o a un oxígeno del plano de la superficie. En el primer caso el hidrógeno, que está enlazado al oxígeno puente, apunta hacia el oxígeno del metanol, siendo la estructura disociada bastante parecida a la molecular. En el segundo caso el hidrógeno se coloca perpendicular al plano de la superficie (figura 2.3). Los cálculos estáticos muestran que, aunque las diferencias de energía son pequeñas, la forma molecular del metanol es más favorable que las dos formas disociadas estudiadas. En este caso la energía de disociación se determina como la diferencia entre las energías de las formas disociada y molecular, y un valor positivo de esta energía indica que la forma disociada no está favorecida (tabla 2.2). Para la disociación sobre un oxígeno puente la energía calculada es 0.02 eV. La disociación sobre un oxígeno del plano es aún menos favorable, con una energía de disociación de 0.65 eV.

Observando estos resultados se podría decir que la disociación del metanol sobre la superficie estequiométrica no se produce de manera espontánea. Sin embargo, esto contradice los resultados teóricos publicados anteriormente a este trabajo, que predicen que la forma disociada es la más estable.¹¹ Se puede pensar que estas discrepancias son debidas a factores técnicos, y para comprobarlo, se realizaron cálculos adicionales, reproduciendo las condiciones del trabajo anterior. Se repitieron los cálculos empleando modelos de 3, 4 y 5 capas comprobando que, al emplear un modelo con un número impar de capas la forma disociada está favorecida mientras que si se emplea un modelo con un número par de capas la forma molecular es más estable. Esto no es extraño, ya que las energías obtenidas utilizando este tipo de modelo muestran un comportamiento oscilante con el número de capas. Se ha

demostrado que puede conseguirse una buena estimación del valor convergido de energía utilizando la media de los valores obtenidos con celdas con número par e impar de capas,¹³ por ejemplo celdas de 5 y 6 capas. El grosor de la celda es, por tanto, un parámetro determinante de la estabilidad relativa de las dos especies. Sin embargo, la diferencia de energía entre las estructuras parece converger hacia un valor muy pequeño, estando las formas molecular y disociada prácticamente degeneradas (figura 2.4).

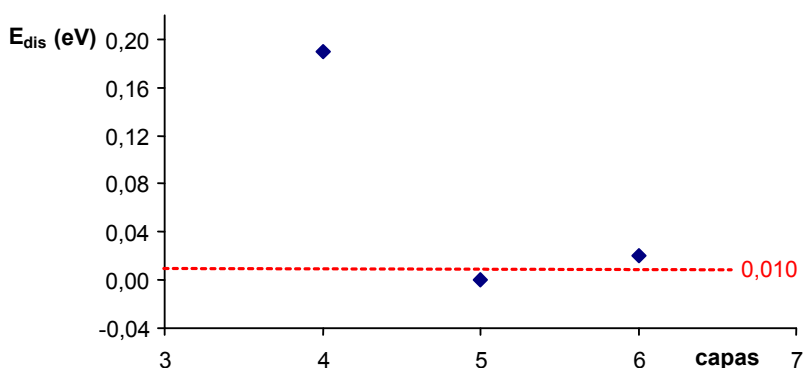


Figura 2.4: Dependencia de la energía de disociación con el grosor del modelo. Un valor positivo de E_{dis} implica que la forma molecular es más estable. La línea discontinua muestra el valor medio de la energía calculada con los modelos de 5 y 6 capas.

Para analizar el comportamiento del metanol adsorbido, se realizaron cálculos dinámicos partiendo del estado molecular entre 100 y 400 K. Debido a la gran diferencia que existe entre las energías de disociación calculadas con modelos de 4 y 6 capas estas simulaciones se realizaron empleando modelos de 6 capas. En ellas pudo observarse como el metanol se disocia sobre un oxígeno puente de la superficie cuando la temperatura está alrededor de los 200 K.

2.3.2 Superficie con defectos

Al eliminar un oxígeno puente de la superficie se generan varios sitios de adsorción no equivalentes (figura 2.2). Se realizaron optimizaciones de geometría partiendo del sistema con la molécula de metanol adsorbida sobre estos sitios, comprobando que la geometría más estable corresponde al metanol situado directamente sobre la vacante. En este caso el enlace O-H del metanol se coloca perpendicular a la fila de oxígenos puente (figura 2.5). Las geometrías optimizadas para las posiciones Ti1 y Ti2 son muy parecidas a la de la superficie estequiométrica, sobre todo la correspondiente a Ti2, en la que el hidrógeno del metanol se coloca apuntando directamente al oxígeno puente más cercano (figura 2.6).

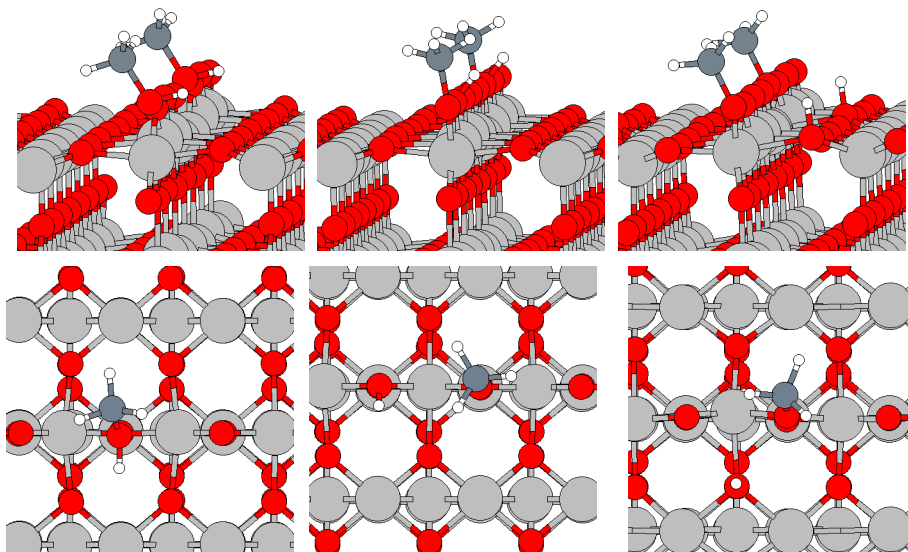


Figura 2.5: Estructura del metanol adsorbido sobre la vacante de oxígeno (sitio Vac). De izquierda a derecha se muestra la adsorción del metanol en forma molecular, disociado sobre un oxígeno puente y disociado sobre un oxígeno del plano de la superficie. Para cada caso se muestra una vista lateral (arriba) y otra superior (abajo) del sistema.

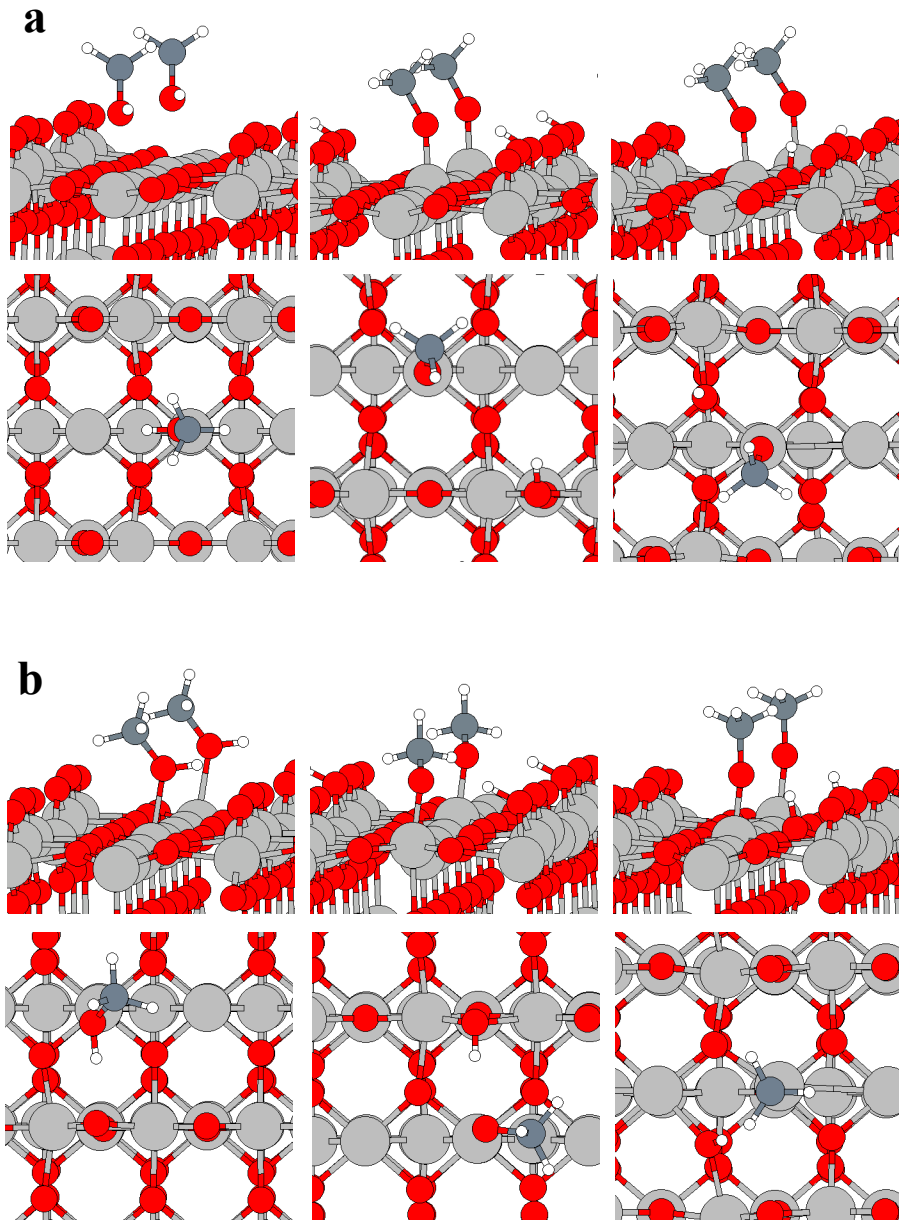


Figura 2.6: Estructuras del metanol adsorbido sobre átomos de titanio en la superficie con vacantes de oxígeno. De izquierda a derecha se muestra la adsorción del metanol en forma molecular, disociado sobre un oxígeno puente y disociado sobre un oxígeno del plano de la superficie: (a) adsorción sobre Ti1, (b) adsorción sobre Ti2.

En la tabla 2.1 se recogen las energías de adsorción del metanol sobre las distintas posiciones calculadas utilizando modelos de 6 capas. Como se indicó anteriormente la adsorción está favorecida en los tres sitios, tanto si se produce de forma molecular como disociada. En el sitio más estable, sobre la vacante, la energía es incluso mayor que en el caso de la superficie estequiométrica.

SUPERFICIE		ENERGÍA DE ADSORCIÓN (eV)		
		Molecular	Disociada O puente	Disociada O plano
Estequiométrica		0.88	0.86	0.23
Vacante	Vac	0.92	1.43	0.84
	Ti1	0.62	0.66	0.19
	Ti2	0.84	0.79	0.19

Tabla 2.1: Energías de adsorción del metanol en forma molecular y disociada sobre la superficie de TiO₂ estequiométrica y con defectos. Se estudia la disociación sobre un oxígeno puente y sobre un oxígeno del plano de la superficie empleando modelos de 6 capas de espesor.

Según estos datos, la situación más estable es aquella en la que el metanol se encuentra disociado y adsorbido sobre una vacante de oxígeno de la superficie. La disociación es más favorable sobre un oxígeno puente que sobre un oxígeno del plano en todos los casos (tabla 2.2). Sólo sobre la vacante la forma disociada está claramente favorecida frente a la molecular. No obstante, las energías de disociación del resto de posiciones son muy pequeñas cuando la disociación se produce sobre un oxígeno puente. En la tabla 2.3 se muestran algunos parámetros geométricos de las estructuras optimizadas.

SUPERFICIE		ENERGÍA DE DISOCIACIÓN (eV)	
		O puente	O del plano
Estequiométrica		0.02	0.65
Vacante	Vac	-0.51	0.08
	Ti1	-0.04	0.43
	Ti2	0.05	0.66

Tabla 2.2: Energías de disociación del metanol sobre un oxígeno puente o un oxígeno del plano de la superficie. Estas energías están calculadas usando modelos de 6 capas de espesor.

Para comprobar la influencia de los parámetros técnicos en estos resultados, todos los cálculos se repitieron con modelos de 4 y 5 capas. En la figura 2.7 se muestra la dependencia de la energía de disociación del metanol adsorbido sobre la vacante con el número de capas del modelo. Puede comprobarse que en este caso la influencia no es tan marcada como en el caso de la superficie estequiométrica. Además, los valores de energía calculados con modelos de 4 y 6 capas son muy parecidos. Por este motivo las simulaciones de dinámica molecular del metanol adsorbido sobre la superficie con defectos se han realizado usando modelos de 4 capas, reduciendo esto considerablemente el coste computacional de los cálculos.

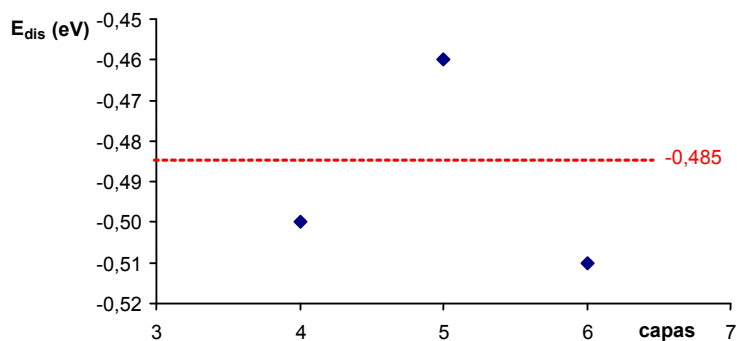


Figura 2.7: Dependencia de la energía de disociación con el grosor del modelo para el caso del metanol adsorbido sobre la vacante. La línea discontinua muestra el valor medio de la energía calculada con los modelos de 5 y 6 capas.

SUPERFICIE		d O-H (Å)	d O-Ti (Å)	d C-O (Å)	d H-O _{sup} (Å)	
Estequiométrica	molecular	1.00	2.21	1.44	-	
	dis. puente	2.10	1.83	1.42	0.98	
	dis. plano	2.35	1.78	1.40	0.98	
Vac.	On	molecular	0.98	2.34	1.46	-
		dis. puente	3.08	2.03	1.42	0.97
		dis. plano	2.46	2.04	1.43	0.98
	Ti1	molecular	0.97	2.27	1.45	-
		dis. puente	3.28	1.80	1.41	0.97
		dis. plano	2.61	1.80	1.41	0.98
	Ti2	molecular	1.00	2.21	1.45	-
		dis. puente	1.96	1.85	1.42	0.99
		dis plano	1.61	1.88	1.42	1.00

Tabla 2.3: Distancias optimizadas para el metanol (molecular y disociado) adsorbido sobre la superficie estequiométrica y con defectos. O y O_{sup} corresponden al átomo de oxígeno del metanol y de la superficie respectivamente.

En la tabla 2.4 se muestran las energías de adsorción y disociación convergidas para los casos más interesantes, metanol adsorbido sobre la superficie estequiométrica y metanol adsorbido sobre una vacante de oxígeno. En el caso de la superficie estequiométrica la energía de adsorción corresponde a la adsorción molecular, la más estable, mientras que en la superficie con defectos el valor presentado en la tabla corresponde a la adsorción en forma disociada. Las energías de disociación en ambos casos se refieren a la disociación sobre un oxígeno puente.

SUPERFICIE	MODELO	ENERGÍA DE ADSORCIÓN (eV)	ENERGÍA DE DISOCIACIÓN (eV)
Estequiométrica	5 capas	1.30	0.00
	6 capas	0.88	0.02
	valor convergido	1.09	0.01
Vacante	5 capas	1.23	-0.46
	6 capas	1.43	-0.51
	valor convergido	1.33	-0.48

Tabla 2.4: Energías de adsorción del metanol sobre la superficie estequiométrica y sobre una vacante de oxígeno, calculadas con modelos de 5 y 6 capas. El valor convergido corresponde a la media de los valores calculados con modelos de 5 y 6 capas.

En un trabajo previo experimental se estudió la química del metanol adsorbido sobre la superficie (110) de rutilo reducida, mediante el análisis de espectros TPD.⁸ En esta técnica se calienta progresivamente la muestra y se registra la cantidad de especies desorbidas en función de la temperatura. Sometiendo la superficie a un recocido en condiciones de ultraalto vacío se consigue una concentración de vacantes de oxígeno del 10%. Los espectros registrados con superficies a distinto cubrimiento de metanol presentan varios picos como se observa en la figura 2.8. Los que aparecen

a una temperatura por debajo de 200 K fueron asignados a la desorción multicapa. A bajo cubrimiento se observan dos picos muy pronunciados, a 350 y 480 K. Resulta posible determinar a qué energías de adsorción corresponden estas temperaturas aplicando la fórmula de Redhead:²⁸

$$E_{ads} = RT_p \ln \frac{\nu T_p}{\beta} - 3.64$$

donde R es la constante de los gases ideales, β es la velocidad de calentamiento y ν un factor preexponencial. Tomando 10^{13} s^{-1} y 2 K s^{-1} como los valores para ν y β respectivamente, tal como se hace en el citado trabajo, los picos del espectro corresponden a energías de adsorción de 0.95 y 1.31 eV. El primer pico se desplaza a temperaturas más bajas (295 K) al aumentar el cubrimiento, mientras que el segundo es el que se satura primero.

Comparando las energías obtenidas a partir del espectro con las energías de adsorción convergidas calculadas (tabla 2.4), 1.09 y 1.33 eV, para la adsorción sobre la superficie estequiométrica y con vacantes respectivamente, podemos asignar el pico que aparece a 350 K a la desorción desde sitios estequiométricos y el que aparece a 480 K a la desorción desde vacantes. Los datos teóricos se ajustan bastante bien a los experimentales. Esta correspondencia implica que las moléculas que desorben desde las vacantes se encuentran disociadas. Al aumentar el cubrimiento, la energía de adsorción en los sitios estequiométricos podría disminuir debido a varios factores, como la repulsión entre los adsorbatos o a la heterogeneidad de los sitios de adsorción (por ejemplo podría producirse una mezcla de sitios estequiométricos y no estequiométricos de tipo Ti2).

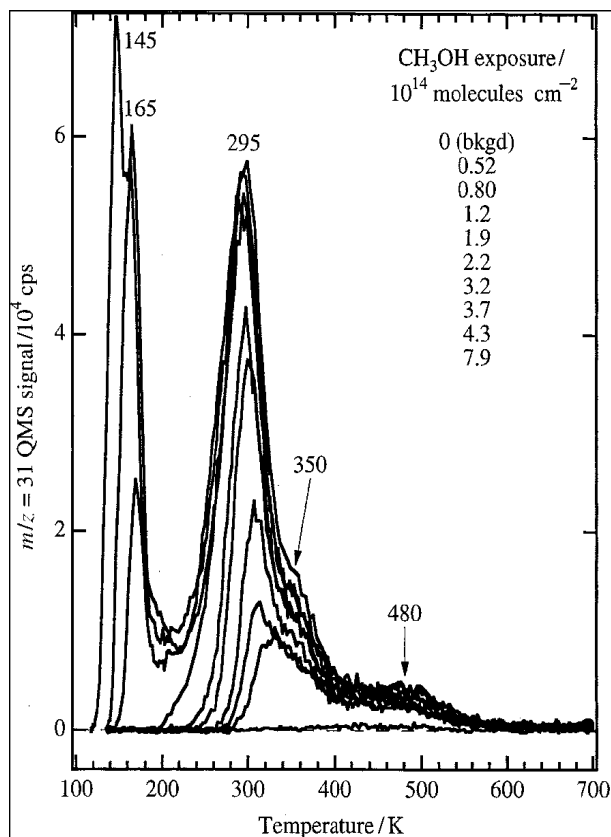


Figura 2.8: Espectro TPD experimental de la adsorción de metanol sobre la superficie (110) de rutilo con un 10% de vacantes.⁸

Para profundizar un poco más en el estudio del proceso de disociación se realizaron simulaciones de dinámica molecular a varias temperaturas, partiendo del metanol sobre las tres posiciones de adsorción posibles, tanto en forma molecular como disociada. Como se ha indicado anteriormente en este caso se emplearon modelos de 4 capas. Resulta llamativo observar que en las simulaciones que parten de la molécula adsorbida sobre la vacante no se produce disociación espontánea, a pesar de estar la forma disociada energéticamente favorecida. Este resultado se reproduce en simulaciones hasta 400 K, empleando celdas 2x1 y 4x1. Para que se produjera la disociación, el mecanismo más directo implicaría que el hidrógeno del metanol, que inicialmente se encuentra orientado perpendicularmente a la fila de oxígenos puente (figura 2.5), girara alrededor del enlace C-O, acercándose al oxígeno puente. Una posible explicación al hecho de que no se observe disociación puede ser que la barrera

de esta rotación sea demasiado grande. El enlace O-H se mantiene apuntando al oxígeno del plano durante todas las simulaciones. La molécula adopta una posición prácticamente fija, que mantiene incluso a altas temperaturas. Este comportamiento se repite también al utilizar un modelo de cinco capas. Si realizamos cálculos dinámicos partiendo de la estructura disociada no se observa recombinación hacia la forma molecular. En este caso el resultado obtenido sí coincide con el que esperaríamos observando los cálculos estáticos, es decir, la forma disociada es más estable y además la barrera de la reacción inversa también será grande.

Para comprobar la hipótesis anterior se calculó la barrera del proceso empleando el método CI-NEB. El perfil de energía se muestra en la figura 2.9. Se puede comprobar que, aunque la forma disociada es bastante más estable que la molecular (aproximadamente 0.5 eV) la barrera del proceso es grande, 0.77 eV. Este resultado explica que la disociación no haya sido observada directamente en las simulaciones de dinámica molecular. La búsqueda de caminos alternativos para esta reacción energéticamente favorecida puede ser una tarea interesante para desarrollar en próximos trabajos.

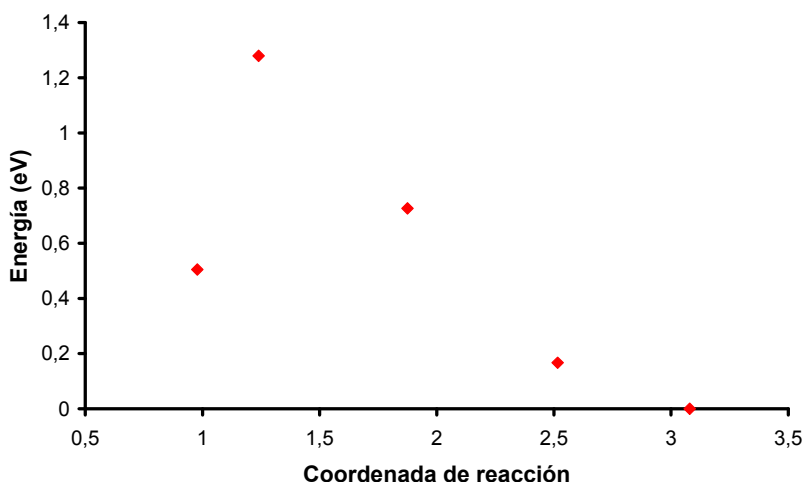


Figura 2.9: Barrera de transición calculada para la disociación del metanol adsorbido sobre una vacante de oxígeno. La disociación se produce sobre un oxígeno puente. Se ha tomado como coordenada de reacción la distancia O-H del metanol y se asigna el valor cero de energía a la forma disociada.

Para interpretar el tamaño de la barrera se representa la densidad de carga sobre la superficie (figura 2.10). Alrededor del metanol aparece una carga electrónica voluminosa, que puede corresponder a un par solitario de electrones, y que debe actuar como barrera para la rotación. Debe tenerse en cuenta que el método que se ha utilizado, dinámica molecular, presenta limitaciones ya que las simulaciones no duran un tiempo suficientemente grande como para poder estar seguros de que se han producido suficientes intentos de superar la barrera siguiendo la trayectoria adecuada.

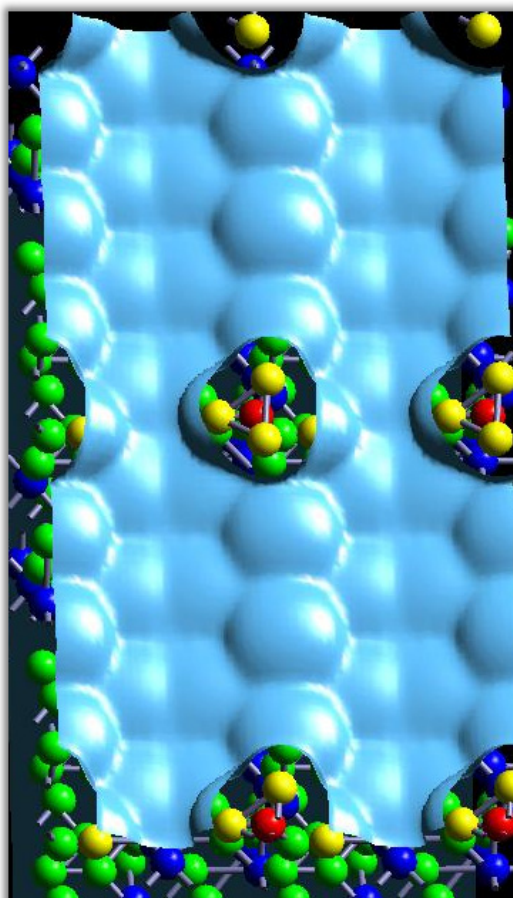


Figura 2.10: Vista superior de la densidad de carga en la superficie. Las filas de oxígenos puente aparecen como líneas verticales, interrumpidas por la vacante de oxígeno donde se encuentra adsorbido el metanol. La nube de carga asignada al metanol se ha cortado para permitir la visión de los átomos de la molécula.

Tampoco se observa disociación espontánea en las dinámicas que parten del metanol adsorbido sobre Ti1 y Ti2. En principio, de acuerdo con los cálculos estáticos, la disociación del metanol sobre Ti1 podría ser factible. Sin embargo, la molécula adsorbida se encuentra demasiado lejos del oxígeno puente, y puede descartarse la transferencia del hidrógeno. Las simulaciones muestran cómo la molécula se mantiene vibrando, sin establecer contacto con el oxígeno puente, incluso a elevadas temperaturas. Lo mismo ocurre si se parte de la forma disociada, no se produce recombinación.

Por último, en el caso de Ti2 encontramos que la energía de disociación estimada utilizando un modelo de 6 capas de espesor es 0.05 eV. Las formas molecular y disociadas tienen energías muy similares y las simulaciones de dinámica molecular no permiten observar la disociación.

2.4 Conclusiones

En este capítulo se ha utilizado la implementación periódica de la DFT con ondas planas y pseudopotenciales para analizar los procesos de adsorción y disociación del metanol sobre la superficie (110) del óxido de titanio, incluyéndose tanto la superficie estequiométrica como la superficie con vacantes de oxígeno. Las principales conclusiones que pueden extraerse a partir de los resultados descritos en este capítulo son las siguientes:

- En la superficie estequiométrica las formas molecular y disociada tienen prácticamente la misma energía. Las simulaciones de dinámica molecular a temperatura moderada permiten observar el proceso de disociación. Los resultados dependen significativamente de las condiciones técnicas empleadas, sobre todo del espesor del modelo, pero pueden obtenerse valores de energía convergidos empleando modelos alrededor de las 6 capas.
- En la superficie con vacantes de oxígeno se han considerado tres sitios diferentes para la adsorción. De ellos, el más favorable corresponde a la adsorción sobre la vacante. En este caso, la forma disociada está claramente favorecida sobre la molecular.
- Las energías de adsorción calculadas han sido comparadas tanto con trabajos teóricos anteriores como con datos experimentales, obtenidos a partir del espectro de desorción a temperatura programada (TPD). Este trabajo ha permitido asignar los dos picos que aparecen en el espectro TPD a la desorción desde los sitios estequiométricos y sobre vacantes de oxígeno, encontrándose una buena correspondencia entre los datos teóricos y experimentales.
- A pesar de que el estado disociado es bastante más estable que el molecular, no es posible observar la disociación espontánea en las simulaciones de dinámica molecular. Esto puede deberse a que la barrera del proceso sea grande, debido a la presencia de una densidad electrónica voluminosa alrededor del metanol, que impide la rotación del hidrógeno y con ello la disociación. Para confirmar esto se ha

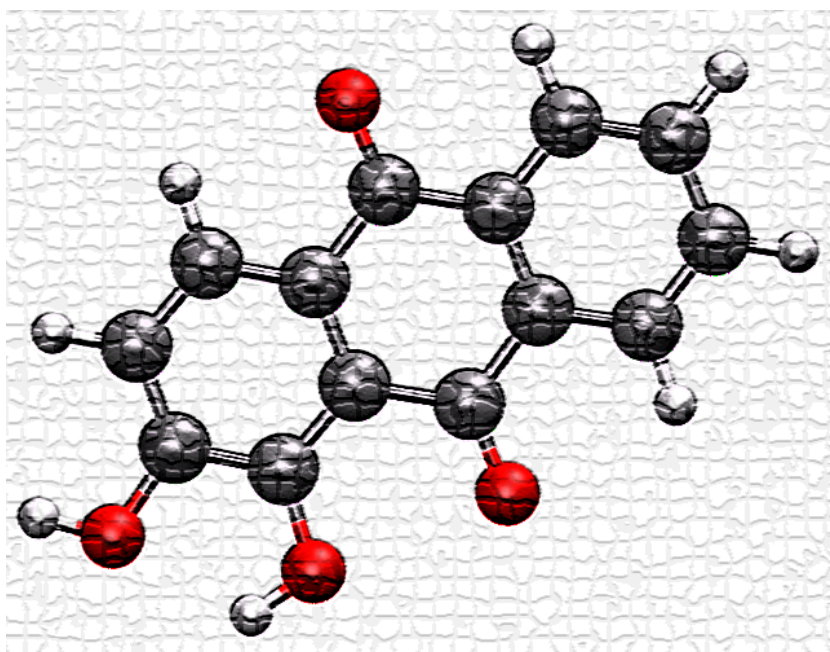
calculado la barrera de activación de este proceso de disociación empleando el método CI-NEB, obteniendo un valor de 0.77 eV, suficientemente grande como para que la disociación no se observe en las simulaciones realizadas.

2.5 Referencias

- ¹ Kim, K. S. Barteau, M. A., *Surf. Sci.* **1989**, *223*, 13.
- ² Kim, K. S. Barteau, M. A., *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, 103.
- ³ Gamble, L.; Jung, L. S., Campbell, C. T., *Surf. Sci.* **1996**, *348*, 1.
- ⁴ Brinkley, D.; Engel, T., *Surf. Sci. Letters* **1998**, *415*, L1001.
- ⁵ Brinkley, D.; Engel, T., *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9836.
- ⁶ Tilocca, A.; Selloni, A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19314.
- ⁷ Onda, K.; Li, Bin.; Zhao, J.; Petek, H. *Surf. Sci.* **2005**, *593*, 32.
- ⁸ Henderson, M. A.; Otero-Tapia, S; Castro, M. E. *Faraday Discuss.* **1999**, *114*, 313.
- ⁹ Harris, L. A.; Quong, A. A. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 086105.
- ¹⁰ Lindan, P. J. D.; Zhang, C. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 075439.
- ¹¹ Bates, S. P.; Gillan, M. J.; Kresse, G. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2017.
- ¹² Diebold, U.; Lehman, J.; Mahmoud, T.; Kuhn, M.; Leonardelli, G.; Hebenstreit, W.; Schmid, M.; Varga, P., *Surf. Sci.* **1998**, *411*, 137.
- ¹³ Oviedo, J.; San Miguel, M. A.; Sanz, J. F. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 7427.
- ¹⁴ Diebold, U.; *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53.
- ¹⁵ Farfan-Arribas, E.; Madix, R. J. *Surf. Sci.* **2003**, *544*, 241.
- ¹⁶ Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 1045.
- ¹⁷ Blöchl, P.E. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
- ¹⁸ Kresse, G.; Joubert, J. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
- ¹⁹ Hu, P.; Kings, D. A.; Crampin, S.; Lee, M. H.; Payne, M. C. *Surf. Sci.* **1994**, *230*, 501.
- ²⁰ Perdew, J. P. in: Ziesche, P. and Eschrig H. (Eds.), *Electronic Structure in Solids '91* (Akademie Verlag, Berlin, **1991**).

- ²¹ Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671.
- ²² Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558.
- ²³ Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15.
- ²⁴ Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- ²⁵ Monkhorst, H.; Pack, J. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- ²⁶ Zhang, Z.; Bondarchuck, O; White, J. M.; Kay, B. D.; Dohnalek, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4198.
- ²⁷ Henkelman G.; Uberuaga B.P.; Jonsson H.; *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901.
- ²⁸ Redhead P. A. *Vacuum* **1962**, *12*, 203.

CAPÍTULO 3



ALIZARINA

Capítulo 3. Alizarina

3.1 Introducción

La alizarina o 1,2-dihydroxiantraquinona es un colorante orgánico natural, de fórmula molecular $C_{14}H_8O_4$, que puede extraerse de la raíz de la rubia o grazna. Durante miles de años esta planta fue cultivada, y la alizarina se utilizó en pinturas y tintes para tejido. En 1869 esta molécula pasó a la historia por ser el primer pigmento natural sintetizado a escala industrial mediante un procedimiento que reducía a la mitad los costes de producción con respecto a la obtención a partir de las materias primas naturales.

En la última década la alizarina se ha empleado además como sensibilizador en celdas de Grätzel, alcanzándose una buena eficiencia de conversión de la luz incidente en corriente. Está considerado un sensibilizador de tipo I, en el que la inyección electrónica se produce a través de un mecanismo indirecto en el cual el segundo paso, es decir, la transferencia electrónica desde el estado excitado del colorante hasta la banda de conducción del TiO_2 , se produce en una escala ultrarrápida de tiempo, unos 6 fs.¹ Este proceso constituye uno de los procesos de separación de carga más rápidos que se conocen y han sido estudiados en tiempo real. Su estudio ha dado lugar a numerosas publicaciones en los últimos años.

Un aspecto importante del proceso de inyección electrónica en sistemas alizarina- TiO_2 , y sobre el que existe cierta controversia en la bibliografía, es el carácter del estado excitado del sistema. En particular se discute si la fotoexcitación se produce hasta un estado localizado principalmente en el cromóforo (estado excitado local) o si, por el contrario, el estado excitado está deslocalizado en el óxido de titanio (transferencia de carga). Otro aspecto que se encuentra bajo discusión es si el mecanismo de transferencia electrónica es adiabático o no adiabático. En el mecanismo adiabático existe un acoplamiento importante entre el colorante y el semiconductor, y la transferencia electrónica se produce a través de un estado de transición a lo largo de una coordenada de reacción que implica un movimiento conjunto de los núcleos.² Durante la transferencia electrónica adiabática el electrón

permanece en el mismo estado de Born-Oppenheimer y cambia continuamente su deslocalización desde el colorante al semiconductor a través de la coordenada de reacción. Éste es un fenómeno típicamente químico, en el que la velocidad de la reacción vendrá determinada por la probabilidad de superar la barrera de activación. Por otra parte, los efectos no adiabáticos hacen que disminuya la cantidad de transferencia electrónica en el estado de transición, pero abren la puerta a nuevos canales que implican transiciones directas del colorante al semiconductor y que pueden ocurrir en cualquier configuración nuclear. En este caso no es necesario que exista un acoplamiento fuerte entre colorante y semiconductor, la amplia densidad de los estados aceptores del TiO₂ puede dar lugar a tiempos de inyección ultrarrápidos incluso aunque el acoplamiento sea débil. La velocidad de la transferencia electrónica será proporcional a la densidad de estados aceptores.³

El espectro electrónico experimental de la alizarina en metanol presenta una banda ancha a baja energía, centrada en 2.88 eV (431 nm) y otras bandas de mayor intensidad por encima de 5 eV (250 nm), con un hombro a 3.82 eV (325 nm). Cuando la alizarina se adsorbe sobre óxido de titanio la primera banda del espectro se desplaza hacia energías menores (desplazamiento al rojo) aproximadamente 0.4 eV, apareciendo centrada en 2.47 eV (503 nm). El resto de las bandas sufren un desplazamiento batocrómico similar tras la adsorción, apareciendo por encima de 3.55 eV (350 nm).⁴

Además de todas las características citadas anteriormente, su pequeño tamaño hace de este colorante una molécula ideal para su estudio teórico, lo que ha hecho que se convierta en un prototipo de sensibilizador orgánico. Prezhdo y col. han calculado el espectro de la alizarina libre y adsorbida utilizando TD-DFT.⁵ Debido al alto coste computacional que conllevan estos cálculos han utilizado un modelo mínimo para el estudio de la adsorción, que incluye la molécula unida a un solo átomo de titanio rodeado de dos moléculas de agua y dos grupos hidroxilo. En este trabajo se sugiere una excitación esencialmente localizada en el colorante, seguida de una transferencia electrónica hasta un estado localizado en la superficie y una posterior difusión en los estados de la banda de conducción del óxido. Los resultados de este trabajo y de otros trabajos posteriores^{6,7} que utilizan modelos de adsorción similares^{6,7} son capaces de reproducir cualitativamente las principales características de los espectros

experimentales y el efecto que produce en el espectro la adsorción de la molécula sobre el semiconductor, pero están limitados por el tamaño de los modelos y esto hace difícil evaluar exactamente el papel que juega la deslocalización electrónica en el TiO_2 . También existen varios trabajos en los que se estudia teóricamente la dinámica de la transferencia de carga,^{2,8,9} y en ellos se afirma que el mecanismo adiabático predomina frente al no adiabático. Sin embargo, en un trabajo experimental reciente,¹⁰ se concluye que el efecto del tamaño finito de las nanopartículas de semiconductor produce una inyección electrónica múltiple con diferentes escalas de tiempo que son características de un mecanismo no adiabático.

En este capítulo se ha realizado un estudio teórico de la alizarina aislada y adsorbida sobre diferentes agregados de TiO_2 . En primer lugar se ha optimizado a nivel DFT la geometría del cromóforo en su estado fundamental, así como la de los diferentes modelos de adsorción. En segundo lugar se ha estudiado la respuesta óptica de las diferentes estructuras utilizando TD-DFT. Se han empleado de manera complementaria dos implementaciones diferentes de este método: TD-DFT convencional, en el dominio de frecuencias, y TD-DFT en tiempo real. Un objetivo importante de este primer capítulo de resultados consiste en comprobar la adecuación de la TD-DFT en tiempo real para reproducir el espectro electrónico de colorantes orgánicos, motivo por el cual hemos elegido una molécula ampliamente estudiada. La TD-DFT en tiempo real permite considerar sistemas de mayor tamaño que los estudiados en los trabajos teóricos llevados a cabo hasta ahora y construir modelos que se acercan más a las condiciones experimentales.

3.2 Modelos

Los sistemas reales que pretenden modelizarse en este trabajo implican una molécula orgánica adsorbida sobre nanopartículas de óxido de titanio en disolución. En un experimento pueden coexistir partículas de óxido de diferente tamaño y sobre las que las moléculas se adsorban en diferentes posiciones o con diferentes geometrías. El espectro de absorción registrado corresponderá entonces a la media de los espectros de un gran número de configuraciones diferentes.¹¹

En la mayoría de los experimentos que se realizan para el estudio de la transferencia electrónica en TiO₂ sensibilizado por un colorante se emplean nanopartículas de óxido que son una mezcla de las formas cristalinas anatasa y rutilo, y que exponen diferentes superficies. Sin embargo, muchos estudios experimentales usan partículas coloidales de TiO₂, preparadas por hidrólisis de TiCl₄ en agua fría, que tienen un gran contenido de anatasa.³

Es imposible determinar teóricamente la geometría de adsorción de la alizarina sobre los agregados y en disolución, por lo que en este trabajo se ha tratado de elegir modelos razonables para la adsorción. Se han realizado cálculos de la molécula adsorbida sobre agregados de óxido de titanio de diferente tamaño, que van desde un modelo con un único átomo de Ti, usado en trabajos teóricos anteriores, hasta un agregado con 38 unidades de TiO₂. La geometría inicial de los agregados ha sido tomada de la bibliografía. Los más pequeños fueron obtenidos a partir de partículas de geometría esférica^{12,13} mientras que para obtener el modelo más grande se partió de la estructura de la anatasa.¹⁴ El modelo mínimo corresponde a un agregado neutro TiO₄H₄ que puede escribirse formalmente como U1(2H₂O), donde U corresponde a una unidad TiO₂. Al resto de agregados empleados los llamaremos, siguiendo el mismo criterio, U2, U3, U6, U9, U15 y U38 (figura 3.1). El mayor de estos modelos, U38, tiene un diámetro de aproximadamente 1 nm, comparable con el tamaño de las partículas empleadas experimentalmente, que es de 2-6 nm. Por tanto este modelo nos proporciona resultados que se acercan a los experimentales. Sin embargo, el uso de agregados pequeños es relevante para el estudio de la deslocalización electrónica. Además los cálculos del modelo U38 son muy costosos computacionalmente y sería

muy interesante establecer cuál es el modelo mínimo con el que se obtendrían datos fiables.

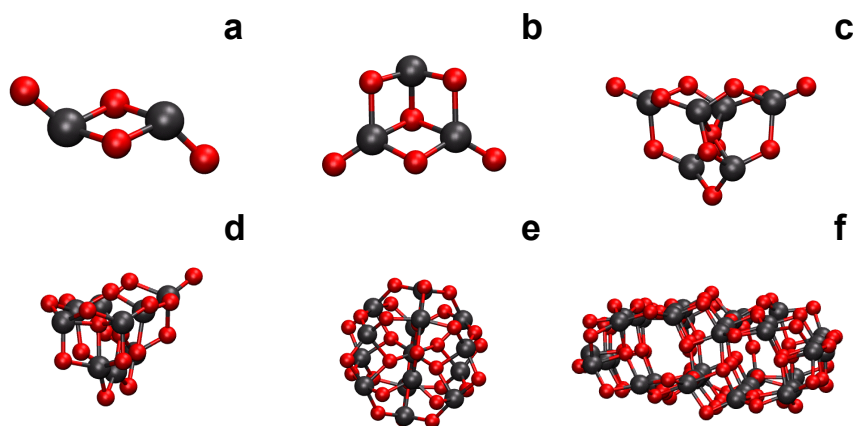


Figura 3.1. Agregados sobre los que se ha estudiado la adsorción de alizarina. Se han nombrado según el número de unidades de TiO_2 que contienen: U2 (a), U3 (b), U6 (c), U9 (d), U15 (e) y U38 (f).

Sobre todos estos agregados la alizarina se ha adsorbido de forma disociada. Los H de los dos grupos hidroxilo del colorante se disocian y los dos O se unen de forma covalente al mismo Ti del agregado, formando un puente bidentado de tipo quelato. Todos los trabajos teóricos anteriores utilizan esta forma de adsorción para la alizarina.^{5,6,7}

Un aspecto que debe tenerse en cuenta es si la alizarina, o más bien el sistema completo, es neutro o está cargado tras la adsorción. Se han estudiado dos casos extremos: uno en el que el sistema es neutro (modelos Alizarina-agregado-2H) y otro en el que el sistema completo tiene carga -2 (modelos Alizarina-agregado-2). En el primer caso los átomos de hidrógeno se adsorben sobre los dos oxígenos del agregado más alejados de la molécula. No se han utilizado modelos neutros para los agregados más pequeños (U2 y U3), debido a que la adsorción de dos átomos de H sobre estos agregados distorsiona demasiado el modelo. Por otra parte, cuando se utilizan

modelos cargados, a medida que aumenta el tamaño del agregado es más difícil obtener la convergencia de la geometría. En los sistemas reales la carga está balanceada por las moléculas de disolvente, que no se incluyen explícitamente en nuestros cálculos. En algunos casos específicos se ha hecho una estimación de los efectos de solvatación utilizando un modelo continuo de disolvente (PCM).

3.3 Detalles computacionales

Se han realizado dos series de cálculos complementarias que difieren en el tipo de implementación de la TD-DFT. Por un lado se ha utilizado el código Gaussian03 para calcular el espectro electrónico de los diferentes modelos, empleando TD-DFT en el dominio de frecuencias. Se han comparado los resultados obtenidos con dos funcionales de correlación-intercambio diferentes: el funcional GGA PBE y el funcional híbrido B3LYP. Para todas las especies se utilizan bases 6-31G**. Además, con el objetivo de evaluar el efecto del disolvente, algunos modelos se han calculado incluyendo el efecto de la solvatación de metanol mediante un modelo continuo de disolvente (PCM). Se han incluido las 100 primeras excitaciones en los cálculos.

Por otro lado se ha realizado el cálculo del espectro electrónico con TD-DFT en el dominio del tiempo utilizando la implementación disponible en el código SIESTA. Estos cálculos están realizados utilizando el funcional de correlación-intercambio PBE, con pseudopotenciales de tipo Troullier-Martins y una malla auxiliar equivalente a una energía de corte de ondas planas de 130 Ry. Se han utilizado bases DZP. Para cada átomo de titanio se incluyen 15 funciones de base: 2 funciones radiales para representar los estados 4s con radios de corte de 6.10 y 5.12 au, una función radial para los orbitales 4p con radio de 3.11 au y 2 funciones para la capa 3d con radios de corte de 5.95 y 4.75 au. Para los átomos de O se utilizan 13 funciones de base: 2 para la capa 2s con radios de confinamiento de 4.46 y 2.51 au, 2 para los orbitales 2p con radios de 6.17 y 2.33 au y una función para los orbitales de polarización 3d con radio de 5.06 au. Para el carbono se incluyen 13 funciones de base: 2 funciones radiales para la capa 2s con radios de corte de 5.52 y 3.10 au, 2 para los orbitales 2p con radios de 6.91 y 3.03 au y una función para la capa de polarización 3d con radio de 5.12 au. Por último, el número de funciones de base empleado para los átomos de hidrógeno es 5: 2 funciones radiales para los orbitales 1s con radios de confinamiento de 4.95 y 1.77 au y una función para los orbitales 2p de polarización con radio de corte de 5.07 au. Este conjunto de funciones de base se ha tomado de la base de datos de SIESTA y han sido optimizadas para moléculas orgánicas de estructura similar a las que se han empleado en este trabajo. Para el cálculo de las propiedades ópticas del sistema en régimen de respuesta lineal se ha

aplicado un campo eléctrico de 0.1 V/\AA para $t=0$ y los sistemas se han dejado evolucionar durante 60 fs, con pasos de 0.0015 fs.

Las limitaciones de la TD-DFT para la descripción de los estados de transferencia de carga a largo alcance son conocidas, pudiendo obtenerse energías bastante subestimadas en el marco de esta teoría. No obstante éste no es el caso de nuestros sistemas, en los que el estado excitado presenta un carácter moderado de transferencia de carga a corto alcance.

Antes de proceder al cálculo TD-DFT se ha realizado una relajación de las posiciones atómicas para todos los modelos, empleando DFT y los mismos detalles computacionales que para el cálculo del espectro.

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Molécula de alizarina libre

Comenzaremos esta sección de resultados con el estudio de las propiedades ópticas de la alizarina libre, a la que hemos llamado modelo Aliz-2H. En la figura 3.2 se muestra el espectro electrónico de este sistema calculado mediante TD-DFT en tiempo real (línea roja). La banda de menor energía aparece a 2.67 eV, de acuerdo con la posición de la banda en el espectro experimental, 2.88 eV. Entre 3 y 4 eV aparecen varias bandas de intensidad menor que la primera, que terminan con una absorción muy intensa a 4.65 eV. En la misma figura se ha incluido el espectro electrónico de la alizarina obtenido a partir de cálculos TD-DFT convencionales y utilizando el mismo funcional de correlación-intercambio, PBE (línea verde). Para obtener este segundo espectro las transiciones individuales se han asignado a funciones gaussianas de área proporcional a la fuerza del oscilador. Se ha ajustado la anchura de la gaussiana de forma que sea similar a la anchura de las bandas del espectro calculado con TD-DFT en tiempo real. Puede observarse que los dos espectros calculados son muy parecidos, a pesar de que los cálculos están realizados con conjuntos de funciones de base diferentes.

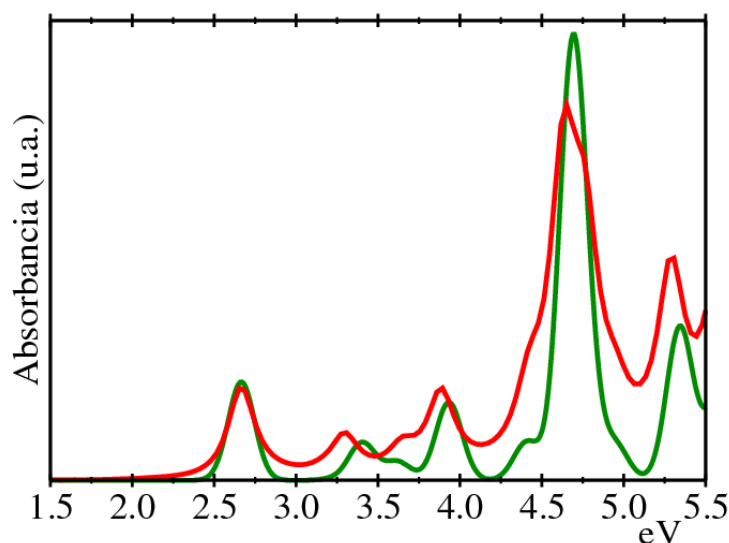


Figura 3.2: Espectro electrónico de absorción para la molécula de alizarina calculado mediante TD-DFT en el dominio de frecuencias (línea verde) y TD-DFT en tiempo real (línea roja).

El cálculo con TD-DFT convencional nos permite obtener el carácter de la excitación principal (tabla 3.4). En la molécula aislada la banda de menor energía corresponde fundamentalmente a una transición desde el orbital HOMO-1 al LUMO. Esta asignación coincide con la realizada en un trabajo anterior a partir de cálculos con el funcional de correlación-intercambio PW91.⁵ El orbital HOMO-1 es un orbital con carácter π , localizado sobre el anillo aromático que contiene los hidroxilos y con contribución de los pares de electrones solitarios de estos grupos y de los oxígenos de los grupos carbonilos (figura 3.3). El LUMO también tiene carácter π , pero se encuentra deslocalizado alrededor de toda la molécula. La diferencia entre el momento dipolar del estado fundamental y el del estado excitado ha sido cuantificada experimentalmente como 4.4 D, lo que refleja que la transición electrónica tiene cierto carácter de transferencia de carga intramolecular.¹¹

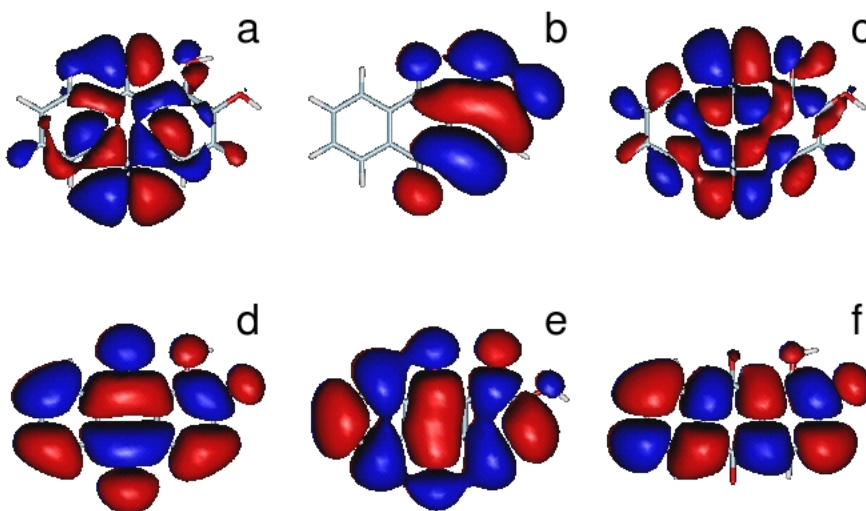


Figura 3.3. Topología de los orbitales ocupados de mayor energía y los orbitales virtuales de menor energía en la molécula de alizarina: HOMO-2 (a), HOMO-1 (b), HOMO (c), LUMO (d), LUMO+1 (e), LUMO+2 (f). La primera banda que aparece en el espectro electrónico corresponde fundamentalmente a una transición HOMO-1 \rightarrow LUMO.

Hemos empleado los cálculos realizados con TD-DFT convencional para evaluar el efecto que tienen sobre el espectro tanto el disolvente como el funcional de correlación-intercambio. Con este fin se ha repetido el cálculo del espectro electrónico de la alizarina neutra utilizando el funcional híbrido B3LYP e incluyendo los efectos de solvatación de metanol mediante un modelo continuo polarizable (PCM). En la tabla 3.1 se muestra la energía de la primera excitación con intensidad apreciable en cada caso y, entre paréntesis, la diferencia con el valor experimental (2.88 eV). Puede observarse que el factor que más afecta a los resultados es el funcional de correlación-intercambio. Al pasar de PBE a B3LYP la posición del pico principal se desplaza 0.58 eV a mayores energías. Los resultados PBE están por debajo del valor experimental, mientras que B3LYP sobrestima las energías de excitación con respecto a la experimental. La inclusión de los efectos del disolvente hace que la energía disminuya 0.23 eV cuando se utiliza el funcional PBE y 0.26 eV en el cálculo B3LYP. Por tanto, al tener en cuenta el disolvente, la energía PBE se aleja del valor experimental mientras que la obtenida con B3LYP se acerca.

Aliz-2H	PBE	B3LYP	Exper.
vacío	2.67 eV (-0.21)	3.25 eV (+0.37)	
Metanol (PCM)	2.44 eV (-0.44)	2.99 eV (+0.11)	2.88 eV

Tabla 3.1. Primera excitación electrónica con intensidad apreciable para el modelo Aliz-2H, obtenida mediante TD-DFT convencional. Entre paréntesis se indica la diferencia con el valor experimental.

3.4.2 Molécula de alizarina adsorbida sobre TiO₂. Modelos neutros

En todos los modelos de adsorción estudiados en este trabajo los dos oxígenos de la alizarina se unen mediante un enlace covalente al mismo átomo de titanio, formando un puente bidentado de tipo quelato. Las distancias Ti-O varían entre 1.9 y 2.0 Å en los diferentes modelos. Puede observarse un leve acortamiento de los enlaces C-O con respecto a los mismos enlaces en la molécula aislada (entre 0.02 y 0.06 Å). Los dos átomos de hidrógeno disociados se unen a dos átomos de oxígeno del agregado. Las diferentes estructuras estudiadas se muestran en la figura 3.4.

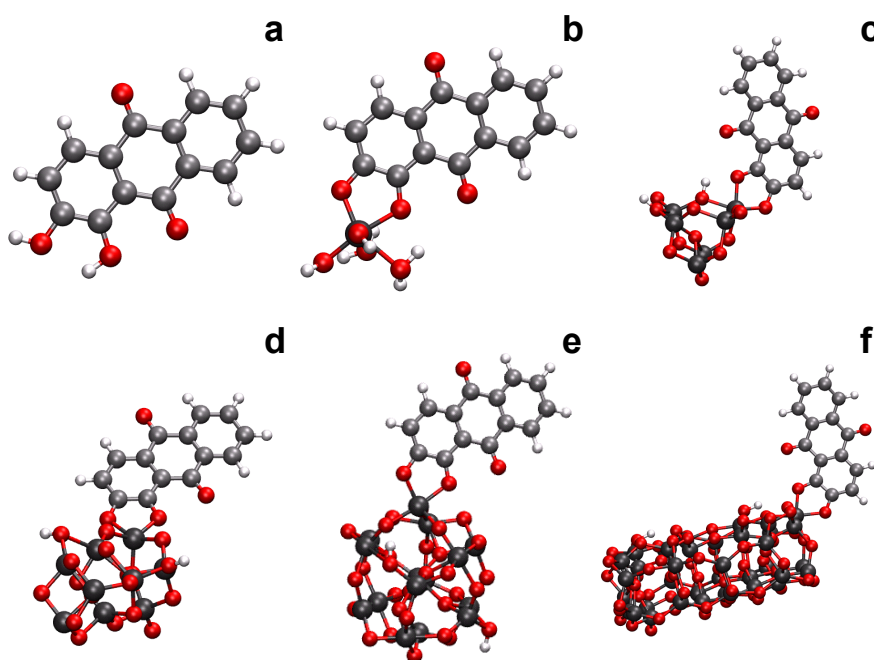


Figura 3.4. Estructura de la alizarina aislada, modelo Aliz-2H (a), y adsorbida sobre los diferentes agregados, modelos Aliz-U1-2H(2H₂O) (b), Aliz-U6-2H (c), Aliz-U9-2H (d), Aliz-U15-2H (e) y Aliz-U38-2H (f).

La adsorción del colorante sobre un agregado de TiO_2 induce un desplazamiento batocrómico en la primera banda del espectro, tal como puede observarse en la figura 3.5, en la que están representados los espectros electrónicos de absorción calculados empleando TD-DFT en tiempo real (línea roja) para los dos modelos neutros de menor tamaño: la alizarina adsorbida sobre un modelo mínimo con un único átomo de titanio y sobre un agregado de mediano tamaño, con seis unidades de TiO_2 . Llamaremos a estos modelos Aliz-U1-2H($2\text{H}_2\text{O}$) y Aliz-U6-2H respectivamente.

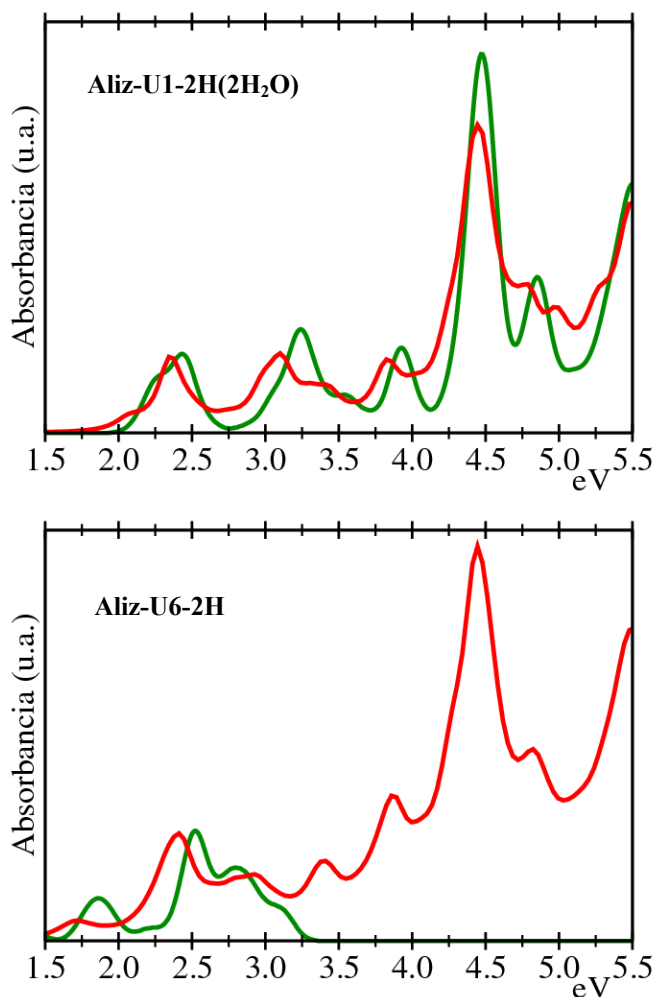


Figura 3.5. Espectros calculados para los modelos Aliz-U1-2H($2\text{H}_2\text{O}$) (arriba) y Aliz-U6-2H (abajo). Los espectros han sido calculados empleando TD-DFT en tiempo real (línea roja) y TD-DFT en el dominio de frecuencias (línea verde). Cálculos realizados con PBE y en fase gas.

Con el modelo mínimo de adsorción la primera banda aparece en el espectro a 2.36 eV, es decir, se predice un desplazamiento al rojo de 0.31 eV. Para el modelo con 6 átomos de Ti, el desplazamiento estimado es de 0.27 eV, apareciendo la primera banda a 2.40 eV. Al igual que para el caso de la molécula aislada, podemos decir que la TD-DFT en tiempo real es capaz de reproducir bastante bien tanto las características fundamentales del espectro experimental como el desplazamiento batocrómico, que experimentalmente es de 0.41 eV.

Se ha realizado el cálculo TD-DFT en el dominio de frecuencias con estos dos modelos, y los espectros obtenidos se incluyen en la figura 3.5 (línea verde). Esta figura permite concluir que las dos implementaciones de la TD-DFT dan resultados muy similares cuando se emplean los mismos parámetros computacionales. Sin embargo, una diferencia importante entre los dos espectros es que el espectro calculado en el dominio del tiempo cubre un rango de energía mucho mayor que el calculado en el dominio de frecuencias, ya que en este último el número de transiciones incluidas en el cálculo es limitado. El número de excitaciones que es necesario incluir en el cálculo para poder ver la transición principal aumenta conforme el modelo se hace más grande. En el modelo mínimo sólo es necesario incluir 3 excitaciones mientras que en el modelo Aliz-U6-2H es necesario incluir al menos 60. Podemos estimar que para el agregado con 15 unidades de TiO₂ sería necesario incluir aproximadamente 300 excitaciones y para el agregado con 38 unidades de TiO₂ habría que incluir 1000 excitaciones para obtener la banda del espectro que nos interesa, lo que hace inviable el cálculo. Esto se debe a que al aumentar el tamaño del sistema aumenta también el número de orbitales virtuales cercanos al LUMO y localizados en el agregado, que producen excitaciones electrónicas con intensidad despreciable.

Utilizando estos modelos se ha analizado también la dependencia del funcional de correlación-intercambio y del disolvente, encontrándose una influencia de ambos parámetros en el espectro muy similar al caso de la molécula aislada (tabla 3.2). Los distintos funcionales de correlación-intercambio dan lugar a resultados que difieren entre sí 0.70 eV con el primer modelo y 0.49 eV con el segundo, siendo mayores las energías B3LYP. La inclusión de los efectos del disolvente hace que las energías disminuyan entre 0.2 y 0.3 eV, suponiendo esto una mejora de los resultados

obtenidos con B3LYP y empeorando los resultados PBE respecto al valor experimental. Aun así las diferencias entre los resultados obtenidos con los dos funcionales son pequeñas, por lo que no puede concluirse que uno de los dos funcionales sea claramente mejor para la descripción de los modelos empleados, y el uso de cualquiera de los dos está perfectamente justificado. Incluir el efecto del disolvente en los cálculos supone un aumento considerable del coste computacional, a la vez que hace más difícil la convergencia de los mismos. Este es el motivo por el cual no se han incluido los efectos de solvatación en el modelo de mayor tamaño.

Modelo	PBE	B3LYP	PBE-PCM	B3LYP-PCM
Aliz-U1-2H(2H ₂ O)	2.26 (-0.21)	2.96 (+0.49)	2.19 (-0.28)	2.63 (+0.16)
Aliz-U6-2H	2.48 (0.01)	2.99 (+0.52)	-	-

Tabla 3.2. Primera excitación electrónica con intensidad apreciable para los modelos Aliz-U1-2H(2H₂O) y Aliz-U6-2H, obtenida mediante TD-DFT convencional. Entre paréntesis aparece la diferencia con el valor experimental (2.47 eV).

La principal ventaja que nos ofrece la TD-DFT en tiempo real es que nos permite aumentar el tamaño del sistema de modo que se ha extendido el estudio a agregados con 9, 15 y 38 unidades de TiO₂. Llamaremos a estos modelos Aliz-U9-2H, Aliz-U15-2H y Aliz-U38-2H respectivamente. El último modelo estudiado tiene un tamaño comparable a las nanopartículas utilizadas en los experimentos. Su espectro puede observarse en la figura 3.6, en la que también se ha incluido el espectro de la alizarina aislada, con el fin de facilitar la comparación. La primera banda del espectro aparece a 2.67 eV en el colorante aislado y a 2.21 eV cuando éste está adsorbido sobre el agregado U38, esto es, el desplazamiento al rojo es de 0.46 eV.

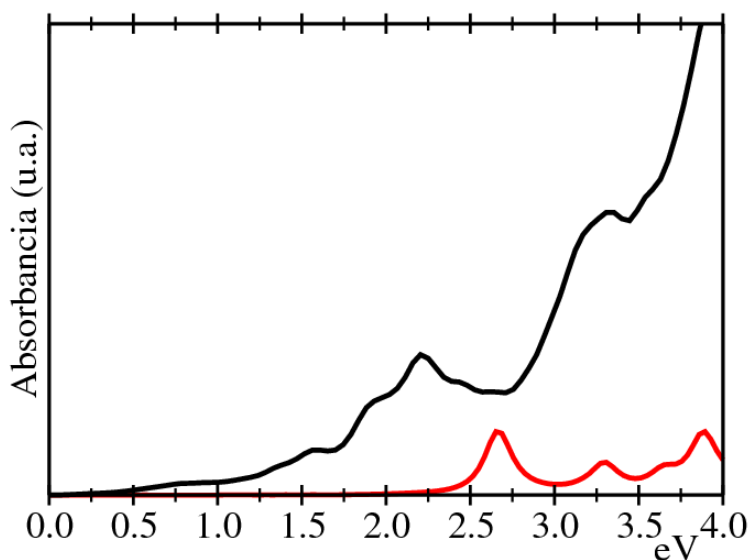


Figura 3.6. Espectros calculados con TD-DFT en tiempo real para la alizarina aislada (línea roja) y adsorbida sobre un agregado con 38 unidades de TiO₂ (línea negra).

En la figura 3.7 se muestran los espectros calculados con TD-DFT en tiempo real de los distintos modelos estudiados. Para facilitar la visualización de la posición de las bandas los espectros se han desplazado en el eje de ordenadas, de forma que no se produzcan cruces entre las distintas líneas. Todos los modelos estudiados reproducen el desplazamiento al rojo que se produce tras la adsorción (tabla 3.3). Los cálculos reproducen considerablemente bien el desplazamiento experimental, que es de 0.41 eV. Además los cálculos también muestran un aumento de la absorbancia en la región visible del espectro conforme aumenta el modelo, como consecuencia de la existencia de un gran número de excitaciones de pequeña energía alrededor del agregado.

Modelo	Primera banda RT-TD-DFT (eV)	Desplazamiento batocrómico (eV)
Aliz-U1-2H(2H ₂ O)	2.36	0.31
Aliz-U6-2H	2.40	0.27
Aliz-U9-2H	2.26	0.41
Aliz-U15-2H	2.32	0.35
Aliz-U38-2H	2.21	0.46

Tabla 3.3. Desplazamiento de la primera banda del espectro tras la adsorción calculado mediante TD-DFT en tiempo real para los diferentes sistemas de alizarina soportada sobre TiO₂. Las diferencias con el valor experimental son menores de 0.15 eV.

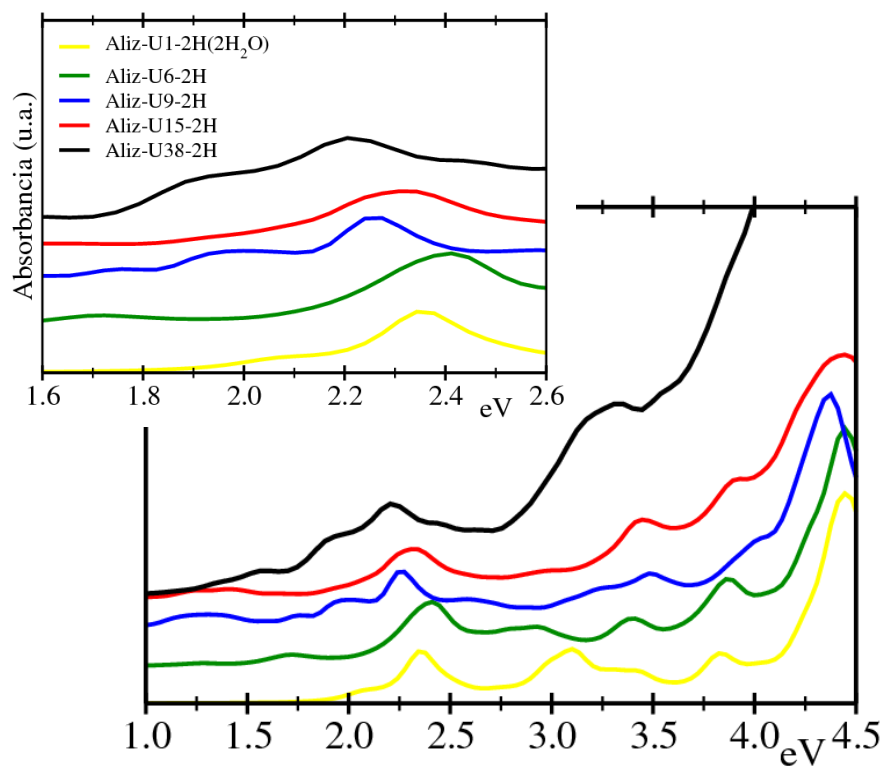


Figura 3.7. Espectros calculados con TD-DFT en tiempo real para los distintos sistemas neutros de alizarina adsorbida. Los espectros están desplazados en el eje de ordenadas.

Todos los modelos de adsorción estudiados reproducen bien las principales características del espectro experimental. El espectro del modelo Aliz-U38-2H presenta tres bandas anchas centradas en 2.21, 3.27 y 4.20 eV. Estas bandas aparecen en todos los demás espectros, aunque pueden apreciarse pequeños cambios en su posición e intensidad relativa. En general, en los modelos más pequeños pueden diferenciarse más picos y, conforme el sistema crece, las bandas del espectro se van haciendo más anchas y menos resueltas, ya que van incluyendo un mayor número de excitaciones. Esto refleja el hecho de que, a medida que aumenta el sistema, pasa de tener niveles discretos de energía a bandas continuas de energía, tal como puede visualizarse en la figura 3.8, en la que se han representado las energías de los orbitales para los distintos modelos. Para facilitar la comparación se le ha asignado al orbital HOMO el valor cero de energía. Incluso el modelo mínimo puede reproducir al menos cualitativamente el comportamiento experimental (desplazamiento al rojo), pero es necesario considerar modelos más grandes para describir la deslocalización de la excitación en el agregado.

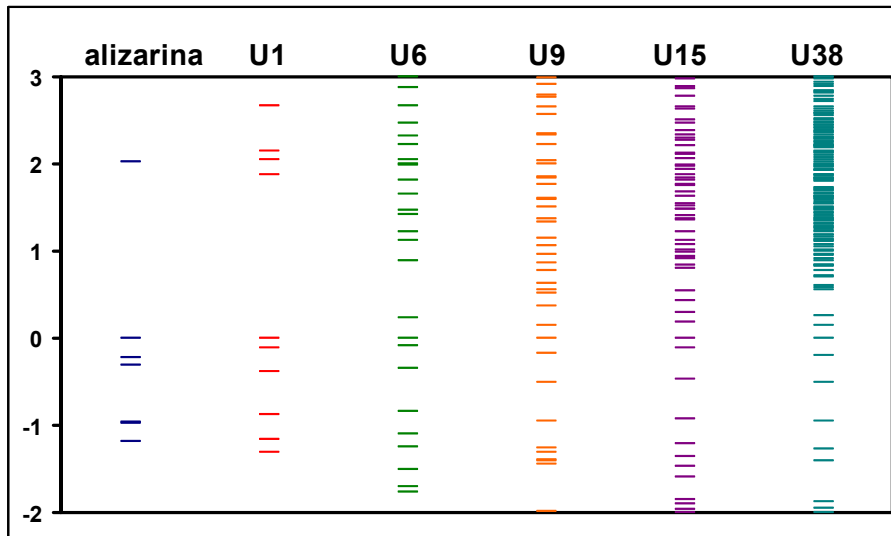


Figura 3.8. Energía de los orbitales de los distintos modelos. En todos los casos al HOMO se le ha dado el valor cero.

En la sección anterior vimos que la primera banda en el espectro de la molécula aislada corresponde a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$. La adsorción sobre TiO_2 conlleva una redistribución de la densidad electrónica. En el modelo mínimo las excitaciones que más contribuyen a la banda principal del espectro parten de los orbitales HOMO u HOMO-1 hacia los orbitales LUMO, LUMO+1 y LUMO+2 (tabla 3.4). Estos orbitales donadores y aceptores están cercanos en energía. Además de estas contribuciones existen otros orbitales centrados tanto en la molécula como en el Ti que contribuyen en menor medida a la banda principal. El HOMO y el LUMO son muy parecidos a los de la molécula aislada, con la diferencia de que el HOMO y el HOMO-1 han cambiado sus posiciones al pasar al modelo mínimo. Sin embargo, en todos los orbitales aparece una cierta contribución de los orbitales 3d de titanio, en particular en los orbitales LUMO+1 y LUMO+2. Los orbitales moleculares ocupados están localizados principalmente en la molécula de alizarina mientras que los virtuales se encuentran deslocalizados por todo el sistema, con bastante contribución de los orbitales d del titanio (figura 3.9). A partir de medidas de efecto Stark se ha propuesto en un trabajo anterior que el estado excitado de la alizarina adsorbida está localizado sobre la molécula de colorante y que el campo eléctrico causado por la nanopartícula es el responsable del desplazamiento de la banda del espectro con respecto al del sensibilizador aislado.¹¹ Esto no está totalmente de acuerdo con nuestros resultados, a partir de los cuales puede concluirse que el desplazamiento al rojo que se produce en la banda del espectro puede atribuirse a una estabilización del estado aceptor con respecto al donador como consecuencia de la hibridación.

Energía de la excitación (eV). (n° de excitación)	Fuerza del oscilador	Función de onda
Aliz-2H		
2.67 (3)	0.0856	H-1→L (0.63), H-1→L+3 (-0.13), H-3→L+2 (0.11)
Aliz-U1-2H(2H ₂ O)		
2.18 (2)	0.0098	H→L+1 (0.58), H→L (0.31), H-1→L (-0.19)
2.26 (3)	0.0282	H→L+2 (0.46), H→L (-0.32), H-1→L+1 (-0.24), H→L+1 (0.20), H-1→L (0.16), H-1→L+2 (-0.15)
2.29 (4)	0.0105	H-1→L+1 (0.62), H→L+2 (0.19), H→L (-0.17), H-1→L+2 (0.16)
Aliz-U6-2H		
2.48 (56)	0.0368	H→L+10 (0.39), H-3→L+6 (-0.30) H→L+11 (0.20), H→L+13 (-0.19), H-2→L+11 (0.18), H-2→L+12 (0.17), H→L+14 (-0.12)
2.53 (58)	0.0147	H-5→L+4 (0.58), H-3→L+6 (-0.27), H-1→L+14 (0.18), H-2→L+10 (0.11), H→L+10 (-0.11)
2.53 (59)	0.0177	H-5→L+5 (0.49), H-5→L+4 (-0.30), H-3→L+6 (-0.30), H-1→L+14 (0.17), H→L+10 (-0.12)
2.53 (60)	0.0213	H-5→L+3 (0.50), H-3→L+6 (0.32), H-5→L+4 (0.24), H-1→L+14 (-0.19), H→L+10 (0.13), H-2→L+12 (-0.11)
2.56 (63)	0.0214	H-1→L+14 (0.60), H-3→L+6 (0.17), H→L+10 (0.16), H→L+14 (0.14), H-2→L+10 (-0.13)

Tabla 3.4. Excitaciones que contribuyen a la primera banda del espectro para los modelos Aliz-2H, Aliz-U1-2H(2H₂O) y Aliz-U6-2H, obtenida mediante TD-DFT convencional.

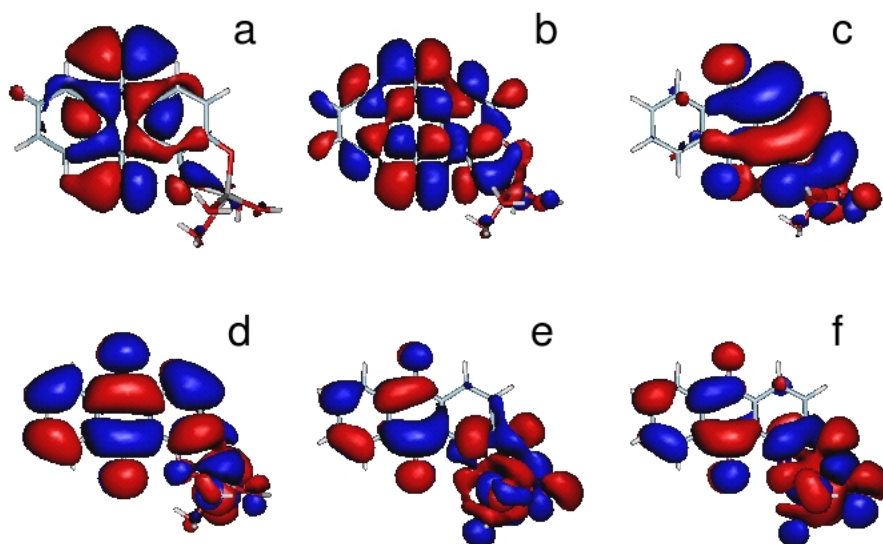


Figura 3.9. Topología de los orbitales con contribución en la primera excitación con intensidad apreciable en el espectro del modelo mínimo de adsorción: HOMO-2 (a), HOMO-1 (b), HOMO (c), LUMO (d), LUMO+1 (e), LUMO+2 (f).

En la figura 3.10 se muestran los principales orbitales implicados en la primera banda del espectro para el modelo de adsorción sobre el agregado con 6 unidades de TiO_2 . En este caso (tabla 3.4) la banda está formada por varias excitaciones y cada una de ellas a su vez tiene contribuciones de diferentes orbitales donadores y aceptores. Los orbitales ocupados con más contribución son HOMO-5, HOMO-3, HOMO-1 y HOMO. Todos están localizados fundamentalmente en el colorante, aunque tienen contribuciones minoritarias de los átomos del agregado más cercanos a la molécula. Por otro lado, el LUMO+10 y el LUMO+11 son los orbitales virtuales implicados principalmente en la banda de interés. Estos orbitales recuerdan mucho a los orbitales LUMO y LUMO+1 de la molécula aislada, aunque también tienen bastante contribución del agregado. El primer orbital virtual que tiene algo de contribución de la molécula es el LUMO+6. Una excitación hacia este orbital es la principal responsable del pico de pequeña intensidad que aparece en el espectro a aproximadamente 1.9 eV (figura 3.5). Según los datos de la tabla 3.4 los orbitales LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+7, LUMO+8 y LUMO+9 no

participan en la banda principal, ya que están totalmente localizados en el agregado con lo que tienen un solapamiento despreciable con los estados ocupados de partida.

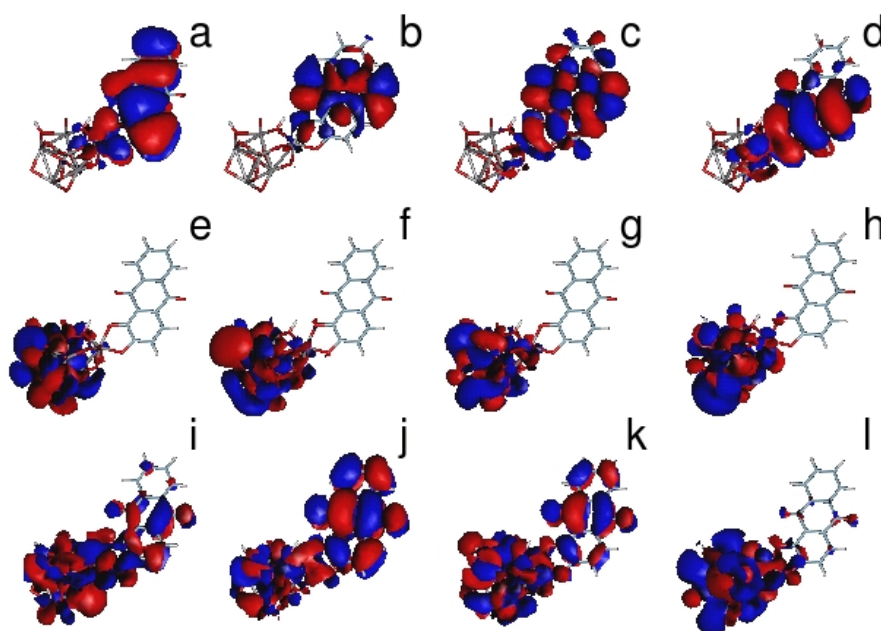


Figura 3.10. Orbitales con contribución en la primera excitación con intensidad apreciable en el espectro del modelo Aliz-U6-2H: HOMO-3 (a), HOMO-2 (b), HOMO-1 (c), HOMO (d), LUMO (e), LUMO+1 (f), LUMO+2 (g), LUMO+3 (h), LUMO+6 (i), LUMO+10 (j), LUMO+11 (k), LUMO+12 (l).

Cuando se emplea un modelo de mayor tamaño los orbitales virtuales de menor energía están localizados en el centro del agregado. Un ejemplo de esto son los orbitales LUMO y LUMO+1 cuando empleamos el modelo con 15 unidades de óxido de titanio, que están representados en la figura 3.11. Después del LUMO+1 aparece un número elevado de orbitales virtuales cercanos en energía, deslocalizados por todo el agregado y que constituyen una banda continua de energía. Conforme aumenta el tamaño del modelo aumenta el número de orbitales cuyas energías se encuentran entre el HOMO y el LUMO de la molécula aislada, esto es, aumenta el número de orbitales situados entre los orbitales entre los que se da la transición principal. El LUMO de la molécula aislada pasa a ser el LUMO+10 en el modelo de adsorción sobre U6, el

LUMO+17 para U9, el LUMO+33 para U15 y estimamos que estaría sobre el LUMO+90 para U38. En todos los casos la diferencia energética entre el HOMO y el orbital aceptor es aproximadamente 2 eV, lo que produce que la banda aparezca en la misma posición en el espectro. El número de excitaciones que aparecen por debajo de la excitación más intensa aumenta sustancialmente al aumentar el tamaño del agregado, pero la mayor parte de las excitaciones poseen una intensidad prácticamente cero. No disponemos de la descomposición de las transiciones electrónicas en los modelos de mayor tamaño ya que sólo han sido calculados con TD-DFT en tiempo real.

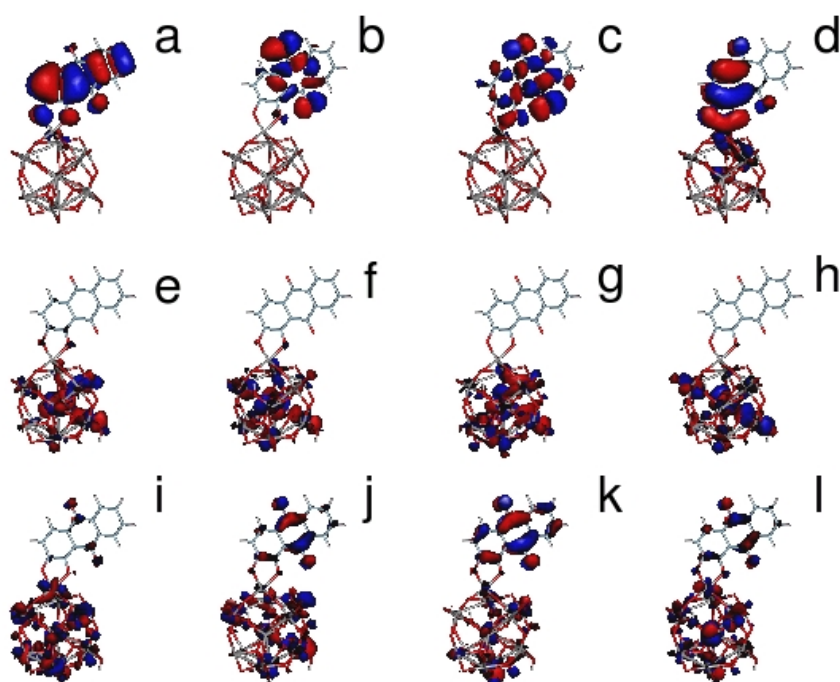


Figura 3.11. Orbitales con contribución en la primera excitación con intensidad apreciable en el espectro del modelo Aliz-U15-2H: HOMO-3 (a), HOMO-2 (b), HOMO-1 (c), HOMO (d), LUMO (e), LUMO+1 (f), LUMO+2 (g), LUMO+3 (h), LUMO+30 (i), LUMO+32 (j), LUMO+33 (k), LUMO+35 (l). Los orbitales desde el LUMO al LUMO+29 no tienen contribución de la molécula.

Un trabajo experimental reciente, en el que se ha estudiado el proceso de inyección electrónica, ha revelado la presencia de procesos de dinámica multiexponencial con diferentes constantes de tiempo, características de un proceso no adiabático. Se

encontraron procesos de transferencia electrónica de 0.1 ps aproximadamente y procesos de recombinación de 0.2 ps. Además, se observó un segundo tiempo para la inyección electrónica de 17 ps con un proceso lento de recombinación de 1 ns. Esta observación ha sido interpretada como una consecuencia del efecto del tamaño finito de los sistemas, que podría dar lugar a estados discretos en la banda de conducción que produjeran diferentes tiempos de inyección debido a la existencia de diferentes niveles en la banda de conducción.¹⁵ En la figura 3.8 puede observarse la formación de las bandas continuas de energía a medida que el sistema crece y cómo se conservan algunos niveles discretos de energía localizados en el agregado cerca del HOMO. Esta característica es importante porque podría permitir controlar la inyección hacia diferentes niveles aceptores dentro de la banda de conducción. En efecto, podría producirse inyección electrónica hacia los niveles discretos localizados en el agregado y hacia los niveles correspondientes al LUMO de la molécula aislada. La recombinación en el primer caso será muy rápida, debido a que los electrones están muy localizados en el agregado, pero no lo será tanto en el segundo en el que los electrones están deslocalizados a lo largo de todo el sistema (molécula y agregado).

A partir del análisis anterior podemos concluir que un modelo mínimo de adsorción conteniendo un único átomo de Ti es suficiente para reproducir el desplazamiento de la primera banda del espectro electrónico. La utilización de un agregado de mayor tamaño no mejora el espectro calculado, ya que la diferencia energética entre los orbitales entre los que se produce la excitación se mantiene prácticamente constante en todos los modelos. Sin embargo, la estructura electrónica de los sistemas varía a medida que aumentamos el agregado. Los orbitales virtuales de la alizarina pasan de estar energéticamente por debajo de los orbitales virtuales del TiO₂ en el modelo mínimo, a estar dentro de la banda de conducción del semiconductor en los modelos de mayor tamaño. Además se observan efectos de tamaño finito del agregado, que generan niveles discretos de energía localizados en los agregados. Esto podría tener importantes consecuencias para la dinámica de la transferencia electrónica. Según nuestro estudio el agregado con 6 unidades de TiO₂ sería el modelo más pequeño con el que se podrían simular de forma semicuantitativa todas las características de la estructura electrónica del sistema.

3.4.3 Molécula de alizarina adsorbida sobre TiO_2 . Modelos cargados

Para completar este análisis se ha realizado el cálculo de las propiedades ópticas de modelos dianiónicos, consistentes en la molécula de alizarina adsorbida sobre un agregado con 1, 2, 3, 6 y 9 unidades de TiO_2 . Estos modelos los nombraremos como Aliz-U1-2($2\text{H}_2\text{O}$) y Aliz-U2-2, Aliz-U3-2, Aliz-U6-2 y Aliz-U9-2 (figura 3.12)

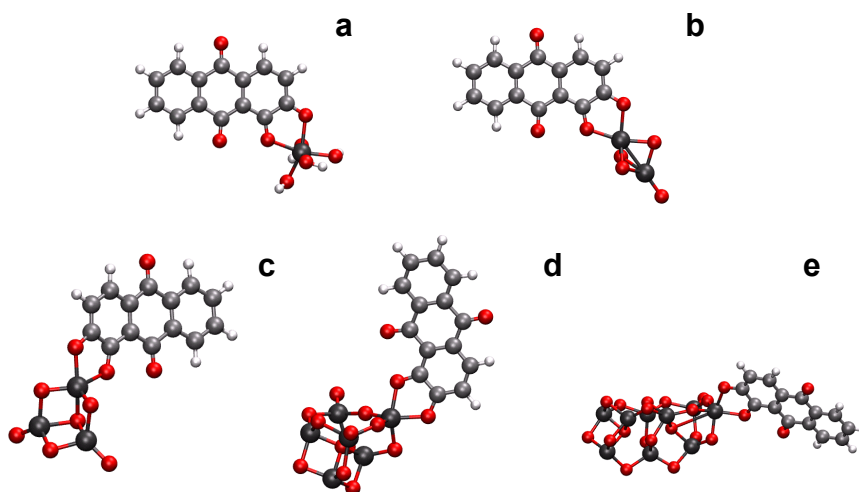


Figura 3.12. Estructura optimizada de la alizarina adsorbida sobre los diferentes agregados, modelos cargados: Aliz-U1-2($2\text{H}_2\text{O}$) (a), Aliz-U2-2 (b), Aliz-U3-2 (c), Aliz-U6-2 (d) y Aliz-U9-2 (e).

En la figura 3.13 se muestran los espectros obtenidos mediante TD-DFT en tiempo real para los distintos sistemas. Para facilitar la visualización de la posición de las bandas los espectros se han desplazado en el eje de ordenadas, de forma que no se produzcan cruces entre las distintas líneas. El uso de modelos cargados supone un desplazamiento batocrómico de todo el espectro, en comparación con los modelos neutros. Además los espectros presentan menos bandas que los de los correspondientes modelos neutros. En todos aparecen dos bandas bien diferenciadas, una de baja energía que aparece entre 1.76 y 1.96 eV y otra de mayor intensidad que aparece entre 3.46 y 3.79 eV.

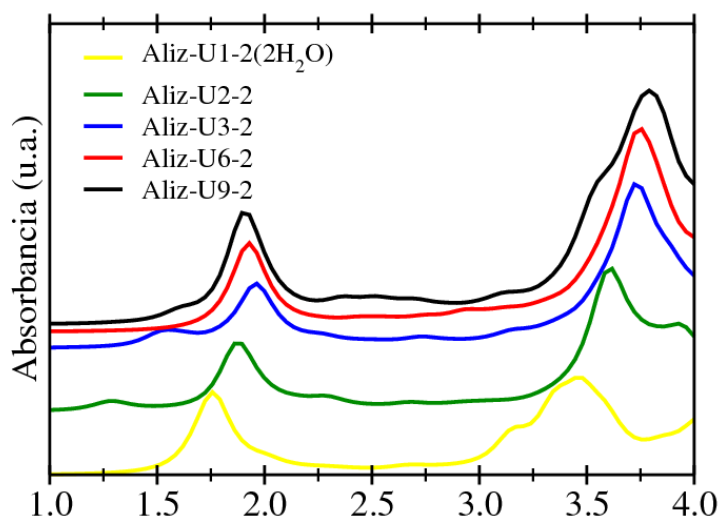


Figura 3.13. Espectros calculados con TD-DFT en tiempo real para los distintos modelos dianiónicos de alizarina adsorbida: Aliz-U1-2(2H₂O), Aliz-U2-2, Aliz-U3-2, Aliz-U6-2 y Aliz-U9-2. Los espectros están desplazados en el eje de ordenadas.

Los cálculos con modelos cargados predicen por tanto un desplazamiento al rojo tras la adsorción mayor que con modelos neutros. En el modelo de mayor tamaño, Aliz-U9-2, la primera banda del espectro aparece centrada en 1.91 eV, lo que supone un desplazamiento de 0.76 eV. Este efecto concuerda cualitativamente con los resultados experimentales en los que puede observarse un desplazamiento batocrómico en el espectro de sistemas alizarina-TiO₂ al aumentar el pH.¹¹

A fin de obtener la descomposición de las excitaciones se ha realizado el cálculo del espectro utilizando TD-DFT convencional para los modelos más pequeños. Los resultados se muestran en la tabla 3.5. Cabe destacar que en el caso de los modelos cargados es necesario incluir un número menor de excitaciones en el cálculo para estudiar la primera banda del espectro. Esto indica que, al producirse la adsorción, se introducen menos orbitales del agregado entre los orbitales ocupados y virtuales implicados en la primera excitación. Un claro ejemplo de este comportamiento lo hallamos en el caso de la adsorción sobre el agregado U6. Mientras en el modelo neutro la excitación con mayor intensidad en la primera banda del espectro aparecía la número 60, en el modelo cargado esta excitación aparece en quinto lugar.

Energía de la excitación (eV). (n° de excitación)	Fuerza del oscilador	Función de onda
Aliz-U1-2(2H ₂ O)		
1.7246 (1)	0.1603	H→L (0.52), H→L+2 (-0.15) H→L+1 (0.14), H-6→L+1 (0.13)
Aliz-U2-2		
1.7667 (3)	0.1210	H-1→L (0.47), H-4→L (0.38) H-1→L+3 (-0.12), H-7→L+1 (-0.10)
Aliz-U3-2		
1.8844 (2)	0.1616	H→L (0.56), H-4→L (0.15) H→L+4 (-0.14), H-8→L+1 (0.11)
Aliz-U6-2		
1.9237 (5)	0.1732	H→L+1 (0.56), H→L+3 (-0.14) H-3→L+7 (0.13)

Tabla 3.5. Excitaciones que contribuyen a la primera banda del espectro para los modelos Aliz-U1-2(2H₂O), Aliz-U2-2 y Aliz-U3-2 y Aliz-U6-2 obtenida mediante TD-DFT convencional.

La primera excitación con intensidad apreciable con el modelo mínimo corresponde a una transición HOMO→LUMO, siendo estos orbitales prácticamente idénticos a los del modelo neutro (figura 3.14).

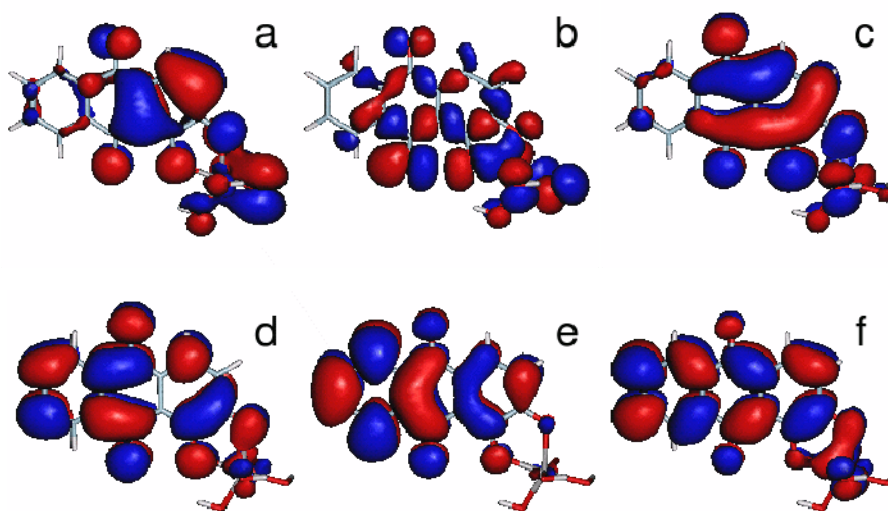


Figura 3.14. Orbitales con contribución en la primera excitación con intensidad apreciable en el espectro del modelo Aliz-U1-2(2H₂O): HOMO-6 (a), HOMO-1 (b), HOMO(c), LUMO (d), LUMO+1 (e), LUMO+2 (f).

En el caso de que el modelo de adsorción sea el de 6 unidades de TiO₂ la primera banda del espectro corresponde fundamentalmente a una excitación HOMO→LUMO+1. Además existe contribución de los orbitales HOMO-3, LUMO+3 y LUMO+7. Los orbitales HOMO y LUMO+1 son muy similares a los orbitales HOMO-1 y LUMO de la molécula aislada, que son entre los que se da la excitación de interés, y no tienen contribución apreciable del agregado. Los modelos cargados predicen por tanto muy poca hibridación entre los orbitales del agregado y los de la molécula. Estos modelos reproducen cualitativamente el espectro experimental, aunque sobrestiman el desplazamiento al rojo tras la adsorción. Como estos cálculos conllevan además ciertas dificultades técnicas, que se acrecientan al aumentar el tamaño de los sistemas, a partir de ahora centraremos

la atención en el estudio de los sistemas neutros los cuales, además, son más representativos de la situación real.

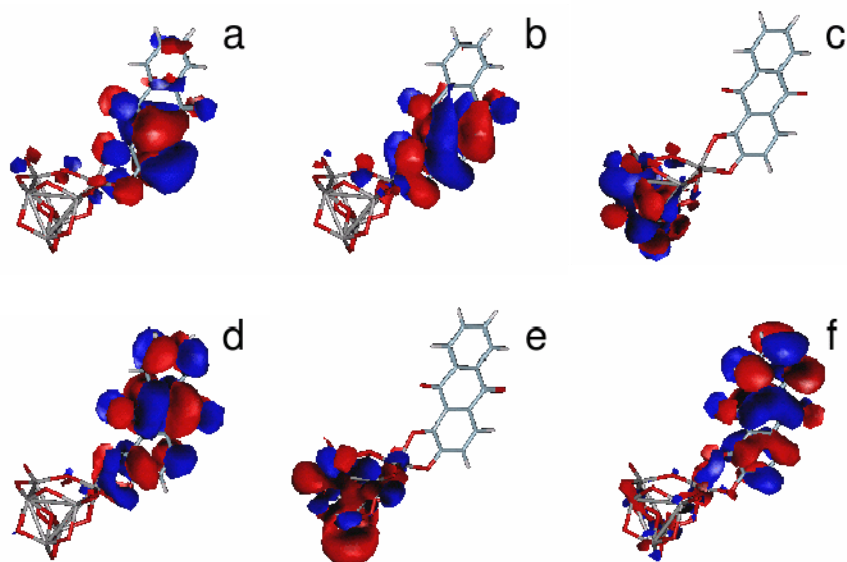


Figura 3.15. Orbitales con contribución en la primera excitación con intensidad apreciable en el espectro del modelo Aliz-U6-2: HOMO-3 (a), HOMO (b), LUMO(c), LUMO+1 (d), LUMO+3 (e), LUMO+7 (f).

3.5 Conclusiones

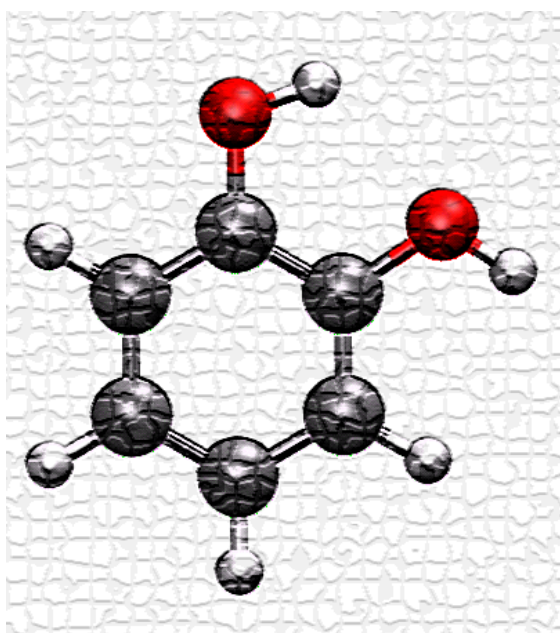
Las principales conclusiones que pueden extraerse de los resultados descritos en este capítulo son las siguientes:

- La TD-DFT permite simular correctamente las características fundamentales del espectro de moléculas orgánicas sencillas, así como el efecto que tiene sobre el espectro la adsorción de estas moléculas sobre nanopartículas de TiO_2 .
- Tanto la implementación en el dominio del tiempo como en el dominio de frecuencias proporcionan resultados prácticamente idénticos cuando se utilizan las mismas condiciones de cálculo (principalmente con el mismo funcional de correlación-intercambio). El cálculo convencional tiene la ventaja de que permite obtener la descomposición de las excitaciones. Sin embargo conforme aumenta el tamaño del sistema aumenta el número de excitaciones que sería necesario considerar para observar la transición de interés, por lo que sólo es aplicable a sistemas de pequeño tamaño. Por el contrario, la implementación en tiempo real permite aumentar el tamaño del sistema hasta hacerlo comparable con los sistemas estudiados experimentalmente.
- Un modelo mínimo de adsorción conteniendo un único átomo de Ti es suficiente para reproducir el desplazamiento de la banda de menor energía del espectro electrónico del sistema alizarina- TiO_2 . Sin embargo, es necesario aumentar el tamaño del agregado para reproducir correctamente la estructura electrónica del sistema y para estudiar el efecto de la deslocalización electrónica en el semiconductor. El agregado con 6 unidades de TiO_2 sería el modelo más pequeño con el que podría simularse de forma semicuantitativa la estructura electrónica del sistema.
- Los modelos cargados reproducen cualitativamente el espectro experimental, aunque sobrestiman el desplazamiento al rojo tras la adsorción. Como estos cálculos conllevan además ciertas dificultades técnicas, que se acrecientan al aumentar el tamaño de los sistemas, a partir de ahora centraremos la atención en el estudio de los sistemas neutros los cuales, además, son más representativos de la situación real.

3.6 Referencias

- ¹ Huber, r.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Wachtveitl, J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6494.
- ² Duncan, W. R.; Stier, W. M.; Prezhdo, O. V. *JACS* **2005**, *127*, 7941.
- ³ Duncan, W. R.; Prezhdo, O. V. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 143
- ⁴ Huber, R.; Spörlein, S; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Wachtveitl, J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8995.
- ⁵ Duncan, W. R., Prezhdo, O. V. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 365.
- ⁶ Kondov, I., Wang, H., Thoss, M., *Int. J. Quant. Chem.* **2006**, *106*, 1291.
- ⁷ Guo, Z., Liang, W. Z., Zhao, Y., Chen, G. H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16655.
- ⁸ Duncan, W. R., Craig, C. F., Prezhdo, O. V. *JACS* **2007**, *129*, 8528.
- ⁹ Duncan, W. R., Prezhdo, O. V. *JACS* **2008**, *130*, 9756.
- ¹⁰ Dworak, L.; Matylitsky, V. V.; Wachtveitl, J. *Chem. Phys. Chem.* **2009**, *10*, 384.
- ¹¹ Nawrocka, A.; Krawczyk, S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10233.
- ¹² Qu, Z.; Kroes, G.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8998.
- ¹³ Hamad, S.; Catlow, C. R. A.; Woodley, S. M.; Lago, S.; Mejías, J. A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15741.
- ¹⁴ Lundquist, M. J.; Nilsing, M.; Persson, P.; Lunell, S. *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 3214.
- ¹⁵ Kaniyankandy, S.; Verma, S.; Mondal, J. A.; Palit, D. K.; Ghosh, H. N.; *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3593.

CAPÍTULO 4

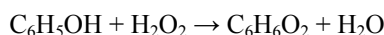


CATECOL

Capítulo 4. Catecol

4.1 Introducción

El catecol o 1,2-dihidroxibenceno, de fórmula molecular $C_6H_6O_2$, es una molécula orgánica que fue aislada por primera vez en 1839. Este compuesto, que se encuentra en pequeñas cantidades en frutas y vegetales, se produce a escala industrial mediante la hidroxilación de fenol en presencia de peróxido de hidrógeno:



La mayor parte del catecol sintetizado se emplea en la producción de pesticidas, mientras que el resto se utiliza como precursor de compuestos presentes en perfumes y productos farmacéuticos. Además, en los últimos años se ha investigado su uso como fotosensibilizador, alcanzándose altas eficiencias de conversión de la luz solar en corriente en celdas solares que usan como soporte partículas de anatasa.

A pesar de que existen varios estudios experimentales encaminados a identificar la geometría más estable del catecol sobre la superficie de óxido de titanio, esta cuestión no está del todo resuelta, y de hecho, en algunos de estos trabajos se afirma la coexistencia de más de una forma de adsorción. Utilizando nanopartículas de anatasa de aproximadamente 32 nm en disolución acuosa ácida y combinando espectroscopía infrarroja y espectroscopía Raman¹ se ha deducido que el catecol se adsorbe preferentemente en forma disociada, como ión catecolato, con una configuración en la cual los dos átomos de oxígeno del catecol se unen al mismo átomo de titanio tetracoordinado de la superficie, dando lugar a un puente bidentado de tipo quelato. El catecol podría formar un puente bidentado alternativo a éste, en el que cada uno de los átomos de oxígeno se adsorbiera sobre un titanio distinto de la superficie, pero esta configuración parece no estar favorecida energéticamente. Las moléculas adsorbidas con la configuración de puente bidentado de tipo quelato coexisten con moléculas adsorbidas en forma molecular cuando la concentración de catecol es suficientemente alta. En otro estudio experimental, basado en espectroscopía ultravioleta-visible, se

pone de manifiesto que las constantes de enlace al TiO_2 son independientes del tamaño de la partícula.²

El espectro electrónico de absorción del catecol en disolución acuosa presenta un pico intenso y estrecho a 4.51 eV (275 nm) sin que haya absorbancia por debajo de 4.00 eV (por encima de 300 nm).³ Los espectros electrónicos de absorción del catecol adsorbido sobre partículas de diferente tamaño muestran las mismas características fundamentales. En disolución acuosa todos los espectros exhiben una banda a 4.60 eV (270 nm), banda que también puede observarse en el espectro del sensibilizador aislado, y una nueva banda más ancha y centrada entre 3.20 y 3.30 eV (380-390 nm), que se extiende en el rango visible hasta los 2.0 eV (600 nm). La aparición de esta nueva banda es una característica típica de un mecanismo de inyección electrónica de tipo II, en el que se produce una excitación directa desde el estado fundamental del colorante hasta la banda de conducción del semiconductor.⁴ Cuando se emplea un disolvente menos polar (10% de metanol), la banda asociada a la transferencia de carga sufre un ligero desplazamiento al rojo, apareciendo a aproximadamente 2.9 eV (420-430 nm).⁵ Por otra parte, si la suspensión acuosa se seca, la posición de la banda no sufre un cambio apreciable, apareciendo ésta a aproximadamente 2.80 eV (440 nm).⁶ También se han realizado experimentos basados en espectroscopía de segundo armónico utilizando una suspensión acuosa de catecol adsorbido sobre partículas de anatasa de 0.4 μm .⁷ Ésta es una técnica muy selectiva, que permite registrar el espectro a una concentración de catecol tan baja que pueden despreciarse las interacciones entre moléculas de colorante. En estos espectros la nueva banda aparece a aproximadamente a 2.85 eV (450 nm).

El catecol también forma parte del complejo $[\text{NH}_4]_2\text{Ti}(\text{catecol})_3$ que fue sintetizado por primera vez por Rosenheim en 1920.⁸ Su espectro de absorción fue registrado en 1984 por Borgias.⁹ En disolución este complejo está compuesto por tres moléculas de catecol disociadas y unidas a un único átomo de titanio a través de sus átomos de oxígeno, de manera que cada una de las moléculas forma con el átomo metálico un puente bidentado de tipo quelato. En este sistema sólo existe por tanto un posible centro aceptor de electrones, el átomo de Ti (IV). Para este complejo en disolución acuosa la nueva banda, asociada a la transferencia directa de carga, aparece a 3.2 eV (389 nm).

La importante similitud existente entre los espectros electrónicos del catecol adsorbido sobre nanopartículas de TiO_2 y el del complejo anteriormente descrito sugiere que el estado donador y el estado aceptor de electrones en los dos casos también serán similares. Esto implicaría que, en el caso de la molécula adsorbida sobre nanopartículas de semiconductor, el estado aceptor de electrones estaría muy localizado en un átomo de titanio o en varios átomos cercanos entre sí. Sin embargo, se han encontrado diferencias importantes en los tiempos de recombinación electrónica desde el titanio hasta el catecol en los distintos sistemas. En el caso del complejo la recombinación desde el átomo de titanio hasta el catecol ocurre en una escala de tiempo de 200 fs, mientras que en los sistemas en los que el catecol se encuentra adsorbido sobre nanopartículas la recombinación ocurre con una componente principal de 0.4 ps y otras componentes más lentas. La primera componente se atribuye a una recombinación de los electrones localizados en los átomos de Ti más cercanos al colorante. Las componentes más lentas se atribuyen a la capacidad de los electrones para deslocalizarse por toda la nanopartícula, lo que haría más complicada la recombinación.³

Tal como ocurría en el caso de la alizarina, su pequeño tamaño ha hecho que el catecol haya sido objeto de numerosos estudios teóricos. Se ha estudiado la geometría y la estructura electrónica del catecol adsorbido sobre una superficie extendida de anatasa utilizando métodos DFT con ondas planas.¹⁰ Estos cálculos predicen que el modo de adsorción más favorable corresponde a la molécula disociada, formando un puente bidentado de tipo quelato con un átomo de titanio, siempre que el catecol se adsorba sobre una vacante de oxígeno de la superficie. No ocurre así en la superficie (101) sin defectos, para la cual los modos de adsorción molecular, monodisociado y bidentado de tipo quelato tienen una estabilidad similar. Estas mismas conclusiones pueden extraerse a partir de cálculos DFT cuando se emplean modelos de adsorción de catecol sobre agregados pequeños de TiO_2 de tipo anatasa terminados en hidrógeno (1-6 átomos de Ti).¹¹ En agregados que contienen vacantes de oxígeno el catecol reacciona con el defecto para formar un puente de tipo quelato, mientras que en los agregados estequiométricos todos los modos de adsorción tienen prácticamente la misma energía. En un trabajo más reciente¹² basado en simulaciones de dinámica molecular Car-Parrinello se observó que ni el catecol neutro ni el catecol monodisociado y con carga -1 se adsorbían sobre diferentes superficies de TiO_2 ,

mientras que partiendo de la forma dianiónica se obtenían configuraciones estables tanto monodentadas (tras la interacción con una molécula de agua) como bidentadas, como ya se había sugerido en trabajos anteriores.^{13,14} Además, un estudio combinado de espectroscopía de fotoemisión ultravioleta-visible (UPS), microscopía de efecto túnel (STM) y cálculos DFT pone de manifiesto que la configuración monodentada sobre la superficie (100) de rutilo se transforma fácilmente en la configuración bidentada de tipo quelato, y que solamente esta última configuración es capaz de introducir estados ocupados en el *band gap* del óxido de titanio, favoreciendo esto la transferencia electrónica.¹⁵ Un estudio más reciente ha demostrado que sobre la superficie estequiométrica la configuración monodentada es más favorable que la adsorción molecular, mientras que la configuración bidentada sólo está favorecida en presencia de defectos de oxígeno.¹⁶

En cuanto al cálculo de las propiedades ópticas, Prezhdo ha empleado la metodología TD-DFT en el dominio de frecuencias utilizando dos funcionales diferentes para el estudio del espectro electrónico de absorción tanto de la molécula aislada como adsorbida sobre TiO₂,¹⁷ si bien, probablemente debido al alto coste computacional que conllevan estos cálculos, se empleó un modelo de TiO₂ mínimo, con un solo átomo de Ti. Los resultados de este trabajo y otros realizados empleando modelos similares¹⁸ reproducen cualitativamente las principales características del espectro experimental del catecol y la aparición de una nueva banda en el espectro tras la adsorción del colorante sobre el semiconductor, pero no permiten estudiar el efecto de la deslocalización electrónica. Además, existen varios trabajos en los que se simula el proceso de inyección electrónica. Estos trabajos muestran un proceso principal de transferencia electrónica ultrarrápida (6 fs) hasta los átomos de Ti más cercanos al catecol y otros procesos, más lentos, que implican deslocalización electrónica a través de la nanopartícula de TiO₂.^{19,20}

En este capítulo se ha realizado un estudio teórico del espectro electrónico del catecol aislado, del complejo Ti(catecol)₃²⁻ y del sensibilizador adsorbido sobre diferentes agregados de TiO₂. Siguiendo la misma estrategia de cálculo que en el capítulo anterior, en primer lugar se ha optimizado a nivel DFT la geometría del cromóforo en su estado fundamental, así como la de los diferentes modelos de adsorción. En segundo lugar se ha estudiado la respuesta óptica de las diferentes

estructuras empleando de manera complementaria TD-DFT en el dominio de la frecuencia y TD-DFT en tiempo real.

4.2 Modelos

Los modelos utilizados para representar los agregados de óxido de titanio son los mismos que se emplearon en el capítulo anterior, y van desde un modelo con un único átomo de Ti, poco realista pero que nos permite comparar nuestros resultados con trabajos teóricos realizados anteriormente,^{17,18} hasta un agregado con 38 unidades de TiO₂. Utilizando la misma terminología que en el capítulo anterior, las etiquetas de los agregados son: U1(2H₂O), U6, U9, U15 y U38, según el número de unidades de TiO₂ que contienen. El mayor de estos modelos, U38, tiene un diámetro de aproximadamente 1 nm, comparable con el tamaño de las partículas empleadas experimentalmente, por lo que nos proporciona resultados que se acercan a los que se obtienen en el laboratorio.

Como se ha comentado en la sección anterior, existe cierta controversia acerca de cuál es la geometría más estable para la adsorción de catecol sobre nanopartículas de óxido de titanio. Por este motivo, antes de realizar el cálculo de las propiedades ópticas del sistema, se ha llevado a cabo un estudio de las geometrías de adsorción más favorables del catecol sobre los agregados. Para ello se han elegido dos agregados de diferente tamaño, los que contienen 6 y 15 unidades de TiO₂. Se ha optimizado la geometría del catecol sobre estos agregados partiendo de cuatro modos de adsorción diferentes: molécula adsorbida en forma molecular, molécula monodisociada y formando un puente monodentado con un átomo de titanio de la superficie, molécula completamente disociada y formando un puente bidentado con dos átomos de titanio de la superficie, y molécula completamente disociada y formando un puente bidentado de tipo quelato con un solo átomo de titanio de la superficie (figura 4.1). Las conclusiones extraídas de este estudio se han extendido a los demás modelos.

Se han estudiado dos casos extremos: uno en el que el sistema es neutro (modelos Cat-agregado-2H) y otro en el que el sistema completo tiene carga -2 (modelos Cat-agregado-2). En el primer caso los átomos de hidrógeno se adsorben sobre los dos oxígenos del agregado más alejados de la molécula. Cuando se utilizan modelos cargados, a medida que aumenta el tamaño del agregado es más difícil obtener la

convergencia de la geometría. En algunos casos específicos se ha hecho una estimación de los efectos de solvatación utilizando un modelo continuo de disolvente (PCM).

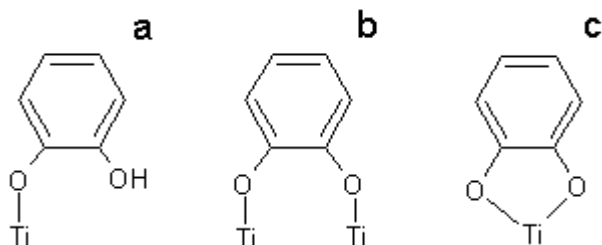


Figura 4.1. Existen tres posibles modos de adsorción disociativos del catecol sobre una superficie de TiO_2 : molécula monodisociada y formando un puente monodentado con un átomo de titanio (a), molécula completamente disociada formando un puente bidentado con dos átomos de titanio de la superficie (b), y molécula completamente disociada formando un puente de tipo quelato con un solo átomo de titanio (c).

4.3 Detalles computacionales

En este trabajo se han utilizado de manera complementaria dos implementaciones distintas de la TD-DFT. Por un lado se ha utilizado el código Gaussian03 para calcular el espectro electrónico de los diferentes modelos, empleando TD-DFT en el dominio de frecuencias. Para la estimación de la energía de correlación-intercambio se ha empleado el funcional GGA PBE, utilizándose bases 6-31G** para todas las especies. Para los modelos más pequeños se ha realizado un estudio de la influencia que tienen sobre el espectro tanto el funcional de correlación-intercambio como la inclusión de los efectos del disolvente. Para ello se han realizado cálculos empleando el funcional híbrido B3LYP, así como cálculos incluyendo el efecto de la solvatación de metanol mediante un modelo continuo de disolvente (PCM).

Por otro lado se ha realizado el cálculo del espectro electrónico utilizando el método TD-DFT en tiempo real implementado en el código SIESTA. Estos cálculos están realizados utilizando el funcional de correlación-intercambio PBE, con pseudopotenciales de tipo Troullier-Martins y una malla auxiliar equivalente a una energía de corte de ondas planas de 130 Ry. Se han utilizado los mismos conjuntos de bases DZP no estándares empleados para el estudio de los modelos de alizarina, que fueron descritos en detalle en el capítulo anterior. Para el cálculo del espectro se ha aplicado un campo eléctrico de 0.1 V/\AA para $t=0$ y se han dejado evolucionar los sistemas durante 60 fs, con pasos de 0.0015 fs.

En todos los modelos considerados se procede, antes de realizar el cálculo TD-DFT, a una optimización de las posiciones atómicas, empleando para ello las mismas condiciones de cálculo DFT que para el cálculo del espectro.

4.4 Resultados y discusión

4.4.1 Molécula de catecol libre

Una optimización de geometría de la molécula de catecol conduce a una estructura plana que posee un puente de hidrógeno intramolecular. Llamaremos a esta estructura modelo Cat-2H. En la figura 4.2 se ha representado el espectro electrónico de absorción del sistema calculado mediante TD-DFT en tiempo real (línea roja). Este método predice un pico intenso y agudo a 4.75 eV seguido de otro ligeramente más intenso a 5.60 eV. Este espectro concuerda bien con el registrado experimentalmente, en el que las dos bandas de menor energía aparecen a 4.50 y 5.90 eV, siendo la segunda de mayor intensidad que la primera.³ En la misma figura se ha incluido el espectro del catecol calculado mediante TD-DFT en el dominio de frecuencias. La comparación de estos dos espectros nos sirve para corroborar la excelente concordancia de los dos métodos cuando se emplean las mismas condiciones de cálculo.

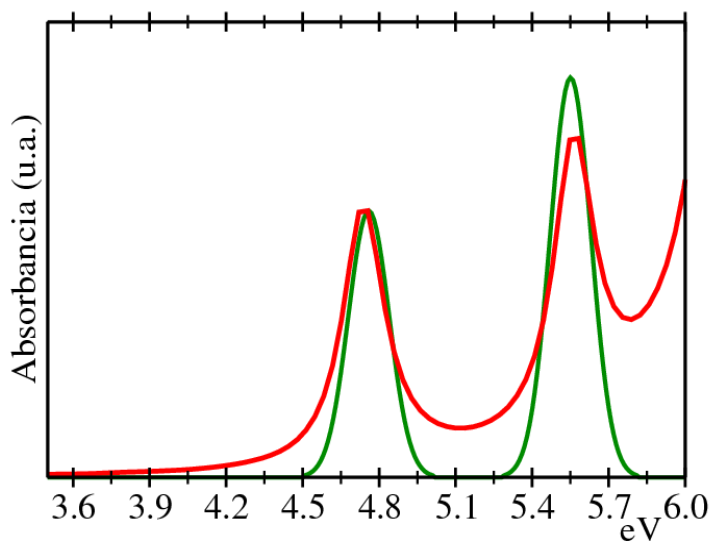


Figura 4.2. Espectro electrónico de absorción simulado para la molécula de catecol mediante dos implementaciones distintas de la TD-DFT: en el dominio del tiempo (línea roja) y en el dominio de frecuencias (línea verde). Los cálculos están realizados empleando el funcional de correlación-intercambio PBE y sin incluir los efectos del disolvente.

La primera banda corresponde a una excitación $\pi \rightarrow \pi^*$, en la que los orbitales implicados son fundamentalmente el HOMO y el LUMO, tal como puede extraerse de la descomposición de la primera excitación calculada con TD-DFT en el dominio de frecuencias (tabla 4.3). Además de estos dos orbitales, en la primera excitación también tienen contribución los orbitales HOMO-1 y LUMO+1 (figura 4.3).

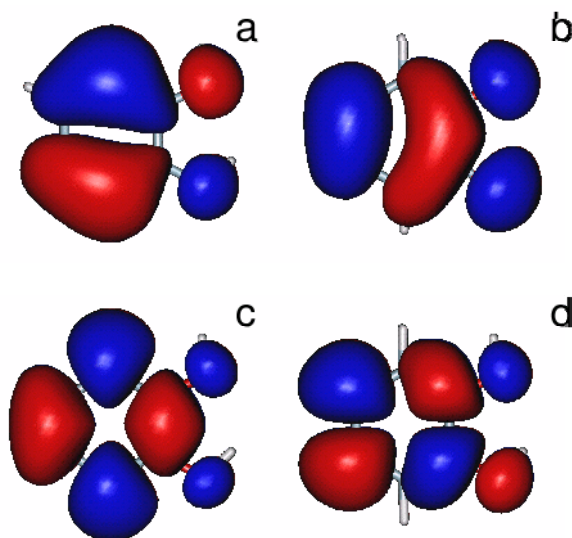


Figura 4.3. Topología de los orbitales implicados en la primera transición del espectro de la molécula de catecol: HOMO-1 (a), HOMO (b), LUMO (c) y LUMO+1 (d).

Para completar el estudio del colorante aislado, se ha repetido el cálculo del espectro con TD-DFT convencional utilizando el funcional híbrido B3LYP e incluyendo los efectos de solvatación de metanol mediante un modelo continuo polarizable (PCM). En la tabla 4.1 se muestra la energía de la primera excitación con intensidad apreciable en cada caso y, entre paréntesis, la diferencia con el valor experimental (4.50 eV). Puede observarse que la elección del funcional de correlación-intercambio tiene una gran influencia en los resultados. En este caso ambos funcionales sobrestiman el valor de la primera excitación con respecto al experimental, aunque los resultados PBE se acercan más al valor real. Los efectos del

disolvente hacen variar la energía en el mismo sentido que en el caso de la molécula de alizarina, aunque el desplazamiento es bastante más pequeño. La energía disminuye 0.06 eV cuando se utiliza el funcional PBE y 0.04 eV en el cálculo B3LYP. Esto concuerda con los resultados experimentales, en los que casi no se aprecia desplazamiento en las bandas de espectros registrados utilizando diferentes disolventes e incluso en ausencia del mismo.^{5,6}

Cat-2H	PBE (eV)	B3LYP (eV)
Vacío	4.76 (0.26)	5.10 (0.60)
Metanol (PCM)	4.70 (0.20)	5.06 (0.56)

Tabla 4.1. Primera excitación electrónica con intensidad apreciable para el modelo Cat-2H, obtenida mediante TD-DFT convencional. Entre paréntesis se muestra la diferencia con el valor experimental, 4.50 eV.

4.4.2 Complejo $\text{Ti}(\text{catecol})_3^{2-}$

El sistema más pequeño en el cual el catecol se encuentra unido a un átomo de titanio que podemos encontrar experimentalmente corresponde al complejo dianiónico $\text{Ti}(\text{catecol})_3^{2-}$. Tras optimizar la geometría del mismo obtenemos enlaces Ti-O de 2.00 Å y distancias C-O de 1.34 Å, las cuales están en excelente concordancia con las distancias medidas experimentalmente (1.93-2.01 Å para los enlaces Ti-O y 1.34-1.35 Å para los enlaces C-O).⁹

El espectro experimental de este complejo exhibe una banda a 4.60 eV (270 nm), que se asigna a la transición intramolecular de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ en las moléculas de catecol. A menor energía aparece una nueva banda, ancha y centrada en 3.20 eV (389 nm), que no está presente en el espectro de la molécula aislada.³

El espectro electrónico de absorción calculado con TD-DFT en tiempo real está representado en la figura 4.4 (línea roja). En él puede observarse un pico agudo a 4.50 eV y por debajo de éste cuatro picos más, siendo el más intenso el que aparece a 3.40 eV. Se puede concluir que los cuatro picos de menor energía componen la primera banda que se ve en el espectro experimental (centrada en 3.20 eV), que es un espectro con menor resolución que el calculado. Para este modelo también se ha realizado el cálculo del espectro utilizando TD-DFT en el dominio de frecuencias, y el espectro obtenido se incluye en la figura 4.4 (línea verde). Una vez más puede observarse que ambos métodos dan resultados muy similares al aplicar las mismas condiciones de cálculo. En este caso ha sido necesario incluir 100 excitaciones en el cálculo para poder observar el rango de energía de interés, pudiéndose observar cómo el espectro decae a cero una vez alcanzado un cierto valor de energía (5.75 eV). Además, se ha comprobado que la inclusión de los efectos del disolvente tiene una influencia sobre el espectro similar a la que se observa para la molécula aislada: un pequeño desplazamiento al rojo de menos de 0.1 eV.

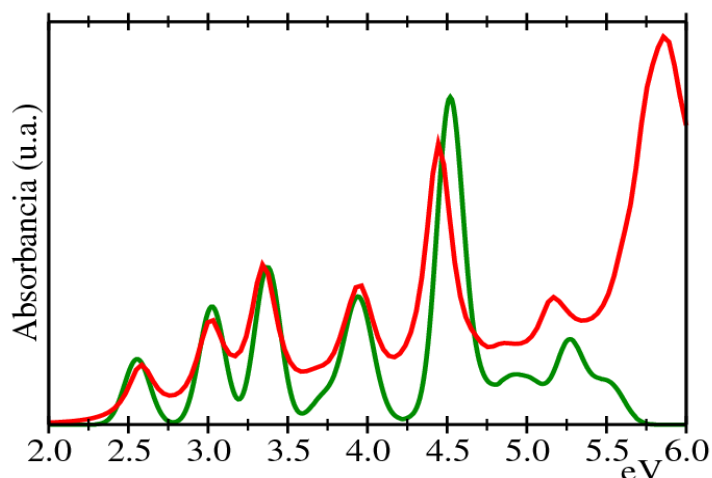


Figura 4.4. Espectro electrónico de absorción simulado para el complejo $\text{Ti}(\text{catecol})_3^{2-}$ mediante dos implementaciones distintas de la TD-DFT: en el dominio del tiempo (línea roja) y en el dominio de frecuencias (línea verde).

La banda que aparece a 3.4 eV es claramente una banda de transferencia de carga ligando-metal (LMCT). Los orbitales de partida de las excitaciones con contribución importante en esta banda son el HOMO-3 y HOMO-4 (figura 4.5.a), localizados en las moléculas de colorante, mientras que el orbital de llegada es fundamentalmente el LUMO (figura 4.5.b), que está localizado en el átomo de titanio. Las bandas que aparecen a menor energía, a 3.00 y 2.60 eV, corresponden a transiciones desde los orbitales HOMO, HOMO-1 y HOMO-2, todos ellos localizados en las moléculas de catecol, hasta los orbitales LUMO+1 y LUMO+2, todos ellos con una gran contribución del átomo de titanio (tabla 4.3). En la banda que aparece a mayor energía (4.5 eV) están implicadas transiciones que parten desde orbitales ocupados localizados en las moléculas de catecol, cuya principal contribución corresponde a orbitales p, como por ejemplo el orbital HOMO-2 (figura 4.5.b). Los orbitales virtuales implicados en estas transiciones corresponden a orbitales antienlazantes localizados en las moléculas de catecol, como por ejemplo el orbital LUMO+3 (figura 4.5.d).

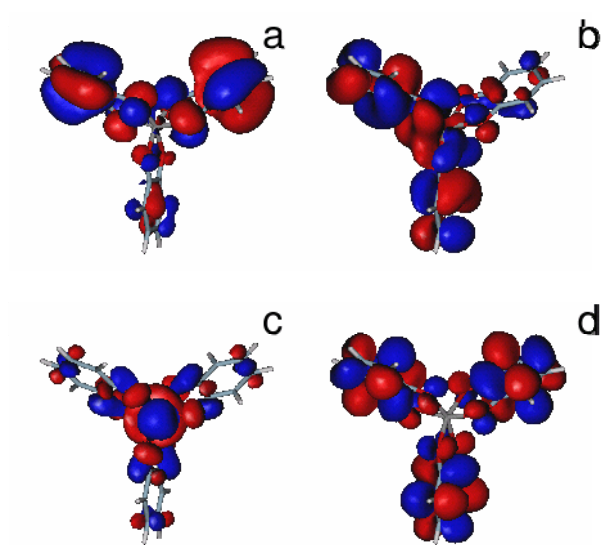


Figura 4.5. Topología de los orbitales implicados en las principales transiciones del espectro del complejo $\text{Ti}(\text{catecol})_3^{2+}$: HOMO-4 (a), HOMO-2 (b), LUMO (c) y LUMO+3 (d).

4.4.3 Molécula de catecol adsorbida sobre TiO₂. Modelos neutros

a) Geometrías

Como se ha indicado en la introducción, a pesar de los numerosos estudios experimentales realizados acerca de la adsorción de catecol sobre partículas de TiO₂ de diversos tamaños, no existe mucha información acerca del proceso de adsorción en sí mismo.^{1,2} La gran mayoría de los estudios experimentales existentes están enfocados al estudio del proceso de transferencia de carga entre colorante y semiconductor y dan un valor para la nueva banda en el espectro de aproximadamente 3.2 eV. Utilizando métodos teóricos sí se han realizado algunos trabajos en los que se analiza la interacción entre el catecol y la superficie y se estudia el proceso de adsorción.^{10,11,16} No obstante, existe aún cierta controversia acerca de la manera en la que contribuyen los diferentes modos de adsorción en el espectro experimental. Por este motivo en este trabajo se ha investigado la interacción entre el catecol y el óxido de titanio, estudiando cuáles son las geometrías de adsorción más estables sobre agregados de tamaño creciente y estudiando el efecto que tienen sobre el espectro y sobre la estructura electrónica del sistema.

Como se ha indicado anteriormente, el estudio de los diferentes modos de adsorción se ha realizado utilizando dos agregados: U6 y U15. Para tener una referencia se ha considerado también el modelo mínimo (un único átomo de titanio), para el que sólo es posible una forma de adsorción. La optimización de geometría en este caso conduce a una estructura en la que los átomos de oxígeno del catecol se unen al átomo de titanio formando un octaedro fuertemente distorsionado. Las distancias entre los oxígenos y el titanio son 1.87 y 2.02 Å y las distancias entre los átomos del catecol permanecen prácticamente inalteradas tras la adsorción.

La adsorción de catecol sobre las nanopartículas de TiO₂ puede ser bien molecular, mediante formación de un complejo de Van der Waals con enlaces de hidrógeno, o bien disociativa, en cuyo caso existen varios modos posibles: monodentado (disociación de un OH) y bidentado (disociación de dos OH), el cual a su vez puede ser o no de tipo quelato. Las estructuras optimizadas utilizando los modelos U6 y U15 se presentan en la figura 4.6.

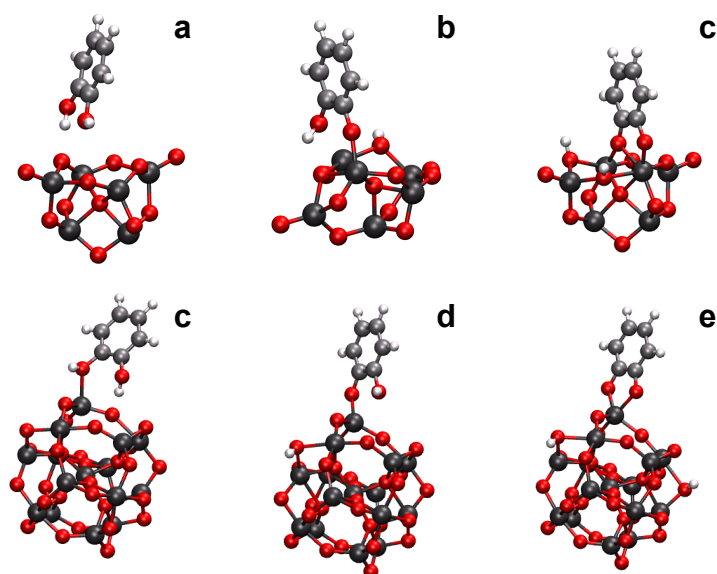


Figura 4.6. Estructura del catecol adsorbido sobre los agregados con 6 (arriba) y 15 (abajo) unidades de TiO_2 . De izquierda a derecha se muestra la adsorción del catecol en forma molecular, monodisociado formando un puente monodentado y completamente disociado formando un puente bidentado de tipo quelato.

Para cada modo de adsorción se han probado varias configuraciones iniciales y se han relajado todos los átomos del sistema durante la optimización de geometría. En los casos en los que la molécula de catecol está disociada, y con el objetivo de mantener la electroneutralidad del modelo, los átomos de hidrógeno disociados se adsorben sobre los átomos de oxígeno del agregado más alejados de la molécula. Sobre ninguno de los dos agregados se ha encontrado estructuras bidentadas estables con los dos oxígenos unidos a diferentes átomos de Ti.

Para el modelo Cat-U6-2H, la interacción entre la molécula y el agregado en la adsorción molecular es relativamente débil. Se forma un puente de hidrógeno entre uno de los hidrógenos del catecol y un oxígeno del agregado, con distancia de 1.81 Å, y todas las distancias intramoleculares permanecen inalteradas. En el caso de la estructura monodentada se forma un enlace de longitud 1.86 Å entre el oxígeno del catecol y un átomo de titanio del agregado, mientras que en la estructura bidentada de tipo quelato la longitud de los dos enlaces O-Ti es de 1.85 y 1.86 Å (figura 4.6).

La adsorción molecular del catecol sobre el agregado con 15 unidades de TiO_2 conlleva la formación de un enlace entre uno de los oxígenos del catecol y un átomo de titanio del agregado (2.98 Å) y la formación de un puente de hidrógeno entre el hidrógeno ligado al anterior oxígeno y un átomo de oxígeno de la superficie (2.20 Å). El otro oxígeno del catecol no interacciona con la superficie, pero el hidrógeno que está unido a él forma otro enlace de hidrógeno con otro átomo de oxígeno del agregado (1.74 Å). En el modo monodentado se forma un enlace de longitud 1.88 Å entre el oxígeno y el titanio, mientras que el grupo hidroxilo que queda en la molécula no interacciona con el agregado. La adsorción de la especie doblemente disociada conduce a una estructura bidentada en la que los dos oxígenos del catecol se unen al mismo átomo de titanio con distancias de 1.93 y 1.99 Å. Las geometrías calculadas para los modos de adsorción de la molécula disociada son consistentes con otros estudios teóricos realizados previamente, en los que se encontraron distancias Ti-O de 1.85 Å para la configuración monodentada y 1.91 y 2.05 Å para la configuración bidentada.¹⁰ El hecho de que las distancias Ti-O sean más pequeñas para los modelos en los que la molécula está disociada que en los modelos de adsorción molecular indica que en el primer caso la interacción entre el colorante y la superficie es más fuerte que en el segundo, como afirman otros trabajos anteriores.¹¹

La energía de adsorción se calcula como la diferencia entre la energía del catecol adsorbido y la de los fragmentos por separado (catecol y agregado). Todas las energías de adsorción calculadas en este trabajo son negativas, es decir, la adsorción está favorecida en todos los casos. Por este motivo y para mayor comodidad se utilizarán en todo el texto los valores absolutos de esta energía (tabla 4.2). Tal como se predijo al observar las distancias de enlace, la adsorción en forma molecular es el modo de adsorción menos favorable sobre los dos agregados. El modo de adsorción más estable es siempre la estructura bidentada de tipo quelato aunque, para el agregado de mayor tamaño, la diferencia energética entre los modos monodentado y bidentado es pequeña, tan solo 0.13 eV. Este resultado es similar al obtenido en un trabajo anterior para bajo cubrimiento de catecol adsorbido sobre la superficie (110) de rutilo.¹⁵

Estructura	Cat-U6-2H E_{ads} (eV)	Cat-U15-2H E_{ads} (eV)
Molecular	0.36	1.08
Monodentado	1.08	2.11
Bidentado	1.89	2.24

Tabla 4.2. Valor absoluto de las energías de adsorción para los diferentes modos de adsorción del catecol sobre los agregados con 6 y 15 unidades de TiO_2 .

Teniendo en cuenta los resultados expuestos hasta ahora y dado que el modo de adsorción bidentado de tipo quelato es el más estable, nos limitaremos a él para el caso del modelo U38 debido al elevado coste computacional que este cálculo conlleva (figura 4.7). Sin embargo, para los agregados U6 y U15 estudiaremos las propiedades ópticas de los sistemas con el catecol adsorbido sobre las tres posiciones estables encontradas, con el fin de comprobar la influencia que ejercen sobre el espectro electrónico los diferentes modos de adsorción.

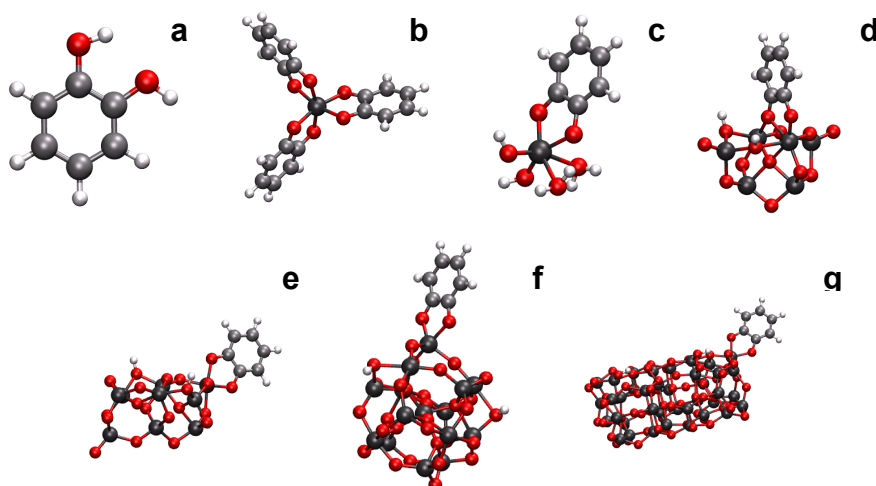


Figura 4.7. Estructura del catecol aislado, modelo Cat-2H (a), del complejo $\text{Ti}(\text{catecol})_3^{2-}$ (b) y del catecol adsorbido sobre los diferentes agregados, modelos Cat-U1-2H($2\text{H}_2\text{O}$) (c), Cat-U6-2H (d), Cat-U9-2H (e), Cat-U15-2H (f) y Cat-U38-2H (g).

b) Estudio del espectro electrónico de absorción

El espectro experimental del catecol adsorbido sobre nanopartículas de TiO_2 exhibe una banda muy intensa, por encima de 3.4 eV, con un hombro a aproximadamente 3.2 eV (390 nm). La absorción puede extenderse hasta 2.1 eV (600 nm)⁵ o 1.6 eV (800 nm)¹⁴. El hombro corresponde a una banda asociada a la transferencia de carga directa del catecol al semiconductor. Algunos autores han atribuido las diferencias en el umbral de absorción (entre 2.1 y 1.6 eV) de los distintos espectros registrados a los diferentes modos de adsorción del catecol. Más concretamente se atribuye un mayor desplazamiento al rojo a los modos de adsorción disociados y un menor desplazamiento para la adsorción molecular.¹¹ Estos datos concuerdan con otros datos teóricos¹⁰ pero contradicen algunos estudios experimentales, en los que se afirma que la adsorción molecular no lleva asociada transferencia de carga y en consecuencia no debería aparecer una nueva banda en el espectro.¹⁴

Los espectros calculados mediante TD-DFT en tiempo real del catecol adsorbido sobre los diferentes agregados cuando el catecol se encuentra en su configuración más estable (modo bidentado de tipo quelato) se muestran en la figura 4.8. En todos ellos pueden observarse dos bandas principales, una a aproximadamente 4.7 eV, que aparecía en el espectro de la molécula aislada, y otra, nueva y de menor intensidad, a aproximadamente 3.2 eV, lo cual está de acuerdo con el espectro experimental.

El modelo mínimo de adsorción muestra el perfil más sencillo, en el cual sólo aparecen dos bandas, a 3.1 y 4.7 eV. Este modelo, a pesar de ser muy simple y completamente irreal, es conceptualmente muy interesante, porque es capaz de dar cuenta de los dos procesos fundamentales que se dan en el sistema (transferencia de carga intramolecular y transferencia de carga al átomo de titanio). La primera banda, a 3.1 eV, corresponde fundamentalmente a una transición desde el HOMO-1 al LUMO+1 (tabla 4.3). El orbital HOMO-1 es prácticamente igual al orbital HOMO-1 de la molécula aislada, aunque en este caso existe algo de contribución del átomo de titanio. El LUMO+1 es un orbital centrado fundamentalmente en el átomo de titanio, aunque puede observarse mezcla con los orbitales del colorante. La segunda banda está compuesta por varias excitaciones. El orbital ocupado con más peso en estas excitaciones es el HOMO, mientras que los orbitales destino con más contribución

corresponden a los orbitales LUMO+5, LUMO+6, LUMO+7 y LUMO+8. El HOMO de este sistema es igual que el de la molécula aislada. Los orbitales de destino son todos orbitales deslocalizados por todo el sistema, con gran contribución molecular. En particular, el orbital LUMO+5 corresponde al LUMO de la molécula aislada. Estos orbitales están representados en la figura 4.9.

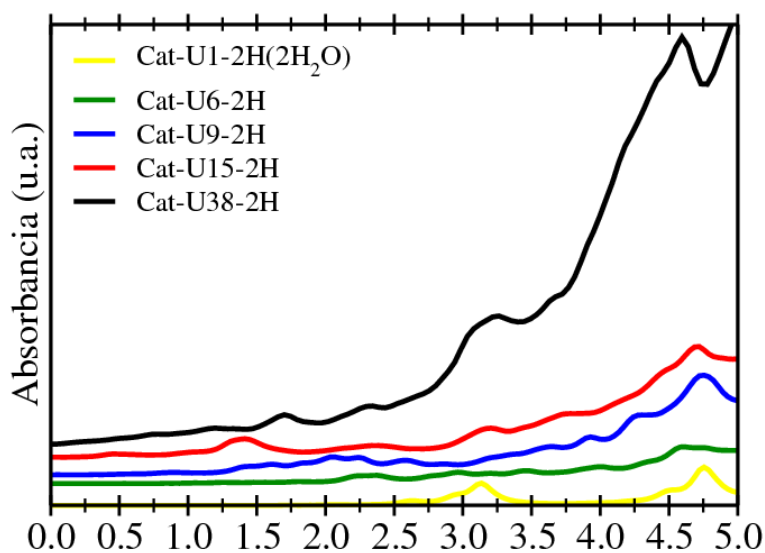


Figura 4.8. Espectros calculados con TD-DFT en tiempo real para los distintos modelos neutros de catecol adsorbido: Cat-U1-2H(2H₂O), Cat-U6-2H, Cat-U9-2H, Cat-U15-2H y Cat-U38-2H. Los espectros están desplazados en el eje de ordenadas.

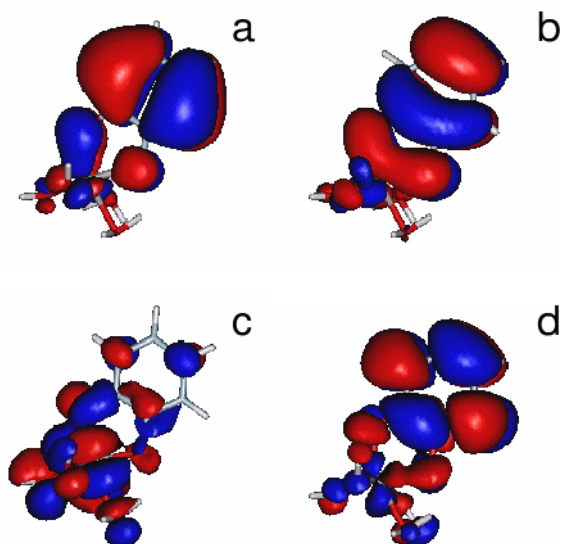


Figura 4.9. Topología de los orbitales implicados en las principales transiciones del modelo mínimo de adsorción: HOMO-1 (a), HOMO (b), LUMO+1 (c) y LUMO+5 (d).

Energía de la excitación (eV). (n° de excitación)	Fuerza del oscilador	Función de onda
Cat-2H		
4.76 (1)	0.0352	H→L (0.58), H-1→L+1 (0.35)
Complejo		
3.37 (10)	0.1094	H-3→L (0.65), H-1→L+1 (-0.12) H-2→L+2 (0.11)
3.37 (11)	0.1090	H-4→L (0.64), H-1→L+2 (0.12) H-2→L+1 (0.11)
4.52 (40) (varias excitaciones, ésta es la más intensa)	0.1224	H-1→L+3 (0.29), H→L+9 (-0.26) H-2→L+5 (-0.18), H-1→L+4 (0.18) H-8→L+1 (0.16), H→L+4 (0.14) H-2→L+6 (-0.13), H-1→L+7 (0.13), H-10→L (0.13), H-8→L+1 (0.11)
Cat-U1-2H(2H ₂ O)		
3.24 (5)	0.0646	H-1→L+1 (0.56), H-1→L(-0.26) H→L+2 (-0.16), H→L+1 (-0.11)
4.64 (15)	0.0508	H→L+5 (0.36), H→L+8 (0.36) H→L+7 (0.30), H→L+6 (-0.19) H-3→L+1 (-0.18), H-3→L+2 (-0.13) H-2→L+2 (-0.13)

Tabla 4.3. Excitaciones que contribuyen a las principales bandas del espectro para los modelos Cat-2H, Ti(catecol)₃²⁻ y Cat-U1-2H(2H₂O) mediante TD-DFT convencional.

Cuando se consideran modelos de mayor tamaño, como los agregados que contienen 6 ó 9 unidades de TiO_2 , en el espectro aparecen nuevos picos de menor intensidad, además de los dos que ya aparecen en el modelo mínimo. La principal diferencia entre los espectros de estos modelos y el del modelo mínimo es que aparece absorción por debajo de 2.5 eV. Este hecho indica que la eficiencia de la transferencia electrónica podría depender sustancialmente del tamaño del agregado. Cuanto mayor es el tamaño del agregado empleado más se desplaza al rojo el umbral de absorción, lo que es deseable para una buena eficiencia de la transferencia de carga. Si se considera el agregado con 38 unidades de TiO_2 como el modelo que mejor puede compararse a los datos experimentales, puede decirse que el agregado con 15 unidades de TiO_2 constituye otro modelo representativo. Con el agregado U15 obtenemos prácticamente el mismo número de bandas, la misma posición para los picos principales y el mismo umbral de energía para la absorción que con el agregado U38. De hecho sólo la banda que aparece a menor energía está desplazada unos 0.3 eV. Una segunda diferencia entre el espectro del modelo mínimo y los de los modelos de mayor tamaño se encuentra en el intervalo de energía situado entre las dos transiciones principales. Para el modelo Cat-U1-2H($2\text{H}_2\text{O}$) la absorción es estrictamente cero en el citado rango de energía, mientras que para los demás modelos sí se aprecia absorbancia en dicho rango. Para comprobar el origen de estas excitaciones se ha realizado el cálculo TD-DFT convencional del modelo Cat-U6-2H. El cálculo revela que las excitaciones que se producen entre 3.5 y 4.5 eV corresponden a transiciones en las que tanto los estados de partida como los de destino se encuentran localizados en el agregado, sin ninguna contribución del catecol. Por este motivo es imposible que estas transiciones aparezcan en el espectro del modelo mínimo que sólo contiene un átomo de titanio.

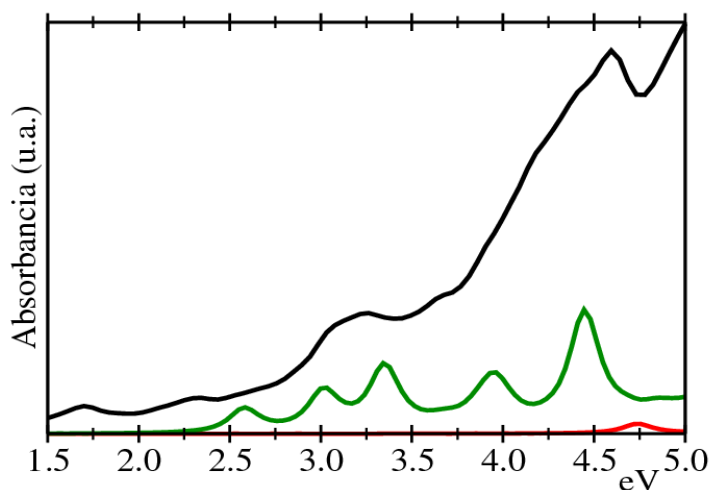


Figura 4.10. Espectros calculados con TD-DFT en tiempo real para los tres modelos más parecidos a los sistemas experimentales: catecol aislado (línea roja), complejo $\text{Ti}(\text{catecol})_3^{2-}$ (línea verde) y catecol adsorbido sobre un agregado con 38 unidades de TiO_2 (línea negra).

Como se ha mencionado anteriormente, algunos autores han afirmado que el espectro electrónico del sistema catecol- TiO_2 puede verse afectado por el modo de adsorción de la molécula. El espectro experimental registrado sería en este caso una media ponderada de los espectros de las diferentes estructuras coexistentes. Con el objetivo de profundizar en este asunto, se ha realizado el espectro utilizando TD-DFT en tiempo real del catecol adsorbido sobre los agregados U6 y U15 en los tres modos de adsorción diferentes. Los espectros están representados en la figura 4.11. Para el modelo Cat-U6-2H se observan menos diferencias entre los tres espectros que para el modelo de mayor tamaño. Puede observarse un aumento de la intensidad de los picos al pasar del modelo de adsorción molecular a los disociados, pero el umbral de absorción se sitúa aproximadamente en el mismo valor de energía. Sin embargo para el modelo Cat-U15-2H las diferencias entre los tres espectros son más marcadas. En primer lugar la adsorción molecular (línea roja) conduce a una fuerte absorción a alta energía, asociada a la excitación intramolecular, seguida de una larga cola que decae hasta los 2.1 eV, donde la absorbancia se hace estrictamente cero. Los espectros de los modelos monodentado y bidentado exhiben bandas en la zona de baja energía con un solo pico claro a 1.9 eV para el primer caso y dos picos a 1.4 y 2.4 eV para el segundo. Este resultado demuestra que la adsorción disociativa bidentada implica un

mejor acoplamiento entre la molécula y el agregado, que se traducirá en un proceso de transferencia de carga más efectivo.

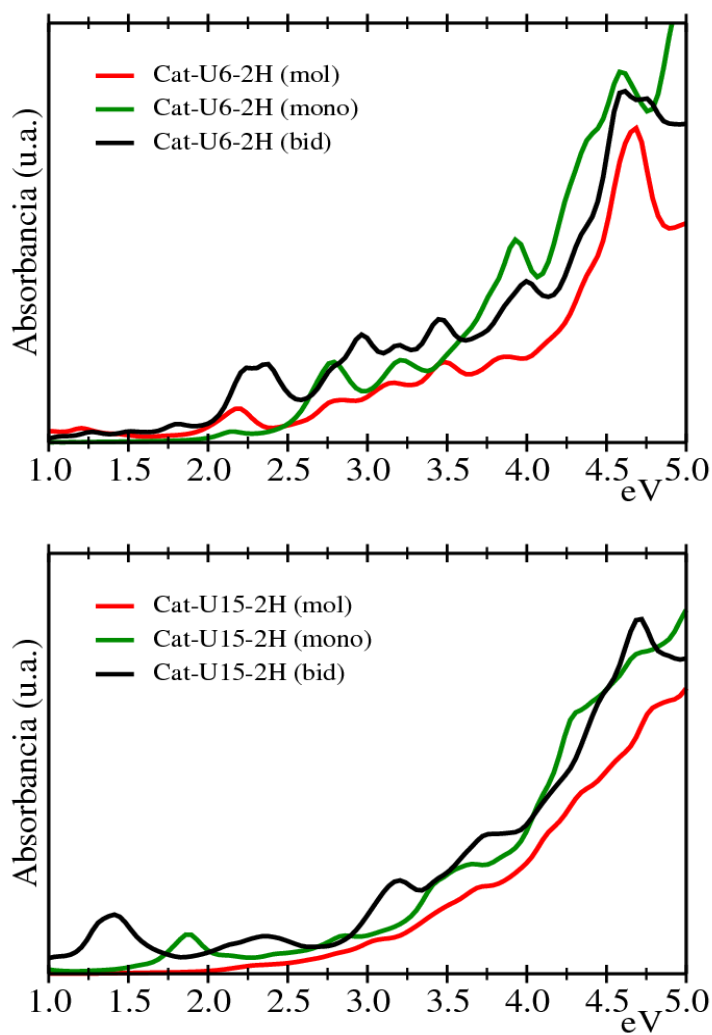


Figura 4.11. Espectros calculados con TD-DFT en tiempo real para el catecol adsorbido sobre los agregados con 6 (arriba) y 15 (abajo) unidades de TiO₂ en los diferentes modos de adsorción.

Se ha calculado el espectro con TD-DFT convencional para los tres modelos de adsorción sobre el agregado U6, con el objetivo de obtener la descomposición de las excitaciones. Para poder observar las excitaciones correspondientes a la banda de transferencia intramolecular ha sido necesario incluir en el cálculo 300 excitaciones, lo que hace que sean necesarias 98 horas de cálculo para obtener el espectro. Con el objetivo de realizar una estimación de cómo crecen tanto el número de excitaciones necesarias como el tiempo de cálculo también se ha llevado a cabo el cálculo del espectro TD-DFT en el dominio de la frecuencia para el modelo Cat-U9-2H. En este caso es necesario incluir aproximadamente 500 excitaciones en el cálculo, lo que conlleva 1036 horas de cálculo. A partir de estos datos se puede estimar que harían falta aproximadamente 2000 excitaciones y más de 100000 horas de cálculo para calcular el espectro del modelo Cat-U15-2H, lo que hace que dicho cálculo sea inabordable. Obviamente, tampoco sería posible, por tanto, obtener mediante este método el espectro del modelo Cat-U38-2H.

En la tabla 4.4 se muestran las excitaciones que contribuyen a las principales bandas del espectro del modelo Cat-U6-2H en los diferentes modos de adsorción. En el caso de la adsorción molecular, la excitación intramolecular (4.76 eV) corresponde a la número 241 y tiene una contribución importante de los orbitales HOMO y LUMO+26. Estos orbitales corresponden esencialmente a los orbitales HOMO y LUMO+1 de la molécula aislada, aunque en el orbital de destino pueden observarse pequeñas contribuciones de los átomos del agregado (figura 4.12). Todas las excitaciones que aparecen por debajo de 4.76 eV tienen contribuciones que van desde los orbitales ocupados HOMO-5, HOMO-7 y HOMO-15 hasta los orbitales destino LUMO+5, LUMO+7 y LUMO+13, todos ellos orbitales localizados fundamentalmente en el agregado. No se encuentran excitaciones con intensidad apreciable entre orbitales localizados en la molécula y orbitales localizados en el agregado.

Energía de la excitación (eV). (nº de excitación)	Fuerza del oscilador	Función de onda
Cat-U6-2H molecular		
4.76 (241)	0.0256	H→L+26 (0.36), H-5→L+13 (0.27) H-3→L+14 (0.24), H-1→L+31 (0.20) H→L+30 (0.15), H→L+27 (0.13) H-1→L+25 (-0.12), H→L+33 (0.12) H-9→L+10 (-0.10)
Cat-U6-2H monodentada		
2.93 (6)	0.0202	H →L+5 (0.52), H → L+4 (0.41) H →L+6 (0.11), H-1 → L (-0.11)
4.73 (157)	0.0232	H-18→L (0.32), H-9→L+7 (0.25), H-16→L+2 (-0.20), H-6→L+10 (-0.18) H-9→L+8 (-0.16), H→L+19 (-0.16) H-12→L+6 (0.16), H-17→L+1 (0.14) H-11→L+7 (0.11), H-1→L+15 (-0.11) H→L+16 (0.10)
Cat-U6-2H bidentada		
2.10 (10)	0.0218	H→L+7 (0.64), H-1→L+2 (0.16) H→L+9 (0.11)
2.29 (14)	0.0105	H→L+9 (0.67), H→L+7 (-0.11)
2.87 (25)	0.0127	H-1→L+8 (0.59), H-4→L (0.27) H→L+14 (0.18)
3.43 (52)	0.0185	H→L+16 (0.50), H-9→L (0.30) H-1→L+12 (0.27), H-1→L+11 (0.13)
4.51 (178)	0.0117	H-4→L+12 (0.46), H-16→L+2 (-0.30), H→L+26 (-0.16), H-7→L+9 (0.15) H→L+24 (-0.14), H-15→L+3 (0.12) H-6→L+10 (0.12), H-11→L+6 (0.11) H-10→L+7 (-0.11)
4.82 (231)	0.0101	H-19→L+3 (0.35), H-17→L+4 (-0.29) H-18→L+3 (-0.24), H-19→L+2 (-0.22) H-12→L+8 (0.19), H-9→L+10 (-0.13) H-8→L+10 (-0.12), H→L+29 (0.12) H-1→L+21 (0.11)

Tabla 4.4. Excitaciones que contribuyen a las principales bandas del espectro para los distintos modelos Cat-U6-2H mediante TD-DFT convencional.

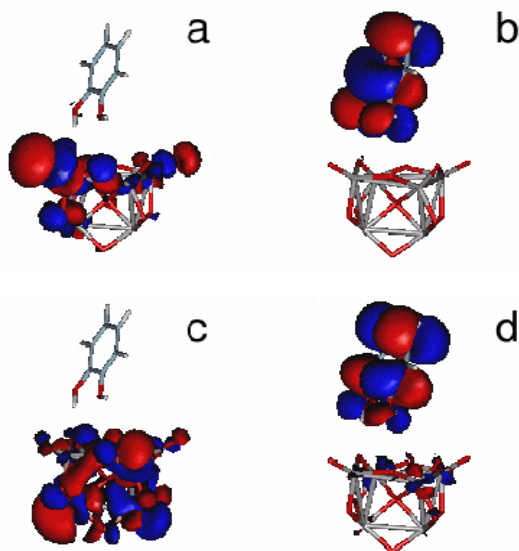


Figura 4.12. Orbitales implicados en las principales transiciones del modelo Cat-U6-2H con adsorción en forma molecular: HOMO-7 (a), HOMO (b), LUMO+7 (c) y LUMO+23 (d).

Para los modelos de adsorción monodentado y bidentado las excitaciones de baja energía sí están relacionadas con una transferencia de carga directa del catecol al agregado. Esto puede visualizarse perfectamente observando la naturaleza de los principales orbitales implicados. Para el caso del modelo de adsorción monodentado las mayores contribuciones a la banda de transferencia de carga las constituyen las excitaciones entre el HOMO y el LUMO+4 y entre el HOMO y el LUMO+5 (figura 4.13). El primer orbital es muy similar al HOMO de la molécula aislada, mientras que los orbitales de destino son orbitales deslocalizados por todo el sistema aunque con mucha contribución del agregado.

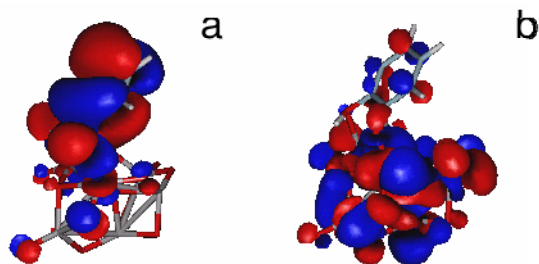


Figura 4.13. Topología de los principales orbitales implicados en la banda de transferencia de carga para el modelo de adsorción monodentado: HOMO (a) y LUMO+4 (b).

Para el caso del modelo bidentado la situación es muy parecida. Los orbitales origen con más contribución en la banda de transferencia de carga son el HOMO y el HOMO-1, localizados en la molécula, mientras que los orbitales destino que más contribuyen a las excitaciones de interés son orbitales localizados fundamentalmente en el agregado (LUMO+4, LUMO+7 y LUMO+11). En la figura 4.14 se representan, a modo de ejemplo, algunos de estos orbitales.

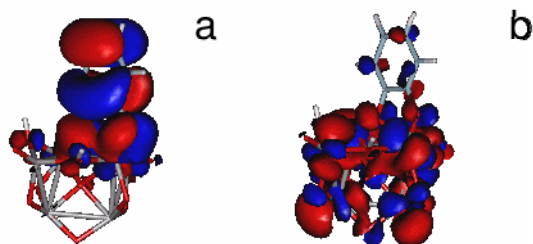


Figura 4.14. Topología de los orbitales implicados en la banda de transferencia de carga para el modelo de adsorción bidentado: HOMO (a) y LUMO+7 (b).

Para completar el análisis, en la figura 4.15 se han representado los niveles de energía orbital para los distintos modelos de adsorción sobre el agregado U15; modelos para los cuales no disponemos de información sobre la descomposición de las excitaciones, puesto que el cálculo con DFT convencional resulta inabordable. Para facilitar la comparación, al orbital HOMO se le ha asignado el valor cero de

energía. Puede observarse cómo, al pasar del modelo de adsorción molecular al monodentado, se produce una disminución de energía importante entre los orbitales HOMO y LUMO de sistema. La diferencia de energía entre estos dos orbitales es aún menor cuando se emplea el modelo bidentado. Esta disminución es coherente con un desplazamiento al rojo en el umbral de absorción en el espectro. Se puede concluir que, en los agregados empleados, el modo de adsorción disociado formando un puente bidentado de tipo quelato, además de estar favorecido energéticamente sobre los demás modos de adsorción, hace que se produzca una reorganización de los estados electrónicos favorable para la transferencia electrónica.

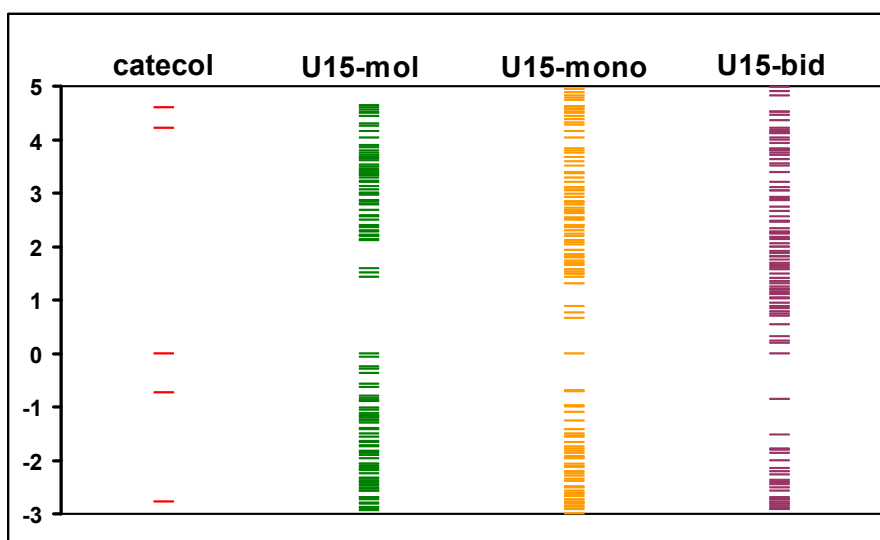


Figura 4.15. Energía de los orbitales del catecol aislado y de los distintos modelos de adsorción del colorante sobre el agregado U15. En todos los casos al HOMO se le ha dado el valor cero.

4.4.4 Molécula de catecol adsorbida sobre TiO_2 . Modelos cargados

Se han estudiado las propiedades ópticas de modelos dianiónicos, en los que el catecol se adsorbe formando un puente bidentado de tipo quelato sobre agregados con 1, 6 y 9 átomos de titanio. Llamaremos a estos modelos, análogamente a los modelos del capítulo anterior, Cat-U1-2($2\text{H}_2\text{O}$), Cat-U6-2 y Cat-U9-2 (figura 4.16).

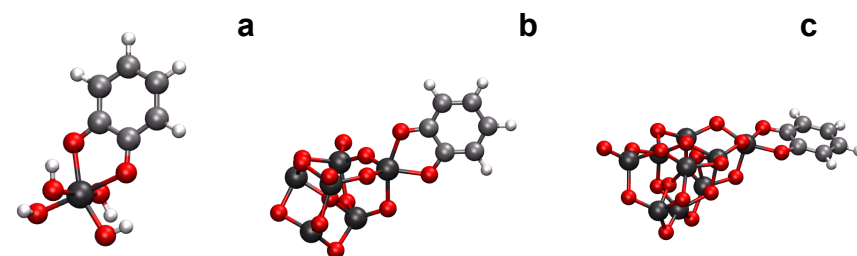


Figura 4.16. Estructura del catecol adsorbido sobre los diferentes agregados, modelos dianiónicos: Cat-U1-2($2\text{H}_2\text{O}$) (a), Cat-U6-2 (b) y Cat-U9-2 (c).

En la figura 4.17 se muestran los espectros obtenidos mediante TD-DFT en tiempo real para los distintos sistemas. Para facilitar la visualización de la posición de las bandas los espectros se han desplazado en el eje de ordenadas, de forma que no se produzcan cruces entre las distintas líneas. Todos los modelos reproducen cualitativamente el espectro experimental, mostrando las dos bandas características del mismo. Sin embargo, el uso de modelos cargados supone un pequeño desplazamiento batocrómico de todo el espectro, en comparación con los modelos neutros (aproximadamente 0.2-0.3 eV). La banda de mayor energía aparece centrada en aproximadamente 4.5 eV, mientras que la banda de transferencia de carga está centrada en 3.0 eV. Por lo demás no pueden apreciarse diferencias significativas entre estos espectros y los de los modelos neutros.

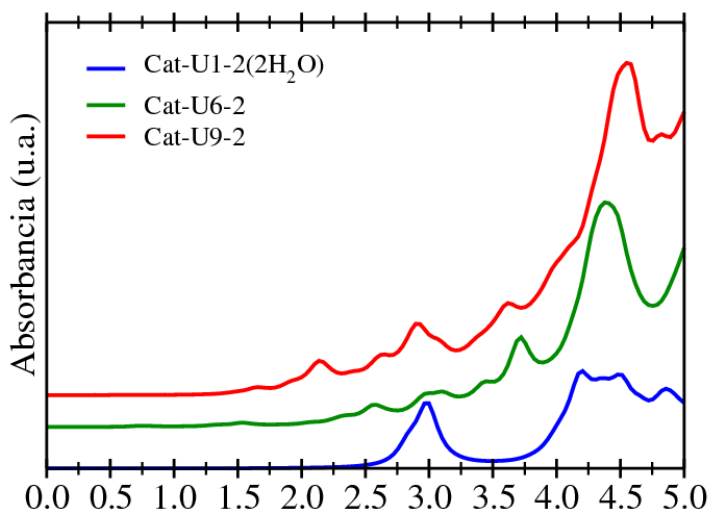


Figura 4.17. Espectros calculados con TD-DFT en tiempo real para los distintos modelos cargados de catecol adsorbido: Cat-U1-2($2\text{H}_2\text{O}$), Cat-U6-2 y Cat-U9-2. Los espectros están desplazados en el eje de ordenadas.

La descomposición de las excitaciones que proporciona la TD-DFT convencional se muestra en la tabla 4.5 y en la figura 4.18 se representan los orbitales con mayor contribución en la banda de transferencia de carga. En el caso del modelo mínimo encontramos una banda de transferencia bastante intensa y marcada, que corresponde fundamentalmente a una excitación entre los electrones HOMO y LUMO+1. No pueden apreciarse diferencias significativas entre estos orbitales y los mismos para el modelo neutro. Para el modelo de adsorción sobre U6 el pico de transferencia es menos marcado, se convierte en una banda más ancha y de menor intensidad en la que contribuyen varias excitaciones. Una de las más importantes es la excitación que se produce entre los orbitales HOMO-1 y LUMO+8. El orbital HOMO-1 corresponde al mismo orbital de la molécula aislada, y no tiene contribución del agregado. El orbital LUMO+8 es un orbital deslocalizado por todo el agregado y no presenta contribución molecular. Estos orbitales origen y destino vuelven a ser prácticamente idénticos a los orbitales entre los que se produce la principal transición de transferencia de carga en el modelo neutro. En definitiva, los modelos cargados reproducen las mismas tendencias observadas en los modelos neutros, aunque las energías de excitación parecen ser algo menores.

Energía de la excitación (eV). (n° de excitación)	Fuerza del oscilador	Función de onda
Cat-U1-2(2H ₂ O)		
2.98 (3)	0.0510	H→L+1 (0.58), H→L (-0.27) H→L+2 (-0.23)
4.09 (10)	0.0420	H-1→L+1(0.42), H→L+7 (-0.37) H-2→L (-0.21), H-1→L+2 (0.19), H→L+5 (-0.15), H-3→L (0.12) H-4→L (0.10)
4.59 (25)	0.0366	H-1→L+4 (0.35), H→L+6 (0.32) H-6→L (0.23) , H-4→L+2 (-0.15) H-5→L+1 (0.12), H-2→L+3 (-0.11) H→L+8 (0.11), H-3→L+4 (-0.10)
Cat-U6-2		
3.35 (44)	0.0197	H-1→L+8 (0.58), H-2→L+4 (-0.32) H→L+17 (-0.13)
3.60 (63)	0.0219	H-7→L+2 (0.46), H→L+18 (0.42) H→L+17 (-0.17), H-2→L+6 (0.14) H→L+22 (0.14)
4.54 (178)	0.0402	H-1→L+16 (0.42), H-1→L+17 (0.22) H-17→L+2 (0.18), H-2→L+13 (-0.18) H→L+22 (0.17), H→L+24 (0.16) H→L+25 (-0.15), H→L+32 (-0.11) H-7→L+9 (-0.10), H→L+27 (0.10) H→L+3 (0.10)

Tabla 4.5: Excitaciones que contribuyen a las principales bandas del espectro para los distintos modelos cargados mediante TD-DFT convencional.

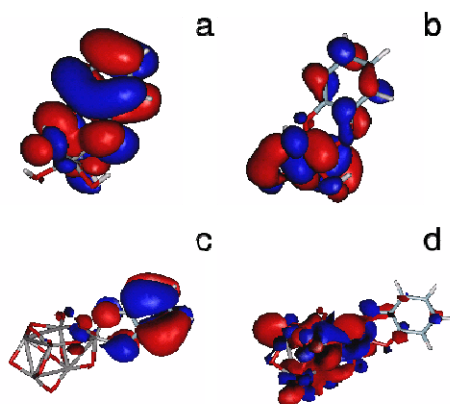


Figura 4.18. Topología de los principales orbitales implicados en la banda de transferencia de carga para los modelos cargados. De arriba abajo se han representado los orbitales del modelo Cat-U1-2(2H₂O), HOMO (a) y LUMO+1 (b), y modelo Cat-U6-2, HOMO-1 (c) y LUMO+8 (d).

4.5 Conclusiones

Las principales conclusiones que pueden extraerse de los resultados descritos en este capítulo son las siguientes:

- La TD-DFT permite simular correctamente el espectro electrónico de absorción de moléculas orgánicas sencillas, así como el efecto que tiene sobre el espectro la adsorción de estas moléculas sobre TiO_2 . En este caso se ha estudiado un sensibilizador de tipo II, en el que la inyección electrónica se produce a través de un mecanismo directo. Esto se refleja en el espectro por la aparición de una nueva banda a baja energía cuando el colorante está adsorbido sobre el semiconductor.
- Tal como vimos en el capítulo anterior, tanto la implementación en el dominio de frecuencias como en el dominio de tiempo dan resultados prácticamente idénticos cuando se utilizan las mismas condiciones de cálculo (funcional). Sin embargo, en este capítulo queda aún más clara la potencialidad de la TD-DFT en tiempo real. Tras la adsorción de catecol sobre los diferentes agregados aparece en el espectro una nueva banda ancha, que está compuesta por un gran número de excitaciones, un número mayor cuanto mayor es el tamaño del agregado. El número de excitaciones que tenemos que incluir en el cálculo TD-DFT en el dominio de la frecuencia para poder observar la banda de transferencia intramolecular es mucho mayor que en el caso de la molécula de alizarina. El tiempo utilizado en el cálculo del espectro del catecol en dominio de frecuencias con el modelo U9 es sólo ligeramente mayor que el cálculo en tiempo real, sin embargo, con el modelo U15, se hace inabordable.
- El modo de adsorción más estable del catecol sobre los agregados de TiO_2 empleados en este trabajo es el modo bidentado de tipo quelato, con los dos oxígenos del catecol enlazados al mismo átomo de Ti del agregado, si bien la diferencia energética entre los modos monodentado y bidentado en los agregados de mayor tamaño es pequeña.
- Un modelo mínimo de adsorción conteniendo un único átomo de Ti es suficiente para reproducir la presencia de una nueva banda en el espectro electrónico del sistema catecol- TiO_2 . Sin embargo, es necesario aumentar el tamaño del agregado para

reproducir correctamente la estructura electrónica del sistema. El agregado con 15 unidades de TiO_2 permite obtener muy buenos resultados. Con el se obtiene prácticamente el mismo número de bandas, la misma posición para los picos principales y el mismo umbral de energía para la absorción que con el agregado U38.

- Las diferencias encontradas entre los espectros calculados para el catecol adsorbido sobre el agregado U15 en los tres modos de adsorción diferentes permiten afirmar que la adsorción disociativa bidentada de tipo quelato implica un mejor acoplamiento entre la molécula y el agregado, que se traducirá en un proceso de transferencia de carga más efectivo.

- Los modelos cargados reproducen cualitativamente el espectro experimental pero no aportan claridad al análisis del espectro electrónico y conllevan dificultades técnicas.

4.6 Referencias

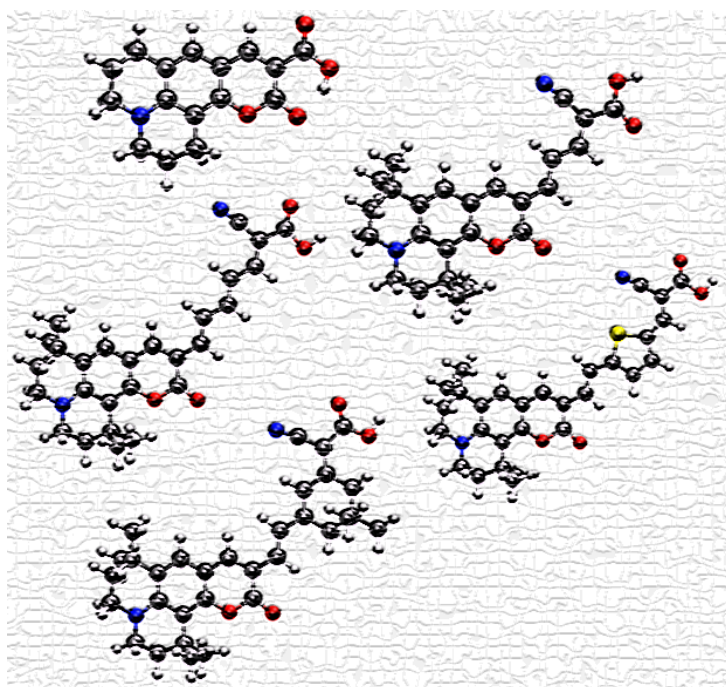
- ¹ Lana-Villareal, T.; Monllor-Satoca, D.; Rodes, A.; Gómez, R. *Catalysis Today* **2007**, *129*, 86.
- ² Creutz C.; Chou, M.H. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3509.
- ³ Wang, Y.; Hang, K.; Anderson, N.A.; Lian, T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9434.
- ⁴ Tae, E.L.; Lee, S.H.; Lee, J.K.; Yoo, S.S.; Kang, E.J.; Yoon, K.B. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22513.
- ⁵ Moser, J.; Punchedewa, S.; Infelta, P.P.; Gratzel M. *Langmuir* **1991**, *7*, 3012.
- ⁶ Rodriguez, R.; Blesa, M.A.; Regazzoni A.E. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *177*, 122.
- ⁷ Liu, Y.; Dadap, J.I.; Zimdars, D.; Eisenthal K.B. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2480.
- ⁸ Rosenheim, A.; Sorge, O. *Chem. Ber.* **1920**, *53*, 932.
- ⁹ Borgias, B.A.; Cooper, S.R.; Koh, Y.B.; Raymond, K.N. *Inorg.Chem.* **1984**, *23*, 1009.
- ¹⁰ Xu, Y.; Chen, W.; Liu, S.; Cao, M.; Li, J. *Chem. Phys.* **2007**, *331*, 275.
- ¹¹ Redfern, P.C.; Zapol, P.; Curtiss, L.A.; Rajh, T.; Thurnauer, M.C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11419.
- ¹² Köppen, S.; Langel, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1907.
- ¹³ Tachikawa, T.; Takai, Y.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Langmuir* **2006**, *22*, 893.
- ¹⁴ Lana-Villareal, T.; Rodes, A.; Prez, J.M.; Gómez, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12601.
- ¹⁵ Li, S.-C.; Wang, J.-G.; Jacobson, P.; Gong, X.-Q.; Selloni, A. and Diebold, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 980.
- ¹⁶ Terranova, U.; Bowler, D.R. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6491.
- ¹⁷ Duncan, W. R.; Prehdo, O. V. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 365.

¹⁸ Kondov, I.; Wang, H.; Thoss, M. *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 1291.

¹⁹ Rego, L.G.C.; Batista, V.S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7989.

²⁰ Abuabara, S.G.; Rego, L.G.C.; Batista, V.S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18234.

CAPÍTULO 5



CUMARINAS

Capítulo 5. Cumarinas

5.1 Introducción

Los colorantes basados en la molécula de cumarina constituyen una de las familias de colorantes puramente orgánicos más prometedoras en la actualidad. Estos compuestos actúan como buenos sensibilizadores, inyectando electrones de forma eficiente en la banda de conducción del semiconductor.^{1,2,3} Están considerados sensibilizadores de tipo I, en los que la inyección electrónica se produce a través de un mecanismo indirecto: primero tiene lugar una excitación intramolecular hasta el estado excitado de la molécula y, posteriormente, se produce la inyección en la banda de conducción del semiconductor.

El primer estudio realizado sobre un colorante de esta familia fue llevado a cabo por Grätzel en 1996. En él se exploró la dinámica de la inyección de carga desde el colorante C343 (figura 5.1.a) hasta la banda de conducción del TiO₂, observándose tiempos de inyección de aproximadamente 200 fs.⁴ En trabajos posteriores se han observado tiempos menores a 150 fs para este colorante.⁵ Sin embargo la eficiencia de las celdas solares sensibilizadas con C343 es mucho menor que la de las celdas en las que se emplean complejos de rutenio.⁶ Esto se debe a que este colorante presenta muy poca absorción en la zona visible del espectro. En los últimos años se ha realizado un gran esfuerzo por sintetizar nuevos colorantes basados en la molécula de cumarina que permitan conseguir celdas más eficientes. Esta familia de colorantes ha sido estudiada sistemáticamente por Hara y Arakawa.⁷⁻¹³

Se ha comprobado que la introducción de una unidad de metino (-CH=CH-) conectada a los grupos ciano (-CN) y carboxilo (-COOH) (ácido cianoacrílico) en la molécula de cumarina produce una expansión del sistema π conjugado, que conlleva un ensanchamiento y un desplazamiento batocrómico de la absorción en el visible. En 2001 se consiguió una eficiencia del 5.6%, bastante mayor que la del C343, utilizando una celda sensibilizada con NKX-2311 (figura 5.1.b).⁷ La recombinación entre los electrones inyectados en la banda de conducción del semiconductor y los cationes de

NKX-2311 es lenta, del orden de micro a milisegundos, y esto da lugar a una separación de carga eficiente en el sistema.⁸

Estos colorantes son del tipo donador-(sistema π)-aceptor (D- π -A), en los que la molécula de cumarina actúa como grupo donador de electrones, gracias al nitrógeno de tipo amina, y el ácido cianoacrílico actúa como grupo aceptor de electrones.

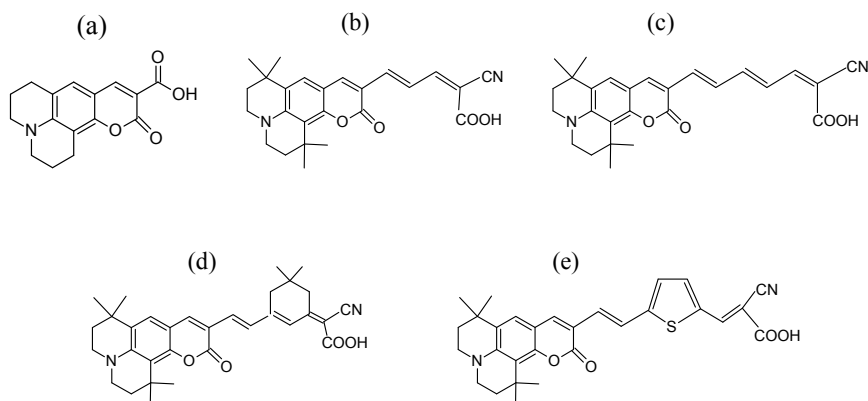


Figura 5.1. Esquema de los cinco colorantes basados en la cumarina que se han estudiado en este capítulo: C343 (a), NKX-2311 (b), NKX-2586 (c), NKX-2753 (d) y NKX-2593 (e).

El máximo de absorción de este tipo de moléculas se desplaza gradualmente hacia el rojo al aumentar de una a tres el número de unidades de metino (NKX-2388, NKX-2311 y NKX-2586). Este desplazamiento ha sido atribuido al desplazamiento negativo en el potencial de oxidación, que corresponde a la desestabilización del HOMO.

La introducción del grupo ciano hace que el potencial de reducción de los sensibilizadores se desplace positivamente, lo que se asocia a una estabilización del LUMO debida a la fuerte tendencia a aceptar electrones de este grupo funcional.⁹ La introducción de un segundo grupo -CN en la molécula hace que disminuya aún más la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO (por estabilización del LUMO) y conlleva por tanto un desplazamiento hacia el rojo del máximo de

absorción. Además, se ha probado a aumentar la conjugación introduciendo uno o varios anillos de tiofeno en la molécula, lo que hace que aumente también la estabilidad de las mismas con respecto a moléculas con cadenas largas de metino.^{10,11} Esta modificación no afecta a las propiedades ópticas de los colorantes en disolución, pero hace que la eficiencia de la celda aumente apreciablemente. Se han conseguido eficiencias del 7.7% con NKX-2677, que contiene dos unidades de tiofeno.

Un inconveniente que presentan estos sensibilizadores es que puede producirse agregación de las moléculas de colorante sobre la superficie de TiO₂. En concreto, las moléculas basadas en la cumarina que poseen tres unidades de metino, como NKX-2586 (figura 5.1.c), son muy propensas a sufrir dicho fenómeno. Esta agregación puede ser ventajosa para la captación de energía, ya que produce un ensanchamiento del espectro de absorción UV-V, sin embargo hace que la inyección electrónica no sea eficiente, debido a que se producen transferencias de energía intermoleculares entre las moléculas de sensibilizador, disminuyendo notablemente el rendimiento de la celda (tabla 5.1). Una forma de evitar este tipo de agregación es utilizar coadsorbatos, como por ejemplo el ácido desoxicólico (DCA).¹² Esto favorece la inyección electrónica pero sigue limitando el rendimiento de la celda, al hacer que disminuya la cantidad de colorante adsorbido. Para prevenir este problema se ha sintetizado recientemente el colorante NKX-2753 (figura 5.1.d), con un anillo unido a la cadena de unidades metino que evita la agregación.¹³ En celdas que utilizan NKX-2753 como sensibilizador se han alcanzado rendimientos del 6.7%, sin necesidad de que haya otras especies coadsorbidas (tabla 5.1).

colorante	η (%)
C343	0.9
NKX-2311	5.2
NKX-2586	3.5
NKX-2753	6.7
NKX-2593	7.2

Tabla 5.1. Eficiencia obtenida en celdas solares sensibilizadas con colorantes basados en la cumarina.

A pesar de que el estudio de esta prometedora familia de colorantes ha dado lugar a numerosas publicaciones en la última década, existen pocos estudios teóricos al respecto. La mayoría de ellos están limitados al estudio de las propiedades electrónicas de los colorantes en su estado fundamental. En un trabajo reciente se ha empleado TD-DFT/B3LYP para el estudio del espectro electrónico de absorción de colorantes basados en la molécula de cumarina.¹⁴ En él se obtienen energías de excitación que concuerdan bien con las experimentales para las moléculas más pequeñas, pero se obtienen energías de excitación algo menores para los colorantes de mayor tamaño, NKX-2586 y NKX-2677. La inclusión de los efectos de la solvatación de metanol mediante un modelo continuo de disolvente (PCM) induce un desplazamiento al rojo de la energía de excitación como consecuencia de una estabilización del LUMO. En trabajos posteriores se consiguen unas energías de excitación que concuerdan mejor con las experimentales empleando un funcional de correlación-intercambio corregido específicamente para la transferencia de carga intramolecular a largo alcance.^{15,16} Por último, se han empleado cálculos TD-DFT para intentar establecer una relación entre la estructura electrónica de los diferentes colorantes y su eficiencia como sensibilizadores.¹⁷ En este trabajo se utilizan como criterios para establecer un orden de eficiencia entre los distintos sensibilizadores tanto la posición de la primera banda del espectro como la posición del orbital HOMO. Es importante recalcar que todos los trabajos teóricos existentes se limitan al estudio de las propiedades electrónicas y ópticas de los colorantes aislados o en disolución. No existe ningún estudio acerca de la influencia que ejerce sobre el espectro el proceso de adsorción de los colorantes.

En este capítulo se han estudiado cinco colorantes basados en la molécula de cumarina: C343, NKX-2311, NKX-2586, NKX-2753 y NKX-2593. Sus estructuras están representadas en la figura 5.1. Se ha realizado el estudio de los colorantes aislados y de los mismos adsorbidos sobre un agregado con nueve unidades de TiO₂. En primer lugar se ha llevado a cabo la optimización de la geometría de los sistemas a nivel DFT y el estudio de su estructura electrónica. En segundo lugar se ha estudiado la respuesta óptica de las diferentes estructuras utilizando TD-DFT, empleando de manera complementaria TD-DFT en el dominio de frecuencias y TD-DFT en tiempo real.

Un segundo objetivo consiste en determinar la relación entre los resultados teóricos obtenidos en nuestros cálculos y la eficiencia de los distintos colorantes estudiados. En la última parte del capítulo se muestra como pueden emplearse los criterios establecidos como una ayuda para el diseño de nuevos colorantes, con mayor eficiencia que los existentes.

5.2 Detalles Computacionales

Al igual que en los dos capítulos precedentes, se han utilizado de manera complementaria dos implementaciones distintas de la TD-DFT. Por un lado se ha realizado el cálculo del espectro electrónico con TD-DFT en tiempo real implementado en el código SIESTA. Estos cálculos fueron realizados utilizando el funcional de correlación-intercambio PBE, con pseudopotenciales de tipo Troullier-Martins y una malla auxiliar equivalente a una energía de corte de ondas planas de 130 Ry. Se han utilizado los mismos conjuntos de bases DZP no estándares empleados para el estudio de los modelos de alizarina y catecol, que fueron descritos en detalle en el capítulo 3. Para los átomos de nitrógeno se utilizan 13 funciones de base: 2 para la capa 2s con radios de confinamiento 5.64 y 3.02 au, 2 para los orbitales 2p con radios 7.26 y 2.85 au y una función para los orbitales de polarización 3d con radio 3.66 au. Para el azufre se incluyen 13 funciones de base: 2 funciones radiales para la capa 3s con radios de corte 5.32 y 1.26 au, 2 para los orbitales 3p con radios 6.52 y 5.15 au y una función para la capa de polarización 3d con radio 4.45 au. Para el cálculo del espectro se ha aplicado un campo eléctrico de 0.1 V/Å para $t=0$ y se han dejado evolucionar los sistemas durante 36 fs, con pasos de 0.0015 fs.

Por otro lado se ha utilizado el código Gaussian03 para calcular el espectro electrónico de los diferentes modelos, empleando TD-DFT en el dominio de frecuencias. Para la estimación de la energía de correlación-intercambio se ha empleado el funcional GGA PBE, utilizándose bases 6-31G** para todas las especies. En algunos casos concretos se ha realizado una estimación del efecto del disolvente en el espectro empleando un modelo continuo de disolvente.

Antes de realizar el cálculo TD-DFT se ha realizado una relajación de las posiciones atómicas para todos los modelos, empleando DFT y los mismos detalles computacionales que para el cálculo del espectro.

5.3 Modelos

Como se ha indicado, se han considerado cinco cumarinas; la C343 y cuatro derivadas de ésta: NKX-2311, NKX-2586, NKX-2753 y NKX-2593. Para el colorante C343 sólo existe una configuración posible, mientras que para los demás colorantes existen dos isómeros conformacionales estables. La configuración de los dobles enlaces que rodean al enlace sencillo existente entre el esqueleto de la cumarina y la cadena de unidades metino puede ser *s-cis* o *s-trans* (figura 5.2). Varios trabajos teóricos anteriores, en los que se ha estudiado la estabilidad relativa de los distintos isómeros de este tipo de colorantes a nivel DFT/B3LYP, establecen que para los colorantes en los que la cadena de metinos es corta, como NKX-2311, la forma *s-cis* está ligeramente estabilizada en relación a la *s-trans*. Esto ocurre debido a la repulsión estérica que se produce en el isómero *trans* entre el átomo de oxígeno del grupo carbonilo del esqueleto de cumarina y el átomo de nitrógeno del grupo ciano. Cuando las cadenas son más largas, como en NKX-2586, esta repulsión se hace menos importante, y el isómero *s-trans* de esta molécula es ligeramente más estable que el isómero *s-cis*. En todo caso las diferencias energéticas entre los dos isómeros son pequeñas, del orden de 0.03 eV.^{8,14,15}

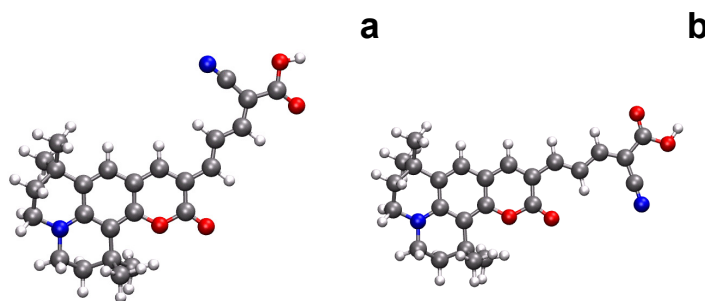


Figura 5.2. Isómeros *s-cis* (a) y *s-trans* (b) de la molécula NKX-2311.

Según nuestros cálculos el isómero *s-cis* está levemente favorecido para las moléculas NKX-2311 y NKX-2753, mientras que para los colorantes NKX-2586 y NKX-2593 la forma *s-trans* es ligeramente más estable (tabla 5.2). No obstante, las diferencias energéticas entre ambos isómeros son muy pequeñas, entre 0.02 eV y 0.03

eV. Estas diferencias están dentro del margen de error del método empleado, de modo que no podemos establecer a partir de estos resultados cuál es el isómero más estable.

Se ha simulado el espectro electrónico de absorción de los dos isómeros de los cuatro colorantes utilizando TD-DFT en tiempo real. Este cálculo pone de manifiesto que el uso de uno u otro isómero afecta sólo ligeramente al espectro (figura 5.3). La primera banda del espectro aparece siempre mínimamente desplazada hacia el rojo en el espectro del isómero s-cis. Sin embargo, las diferencias en la posición del máximo de absorción entre los espectros de los dos isómeros son menores de 0.08 eV.

	Isómero s-cis (eV)	Isómero s-trans (eV)
NKX-2311	0.00	0.02
NKX-2586	0.02	0.00
NKX-2753	0.00	0.03
NKX-2593	0.03	0.00

Tabla 5.2. Energía relativa de los isómeros s-cis y s-trans de las distintas moléculas basadas en cumarina. Al isómero más estable en cada caso se le ha asignado la energía de 0 eV.

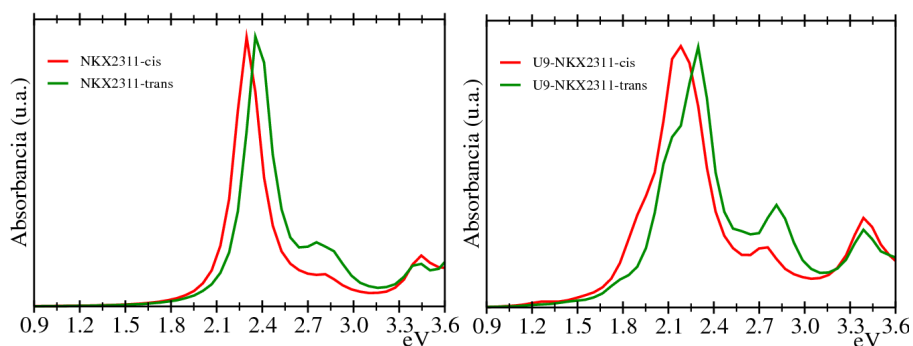


Figura 5.3. Espectro electrónico de adsorción calculado mediante TD-DFT en tiempo real para los dos isómeros conformacionales del colorante NKX-2311 aislado (izquierda) y adsorbido sobre el agregado (TiO₂)_n en la posición bc2 (derecha).

Una vez realizado el estudio de los colorantes aislados se han adsorbido sobre un agregado de óxido de titanio de mediano tamaño. Para ello se ha escogido el agregado con 9 unidades de TiO_2 , ya que en el capítulo 3 se comprobó que este tamaño es suficiente para simular de forma semicuantitativa las principales características de la estructura electrónica de este tipo de sistemas. Todos los colorantes se unen a la superficie del agregado de semiconductor a través del grupo aceptor de electrones, esto es, el grupo carboxilo, siendo posibles diferentes modos de adsorción. En primer lugar, tal como ocurre con la molécula de catecol, la adsorción puede ser en forma molecular o disociada. El espectro de infrarrojos de estos sistemas revela la presencia de ión carboxilato, lo que indica que el grupo ácido se disocia sobre la superficie de TiO_2 .¹³ El ion carboxilato puede coordinarse con un metal de tres formas distintas: formando un puente monodentado, formando un puente bidentado con dos átomos de Ti (bb) y formando un puente de tipo quelato (bc). En el modelo puente bidentado cada oxígeno del colorante se une a un átomo de Ti distinto, mientras que en el modelo quelato los dos oxígenos se enlazan con el mismo átomo de Ti del agregado.

Todos los trabajos anteriores coinciden en que la adsorción en forma monodentada no está favorecida en este tipo de compuestos. Sin embargo, existe cierta controversia acerca de si la adsorción de cumarinas sobre TiO_2 se produce a través de un puente bidentado (bb) o a través de un puente de tipo quelato (bc), aunque la configuración puente quelato parece ser la más favorecida. En este trabajo se han estudiado estos dos modos de adsorción de los colorantes sobre el agregado con 9 unidades de TiO_2 . A su vez, para mantener la electroneutralidad del sistema, el átomo de hidrógeno disociado se ha adsorbido sobre tres átomos de oxígeno diferentes en todos los casos. Se han numerado los átomos del 1 al 3 siendo el primero el más cercano a la molécula y el tercero el más alejado de la misma. De este modo cada molécula de colorante genera 6 modelos diferentes, a los que hemos llamado bb1, bb2, bb3, bc1, bc2 y bc3. Las dos primeras letras hacen referencia al modo de adsorción de la molécula (bb o bc) mientras que el número final indica la posición en la que se ha adsorbido el hidrógeno disociado (figura 5.4). El estudio completo de los 6 modelos de adsorción se ha realizado para el colorante C343 y para los 2 isómeros conformacionales de NKX-2311 (s-cis y s-trans). La energía de adsorción se calcula como la diferencia entre la energía del sensibilizador adsorbido y la de los fragmentos por separado.

Todas las energías de adsorción son negativas, es decir, la adsorción está favorecida en todos los casos y se utilizarán los valores absolutos de esta energía (tabla 5.3).

La forma de adsorción más estable sobre nuestro agregado (TiO_2) es, en general, la forma quelato, con los 2 oxígenos del grupo carboxilato unidos al mismo átomo de Ti del agregado. Para la molécula C343 la forma bc2 está claramente favorecida. La diferencia en la energía de adsorción de esta forma y la forma puente bidentado más estable (bb1) es de 0.46 eV. Sin embargo, para el colorante NKX-2311 las formas bc2 y bb1 tienen energías similares, con diferencias menores a 0.15 eV, lo que sugiere que ambas formas podrían coexistir en los sistemas reales.

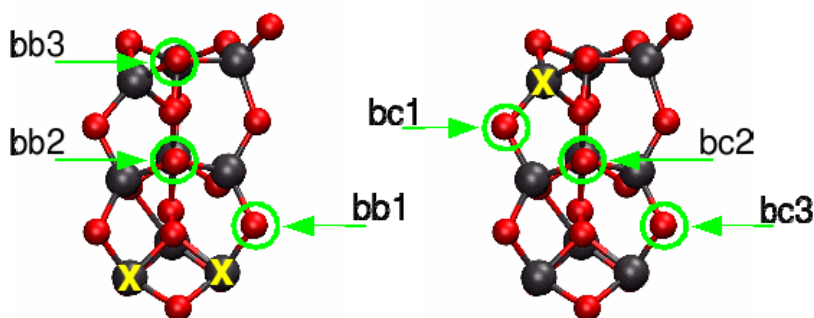


Figura 5.4. Distintas posiciones de adsorción estudiadas. Las cruces amarillas señalan los átomos de Ti a los que se une el colorante, dos átomos en los modelos bb (izquierda) y uno solo en los modelos bc (derecha). Los círculos verdes señalan las distintas posiciones sobre las que se ha estudiado la adsorción de hidrógeno.

	C343	NKX-2311 cis	NKX-2311 trans
bb1	1.17	1.48	1.47
bb2	0.74	1.04	1.00
bb3	1.04	1.43	1.39
bc1	1.06	1.35	1.36
bc2	1.63	1.77	1.42
bc3	0.62	0.80	0.80

Tabla 5.3. Energías de adsorción (eV) para los diferentes modos de adsorción de las moléculas C343 y NKX-2311.

Si en los sistemas reales coexisten varios modos de adsorción, todos ellos tendrán contribución en el espectro electrónico de absorción registrado. Se han calculado los espectros para los seis modos de adsorción de las tres moléculas. En primer lugar se ha comprobado que, al igual que pasaba en el caso de las moléculas aisladas, el uso de uno u otro isómero conformacional (s-cis o s-trans) no tiene una influencia importante en el espectro. Por ejemplo, para NKX-2311 adsorbido en la posición bc2 (figura 5.4) la diferencia en la posición del primer pico de los dos isómeros es 0.1 eV, apareciendo el pico de la forma s-cis desplazado hacia el rojo. Además, se ha comprobado que el modo de adsorción no afecta tampoco mucho a la posición de la banda más intensa del espectro, siendo las diferencias en los espectros de los modelos bb1 y bc2 menores de 0.07 eV (figura 5.5). Es interesante hacer notar que la posición sobre la que se adsorbe el H puede hacer variar la energía total de la molécula (y la energía de adsorción) hasta 1 eV, pero la influencia sobre el espectro es mucho menor, con desplazamientos del máximo de absorción de menos de 0.04 eV.

Aunque el máximo de absorción no se ve afectado por el tipo de adsorción, sí aparecen diferencias en la parte de baja energía de los distintos espectros. El modo de adsorción bb1 da lugar a una banda relativamente intensa a baja energía que no aparece cuando la molécula se adsorbe en ninguna otra posición (figura 5.5). Un análisis de esta banda realizado mediante TD-DFT en el dominio de frecuencias pone de manifiesto que es debida, en gran medida, a una excitación HOMO-LUMO. Comparando los orbitales frontera de los diferentes modelos de adsorción se pueden apreciar diferencias importantes. En el modo de adsorción bb1 el LUMO es un orbital deslocalizado por todo el sistema, con una contribución significativa de la molécula. Esto no ocurre en los modelos bc, en los que el LUMO está localizado en la parte del agregado más alejada a la molécula, sin ninguna contribución de la misma. En los espectros experimentales no hay evidencias de una banda a baja energía lo cual es una prueba indirecta que nos permite descartar que se produzca este tipo de adsorción, al menos mayoritariamente.

Tras estudiar la estabilidad relativa de los distintos isómeros y de las distintas formas de adsorción y comprobar la poca influencia que ejercen las distintas configuraciones sobre el espectro, se ha elegido el modelo de adsorción bc2 y los isómeros conformacionales s-cis como modelo de referencia para el estudio en

profundidad del espectro electrónico, de modo que todos los datos expuestos en la sección de resultados estarán referidos a dicho modelo de adsorción, que es el más estable en nuestros cálculos. Sin embargo, debemos puntualizar que no hemos considerado otras contribuciones que podrían ser importantes como, por ejemplo, los efectos del disolvente.

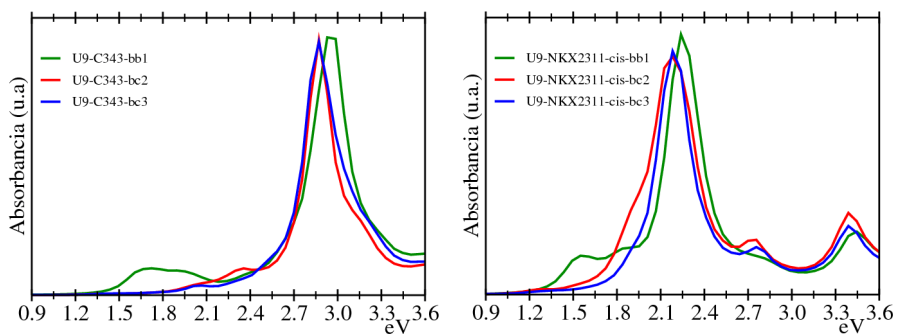


Figura 5.5. Espectro electrónico de adsorción calculado mediante TD-DFT en tiempo real para los colorantes C343 (izquierda) y NKX2311-cis (derecha) adsorbidos sobre $(\text{TiO}_2)_9$ en los sitios de adsorción más estables: bb1, bc2 y bc3.

5.4 Resultados y discusión

5.4.1 Moléculas aisladas

Comenzamos la sección de resultados con el estudio de las propiedades ópticas de los colorantes aislados. En la figura 5.6 se ha representado el espectro electrónico de absorción de los cinco colorantes en el vacío calculado mediante TD-DFT en tiempo real. Todos los espectros muestran un perfil similar: un pico principal bien resuelto y otro de pequeña intensidad a energía algo mayor. En la molécula de C343 el pico aparece a 2.96 eV, en excelente concordancia con el valor experimental, que es 2.81 eV. En los demás colorantes el pico principal aparece bastante desplazado al rojo con respecto al espectro de C343. El pico principal se desplaza hacia el rojo según la secuencia C343 (2.96 eV), NKX-2311 (2.30 eV), NKX-2586 (2.10 eV), NKX-2753 (2.07) y NKX-2593 (1.96 eV). Cabe destacar que los espectros de NKX-2586 y NKX-2753 son prácticamente idénticos. La concordancia entre los valores calculados y los experimentales es aceptable y es mejor para las moléculas más pequeñas (tabla 5.4). Como se mencionó en la introducción, para obtener resultados más cercanos a los obtenidos en los experimentos es necesario o bien emplear funcionales que presenten correcciones de largo alcance o bien usar métodos que incluyan la correlación electrónica, como los métodos *coupled cluster*, lo que es mucho más costoso desde el punto de vista computacional. Por lo tanto, nuestras conclusiones pueden catalogarse como semicuantitativas y reproducen mejor las tendencias que los valores absolutos en la posición de los picos de absorción.

Otro factor que hay que tener en cuenta es que los resultados experimentales corresponden al espectro de los colorantes en disolución, y que en los cálculos no se tiene en cuenta el efecto del disolvente. Se puede hacer una estimación del efecto del disolvente sobre la posición de los picos usando un modelo continuo para éste. El resultado es que, al introducir el efecto de la solvatación de metanol, la posición de los picos sufre un desplazamiento de unos 0.2 eV hacia el rojo.

Colorante	Energía primera excitación (eV)	Energía exp. 1 ^a excitación (eV)
C343	2.96	2.81 (metanol)
NKX-2311	2.30	2.46 (metanol)
NKX-2586	2.10	2.45 (metanol) 2.44 (etanol)
NKX-2753	2.07	2.52 (etanol)
NKX-2593	1.96	2.43 (etanol)

Tabla 5.4. Energía de la primera banda del espectro para los distintos colorantes en fase gas calculada mediante TD-DFT convencional y comparación con el valor experimental.

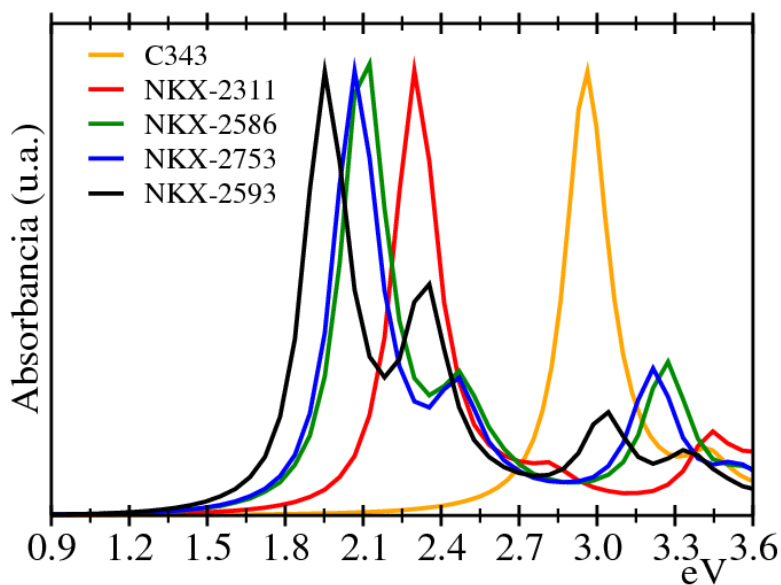


Figura 5.6. Espectro electrónico de absorción calculado mediante TD-DFT en tiempo real para los colorantes en fase gas. La absorbancia está escalada al pico más intenso.

Con el objetivo de obtener la composición de las excitaciones, hemos realizado el cálculo del espectro electrónico de las cinco moléculas empleando TD-DFT en el dominio de la frecuencia. Los resultados se muestran en la tabla 5.5. En todos los casos la primera transición corresponde a una excitación fundamentalmente HOMO-LUMO. La energía y la topología de estos orbitales se representan en las figuras 5.7 y 5.8. Tanto el orbital HOMO como el LUMO son orbitales de tipo π deslocalizados por toda la molécula. En el HOMO puede observarse una mayor contribución del esqueleto de cumarina, que actúa como grupo donador de electrones. En el LUMO tienen mayor contribución el grupo carboxilo (en el C343) o el ácido cianoacrílico (que actúa como grupo aceptor de electrones) y la cadena de unidades metino y tiofeno. Además, en la primera banda del espectro tienen contribución otras excitaciones, que implican a los orbitales más cercanos en energía a los orbitales frontera: HOMO-2, HOMO-1, LUMO+1 y LUMO+2. La segunda excitación (no incluida en la tabla) también implica a estos mismos orbitales cercanos al HOMO y al LUMO.

Colorante	Energía de la excitación (eV).	Fuerza del oscilador	Función de onda
C343	3.01	0.3616	H \rightarrow L (0.59), H-2 \rightarrow L+1 (-0.14), H-2 \rightarrow L (-0.12)
NKX-2311	2.35	1.0538	H \rightarrow L (0.56), H-1 \rightarrow L (0.14)
NKX-2586	2.15	1.2318	H \rightarrow L (0.53), H-1 \rightarrow L (0.24), H \rightarrow L+1 (-0.14)
NKX-2753	2.11	1.0679	H \rightarrow L (0.54), H-1 \rightarrow L (0.24), H \rightarrow L+1 (-0.14)
NKX-2593	1.97	0.9762	H \rightarrow L (0.53), H-1 \rightarrow L (0.25), H \rightarrow L+1 (-0.20)

Tabla 5.5. Excitaciones que contribuyen a la primera banda del espectro de los distintos colorantes en fase gas calculadas mediante TD-DFT convencional.

La optimización de geometría de las moléculas en su estado fundamental conduce a una estructura en la que el ácido cianoacrílico se sitúa en el mismo plano que la cadena de metinos y la molécula de tiofeno (en el caso de NKX-2593). Esto indica una fuerte conjugación alrededor de los orbitales π de valencia de los dobles enlaces de carbono. A medida que se alarga la cadena de dobles enlaces conjugados el sistema

π se extiende lo cual produce una desestabilización del HOMO (figura 5.7). Como consecuencia de esto disminuye la diferencia de energía HOMO-LUMO y se produce un desplazamiento al rojo de la primera banda del espectro de absorción. La extensión del sistema π sigue la secuencia C343, NKX-2311, NKX-2586 y NKX-2593. Las moléculas NKX-2586 y NKX-2753 presentan la misma longitud en la cadena de dobles enlaces conjugados y sus orbitales HOMO y LUMO son prácticamente idénticos, con una diferencia de energía entre ellos muy similar. Por este motivo sus espectros electrónicos de absorción son tan parecidos. Por otro lado, al pasar de C343 a NKX-2311 el desplazamiento batocrómico que se produce en el espectro es mucho más importante que cuando seguimos avanzando en la serie de colorantes. En este caso, además del efecto del aumento de la conjugación, se pone de manifiesto el efecto de la introducción de un grupo ciano en la molécula. Este grupo tiene una fuerte tendencia a aceptar electrones y debido a ello desplaza positivamente el potencial de reducción de la molécula, lo que se traduce en una importante estabilización del LUMO (fig. 5.7).

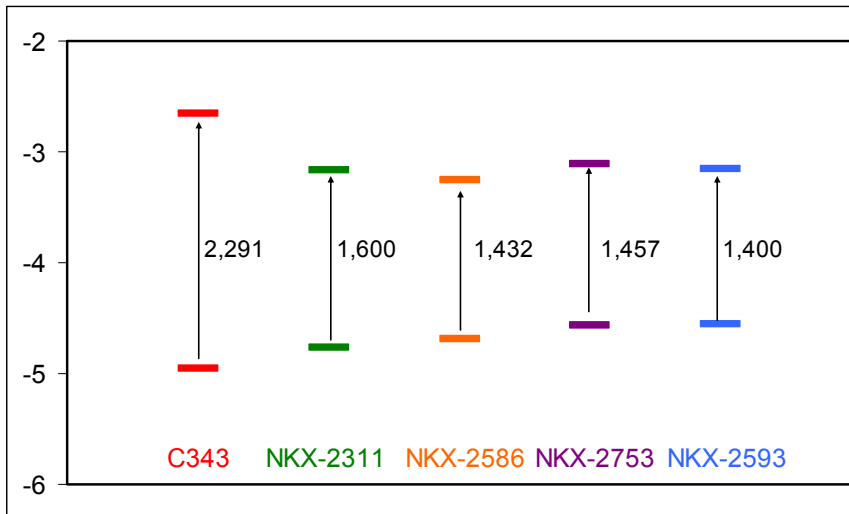


Figura 5.7. Energías de los orbitales HOMO y LUMO de los colorantes aislados.

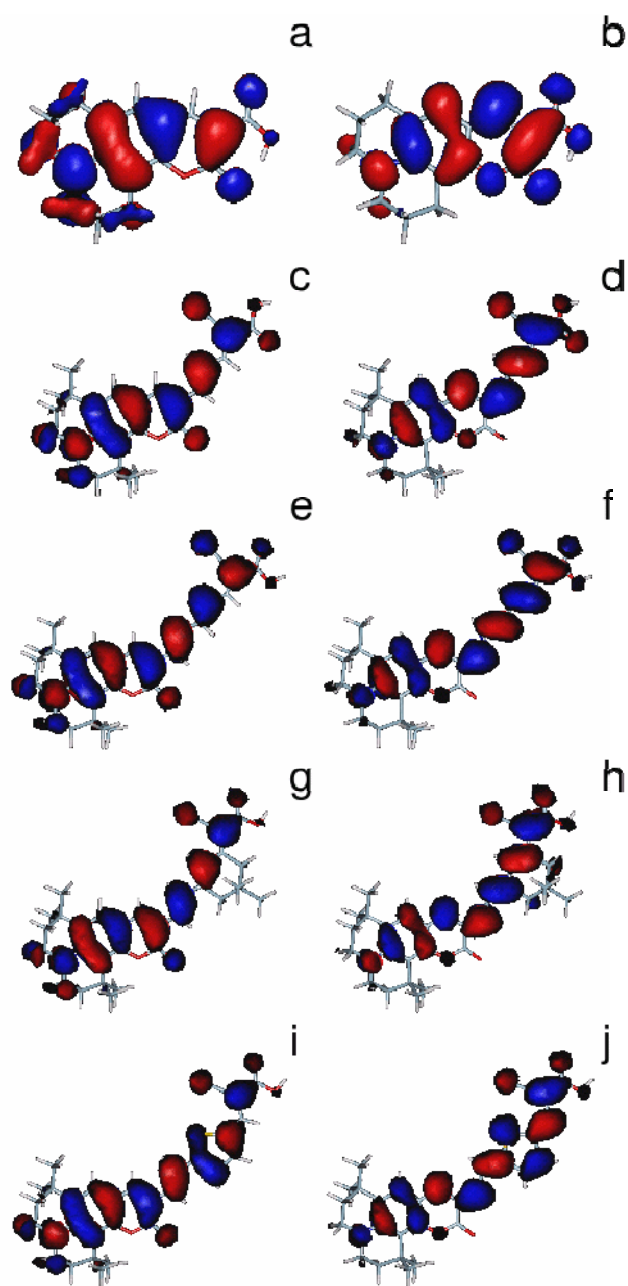


Figura 5.8. Topología de los orbitales con mayor contribución en la primera banda del espectro de las moléculas en fase gas. De arriba hacia abajo: C343, HOMO (a) y LUMO (b), NKX-2311, HOMO (c) y LUMO (d), NKX-2586, HOMO (e) y LUMO (f), NKX-2753, HOMO (g) y LUMO (h) y NKX-2593, HOMO (i) y LUMO (j).

La posición de la primera banda del espectro (relacionada con la diferencia HOMO-LUMO) es el primer parámetro que puede relacionarse con la eficiencia de los colorantes debido a que el desplazamiento de la absorción hacia energías menores facilita el proceso de captación de la luz solar. Según esto, podríamos predecir el siguiente orden de eficiencia: C343 < NKX-2311 < NKX-2586 < NKX-2753 < NKX-2593. Este orden es correcto, según los datos experimentales, excepto para el colorante NKX-2586, por motivos que se expondrán en el siguiente apartado.

A la hora de encontrar criterios teóricos para predecir la eficiencia de los colorantes, es interesante recordar cuál es el esquema de funcionamiento de este tipo de celdas. Tal y como se representa en la figura 5.9, el funcionamiento de una celda solar sensibilizada está basado en una serie de procesos que implican básicamente cuatro niveles de energía. Los dos primeros son las energías de los estados fundamental y excitado de la molécula. Además hay tener en cuenta que la transferencia se produce hacia la banda de conducción del semiconductor y que la regeneración del colorante oxidado se produce por una transferencia desde los niveles energéticos de un electrolito. Según el modelo de transferencia indirecta, en un primer momento se produce una excitación intramolecular, que será más eficaz si la diferencia de energía entre los niveles fundamental y excitado de la molécula es pequeña, ya que tendrá lugar en la zona del visible. Esto viene reflejado por el criterio de menor diferencia HOMO-LUMO, que se traduce en una posición del pico de absorción desplazada hacia el rojo. Un segundo parámetro que ha sido utilizado en trabajos teóricos anteriores para predecir la eficiencia de este tipo de colorantes es la energía del orbital HOMO.¹⁷ Según este criterio, cuanto más inestable sea el HOMO, más sencillo será excitar a las moléculas del colorante. Sin embargo, este razonamiento no es del todo correcto, ya que la eficiencia en términos energéticos dependerá de la diferencia entre las energías de los estados fundamental y excitado de la molécula.

Por otro lado, la velocidad de la transferencia electrónica de colorantes con estructuras similares depende principalmente de la diferencia entre la energía del estado excitado del colorante y la energía del límite inferior de la banda de conducción del semiconductor ya que la constante de velocidad de la inyección electrónica es proporcional al número de estados aceptores accesibles en la banda de conducción del semiconductor. Se considera que la densidad efectiva de estados en la

banda de conducción del TiO_2 aumenta exponencialmente con la energía.^{18,19} Un aumento de 0.3 eV en la energía del estado aceptor del colorante respecto al límite inferior de la banda de conducción hace que la velocidad de inyección electrónica se multiplique por diez, como consecuencia del aumento de la densidad de estados aceptores del semiconductor. Por tanto, esta diferencia de energía constituye la fuerza impulsora de la inyección electrónica, y cuanto mayor sea su valor mayor será la velocidad de la inyección y mayor será por tanto la eficiencia global de la celda solar. La energía del último orbital ocupado de la molécula excitada es difícil de calcular. Se suele tomar como el valor del LUMO de la molécula en el estado fundamental, aunque esto es sólo una aproximación. En la bibliografía, la energía de la banda de conducción del semiconductor suele tomarse a partir de medidas experimentales. Sin embargo, en este trabajo se ha optado por incluir el TiO_2 en los modelos. De este modo, en un mismo cálculo podemos obtener los niveles energéticos del colorante y del semiconductor y no será necesario recurrir a valores medidos experimentalmente.

Por último, debemos señalar que existen aspectos del funcionamiento de este tipo de celdas que no se consideran en nuestros cálculos y que pueden repercutir en la eficiencia. Por ejemplo, no consideramos el electrolito regenerador, ni tampoco posibles interacciones entre moléculas adsorbidas que pudieran conllevar fenómenos de agregación, ni la influencia de la nanoestructura del semiconductor en el proceso de adsorción y en el contacto entre las moléculas de colorante y el electrolito, etc. Todos estos aspectos están siendo activamente investigados pero van más allá de los objetivos de esta memoria.

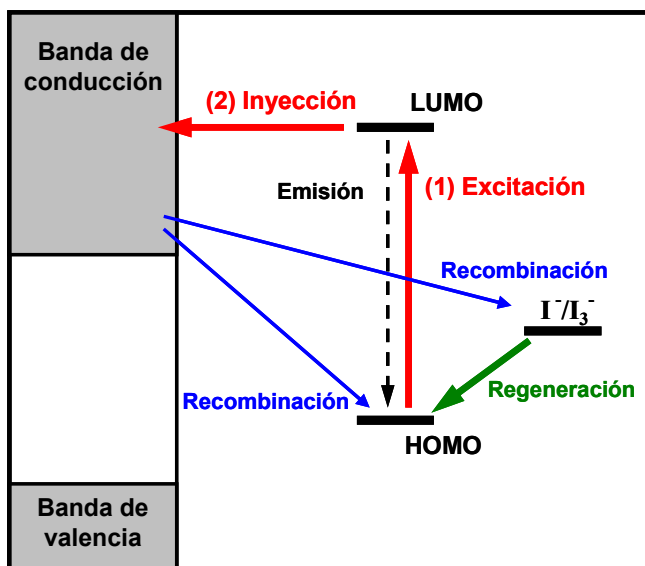


Figura 5.9. Esquema simplificado de los principales procesos energéticos implicados en el funcionamiento de una celda solar sensibilizada.

5.4.2 Moléculas adsorbidas

En el apartado anterior hemos tratado de relacionar resultados teóricos con la eficiencia de diversos colorantes basados en la cumarina. Sin embargo, como ya se ha comentado, este análisis sería más riguroso si se empleara un modelo más realista, en el cual las moléculas estuvieran adsorbidas sobre el semiconductor. Ningún trabajo teórico previo ha considerado este tipo de sistemas.

Tal como se mencionó anteriormente, en este trabajo se ha representado el semiconductor nanocrystalino mediante un agregado ya utilizado en el capítulo de la alizarina, de fórmula $(\text{TiO}_2)_9$, al cual las moléculas se unen a través del grupo carboxilato. Los dos oxígenos que contiene este grupo se unen mediante un enlace covalente al mismo átomo de titanio, formando un puente bidentado de tipo quelato. Las distancias Ti-O varían entre 2.1 y 2.2 Å en los diferentes modelos. El átomo de hidrógeno disociado se adsorbe sobre un oxígeno del centro del agregado y forma un puente de hidrógeno con otro átomo de oxígeno vecino (figura 5.10).

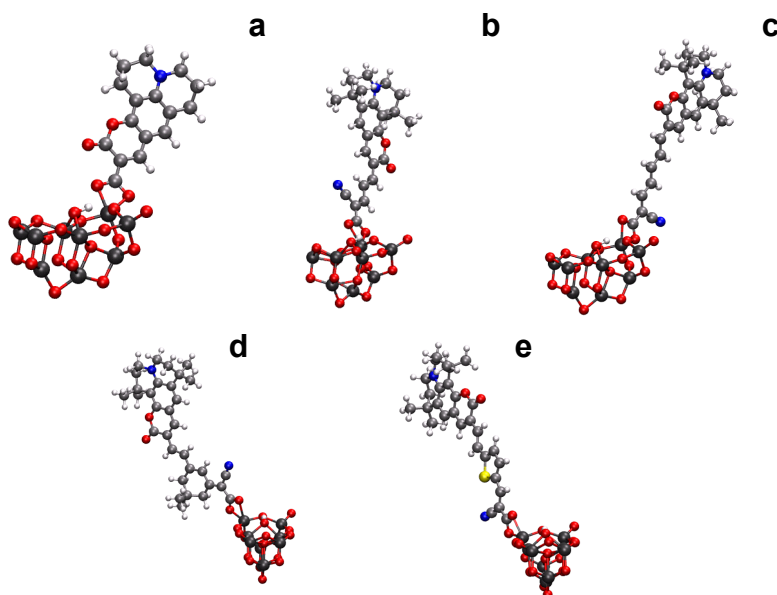


Figura 5.10. Estructura de los diferentes colorantes adsorbidos sobre el agregado con 9 unidades de TiO_2 : C343 (a), NKX-2311 (b), NKX-2586 (c), NKX-2753 (d) y NKX-2593 (e).

El efecto más importante que se observa en el espectro de estos colorantes como consecuencia del proceso de adsorción es que se produce un ensanchamiento de la banda principal, mientras que la posición del máximo de la banda se mantiene casi inalterada (figura 5.11). El ensanchamiento se produce por ambos extremos del pico principal. Por la parte de bajas energías se produce una disminución en el umbral de absorción y la absorción se extiende en la zona del visible. Por encima de la banda principal puede observarse un aumento de intensidad relativa del pico que ya aparecía en el espectro de las moléculas aisladas.

Este ensanchamiento que se produce en los espectros calculados tras la adsorción, puede observarse también en los espectros registrados experimentalmente. Sin embargo, los espectros experimentales muestran un ligero desplazamiento al azul del máximo de la banda principal tras la adsorción que los cálculos no reproducen. El desplazamiento experimental es de aproximadamente 0.1 eV para C343, NKX-2311 y NKX-2593, de 0.15 eV para NKX-2586 y de 0.03 eV para NKX-2753. Se ha propuesto que este desplazamiento se debe a la agregación entre las moléculas de colorante sobre la superficie del semiconductor.²⁰ Más concretamente se producen agregados de tipo H, en los que los dipolos eléctricos de las distintas moléculas se alinean paralelamente. Este fenómeno puede ser ventajoso para la captación de energía, ya que produce un ensanchamiento del espectro de absorción UV-Vis mientras que el desplazamiento de la absorción al azul es pequeño. Sin embargo la agregación conlleva transferencias de energía intermoleculares entre las moléculas de sensibilizador que hacen que la eficiencia global de la celda disminuya notablemente. En concreto, los colorantes que poseen tres unidades de metino, como NKX-2586, son muy propensos a sufrir agregación. Es evidente que nuestros modelos no pueden reproducir el efecto de la formación de agregados, puesto que no se ha contemplado la adsorción de más de una molécula.

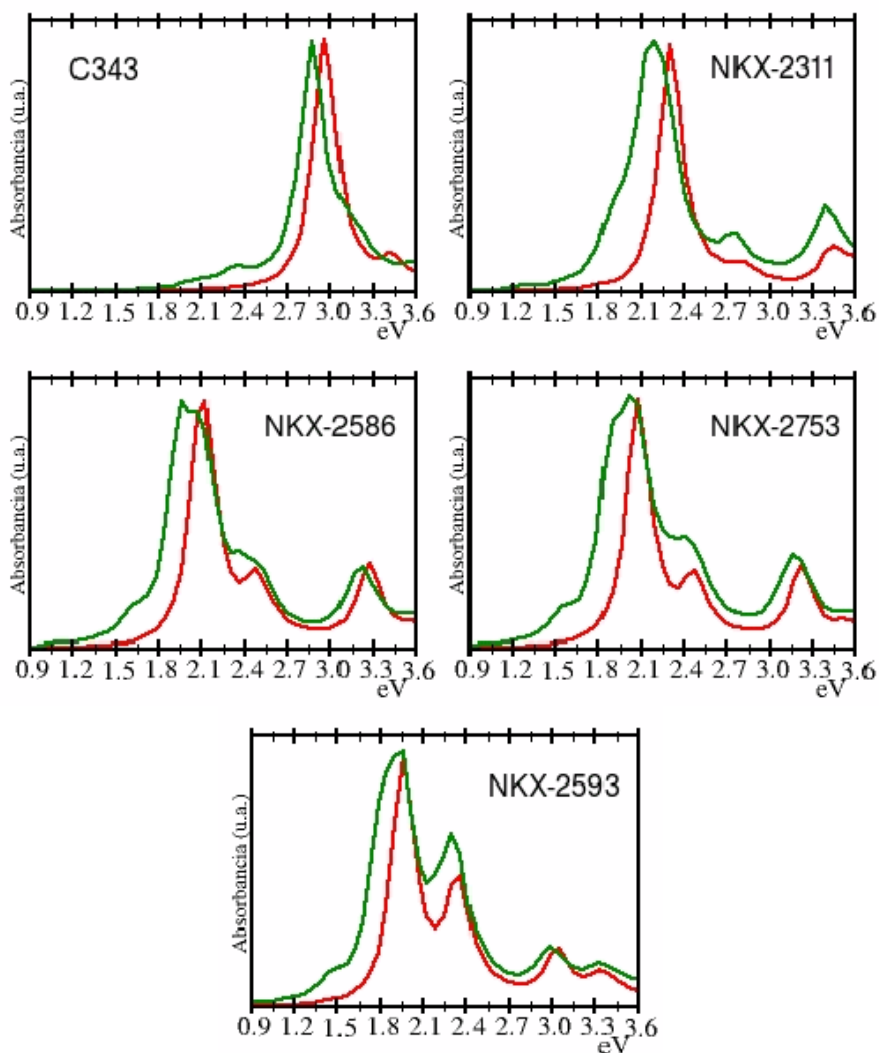


Figura 5.11. Espectro electrónico de absorción calculado mediante TD-DFT en tiempo real para los diferentes colorantes aislados (línea roja) y adsorbidos sobre el agregado con nueve unidades de TiO₂ (línea verde).

En la figura 5.12 se muestran los espectros electrónicos de absorción calculados mediante TD-DFT de los cinco colorantes adsorbidos. Tal como pasaba en el caso de las moléculas en el vacío, el pico principal del colorante C343 aparece en el espectro a una energía bastante mayor que en los demás sensibilizadores. Para el resto de las

moléculas las diferencias en la posición del pico principal no son muy acusadas, produciéndose un pequeño desplazamiento al rojo según avanzamos en la serie NKX-2311, NKX-2586, NKX-2753 y NKX-2593. Los espectros de NKX-2586 y NKX-2753 vuelven a ser muy similares. El colorante NKX-2593 es el que presenta la banda principal a menor energía y además es la banda más ancha y con más absorción en la zona del visible.

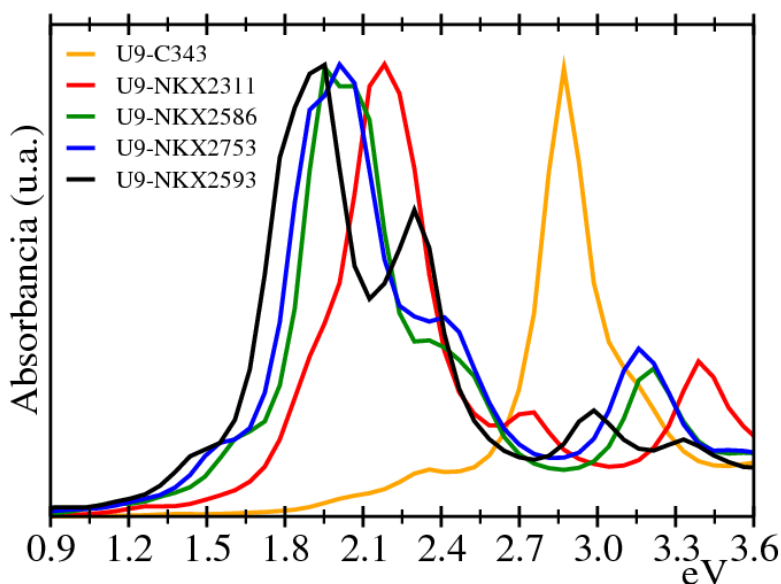


Figura 5.12. Espectro electrónico de absorción calculado mediante TD-DFT en tiempo real para los colorantes adsorbidos sobre el agregado (TiO_2)_n. La absorbancia está escalada al pico más intenso.

Antes de pasar al análisis detallado de las bandas de los espectros y a la asignación de las distintas excitaciones es interesante estudiar el esquema de niveles de energía y la topología de los orbitales de los sistemas adsorbidos y cómo los orbitales de los componentes separados se combinan para producir éstos. Para ello, hemos analizado los últimos orbitales ocupados y los primeros virtuales en los diferentes modelos. Los orbitales HOMO y LUMO de los distintos colorantes aislados fueron descritos en la sección anterior (figura 5.8). Un análisis de los orbitales del agregado aislado nos permite clasificarlos en cuatro tipos distintos. Los orbitales ocupados más internos (HOMO-6, HOMO-5, HOMO-4 y HOMO-3) son orbitales deslocalizados por todo el

agregado. Los últimos orbitales ocupados (HOMO-2, HOMO-1 y HOMO) son orbitales que están localizados en la mitad del agregado más cercana al extremo al cual se adsorberá posteriormente la molécula. Los orbitales virtuales de menor energía (LUMO, LUMO+1, LUMO+2 y LUMO+3) son orbitales localizados en la mitad del agregado más lejana al extremo al cual se adsorberá el colorante. Por último, los siguientes orbitales desocupados (desde el LUMO+4 hasta el LUMO+10) vuelven a ser orbitales deslocalizados por todo el agregado. En la figura 5.13 se muestra un orbital de cada uno de los cuatro grupos descritos.

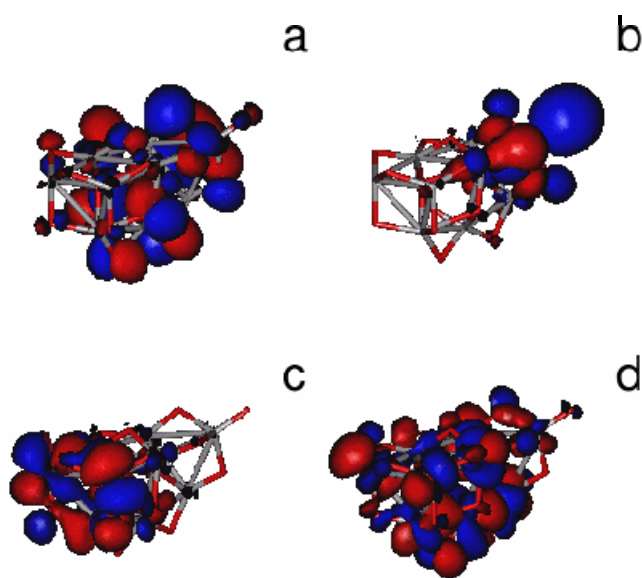


Figura 5.13. Topología de algunos orbitales del agregado $(\text{TiO}_2)_9$ aislado: HOMO-5 (a), HOMO (b), LUMO (c) y LUMO+8 (d).

Cuando se analizan los orbitales de los sistemas adsorbidos se encuentra que éstos siguen un mismo patrón en todos los colorantes excepto para el caso de C343. La característica que más llama la atención, y que marca una diferencia entre esta familia de colorantes y los colorantes estudiados en los capítulos anteriores, es que existe muy poca hibridación entre los orbitales de la molécula y del agregado. La gran mayoría de los orbitales están centrados completamente o bien en la molécula o bien

en el agregado. Los últimos orbitales ocupados del sistema adsorbido (aproximadamente hasta el HOMO-3) corresponden a los últimos orbitales ocupados del colorante aislado. En concreto, el HOMO del sistema adsorbido es muy similar al de la molécula aislada y no presenta ninguna contribución del agregado. Por debajo de estos niveles, los orbitales del sistema completo corresponden a los últimos orbitales ocupados del agregado aislado, esto es, orbitales localizados en la mitad del agregado más cercana al extremo al cual está adsorbida la molécula pero sin contribución de la misma. Estos orbitales tan internos no jugarán ningún papel en la región del espectro electrónico que nos interesa. Respecto a los orbitales virtuales, los primeros orbitales desocupados del sistema completo corresponden a los primeros orbitales virtuales del agregado aislado, que son orbitales localizados en la mitad del agregado más alejada del átomo de titanio al que está enlazada la molécula. El orbital correspondiente al LUMO de la molécula aislada lo encontramos como el LUMO+4 para NKX-2586 y como el LUMO+5 para el resto de los colorantes adsorbidos. A partir de ahora le daremos a este orbital el nombre de LUMO*. El orbital correspondiente al LUMO+1 de la molécula aislada aparece aproximadamente como el LUMO+20 del sistema completo. Este orbital tampoco estará implicado en las excitaciones en el rango de energía que estudiaremos del espectro. En las figuras 5.14, 5.15 y 5.16 se han representado algunos de estos orbitales para los colorantes que presentan una mayor eficiencia: NKX-2311, NKX-2753 y NKX-2593. La topología de los orbitales del colorante NKX-2586 es muy parecida.

En el caso del colorante C343 el esquema de orbitales es bastante distinto. En este caso sí se observa una hibridación importante entre los orbitales del agregado y los de la molécula y, de hecho, no se ve ningún orbital virtual que no tenga una contribución importante del agregado. El orbital LUMO* corresponde en este caso al orbital LUMO+18 o LUMO+20, pero no es un orbital localizado en la molécula, sino que está deslocalizado por todo el sistema, con contribución tanto de la molécula como del agregado. Esta diferencia cualitativa entre la molécula C343 y el resto se debe a que el LUMO de la molécula aislada aparece en este caso a una energía sustancialmente mayor (fig. 5.7), donde la densidad de estados del semiconductor es mayor, de modo que también lo es la hibridación con éstos. El caso del colorante C343 es muy parecido al de la alizarina.

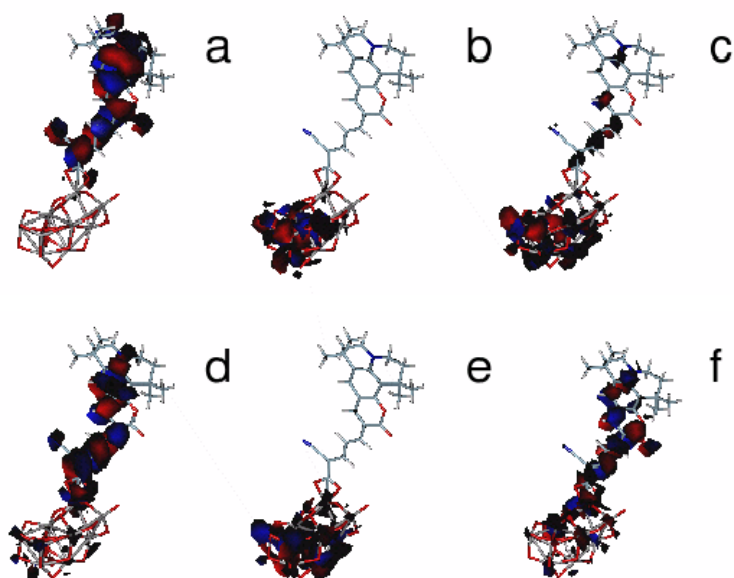


Figura 5.14. Topología de algunos orbitales del modelo U9-NKX2311: HOMO (a), LUMO (b), LUMO+4 (c), LUMO+5 o LUMO* (d), LUMO+7 (e) y LUMO+21 (f).

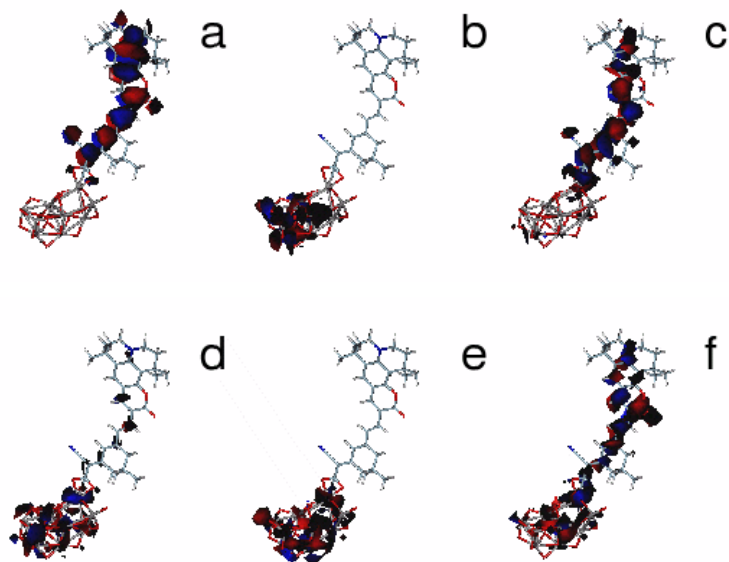


Figura 5.15. Topología de algunos orbitales del modelo U9-NKX2753: HOMO (a), LUMO (b), LUMO+5 o LUMO* (c), LUMO+8 (d), LUMO+10 (e) y LUMO+20 (f).

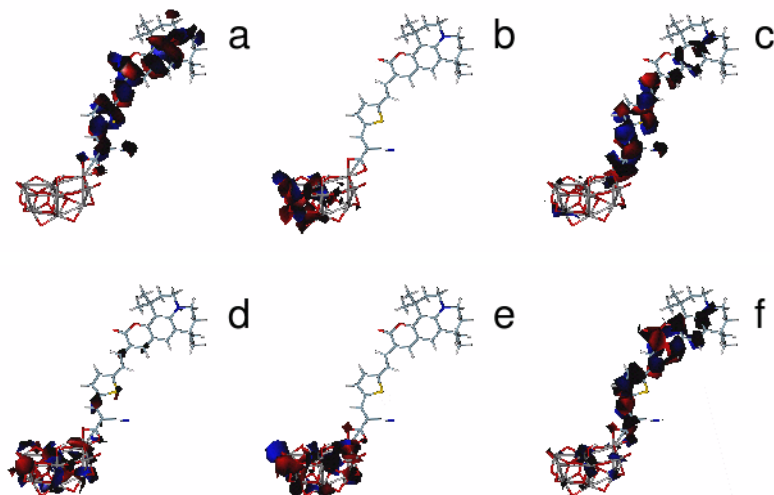


Figura 5.16. Topología de algunos orbitales del modelo U9-NKX2593: HOMO (a), LUMO (b), LUMO+5 o LUMO* (c), LUMO+8 (d), LUMO+17 (e) y LUMO+20 (f).

Para visualizar mejor la explicación anterior sobre las correspondencias entre los orbitales de los distintos modelos, en las figuras 5.17, 5.18 y 5.19 se han representado las energías de los orbitales de los colorantes NKX-2311, NKX-2753 y NKX-2593. Las energías han sido desplazadas, haciendo coincidir el HOMO de la molécula aislada con el HOMO del sistema completo y el LUMO del agregado aislado con el LUMO del sistema completo. Las correspondencias entre orbitales se han marcado con una línea discontinua. En estas figuras puede apreciarse cómo el HOMO de la molécula libre se sitúa en el *band gap* del semiconductor. El LUMO de la molécula aislada y por tanto el LUMO* del sistema completo estarían por encima de los primeros orbitales del agregado, esto es, estarían ubicados en la banda de conducción del semiconductor. Esto coincide con el esquema de funcionamiento de la celda mostrado en la figura 5.9.

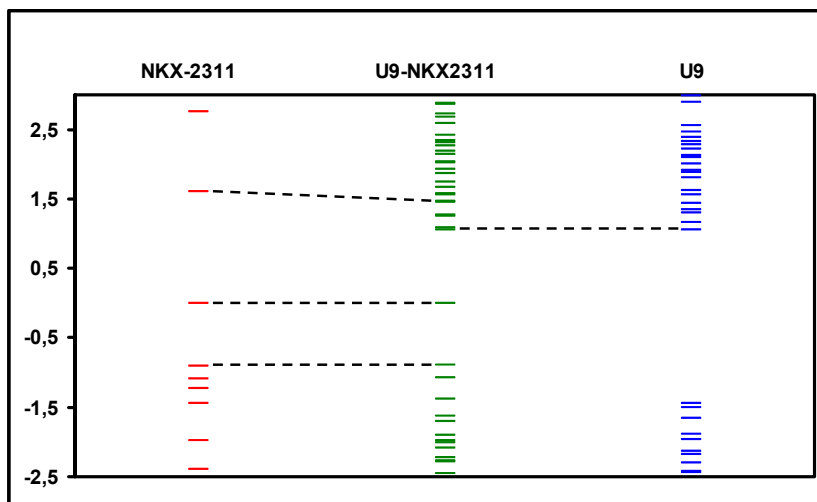


Figura 5.17. Esquema de los orbitales del colorante NKX-2311 aislado (izquierda), del agregado $(\text{TiO}_2)_9$ (derecha) y del sistema colorante-agregado (centro).

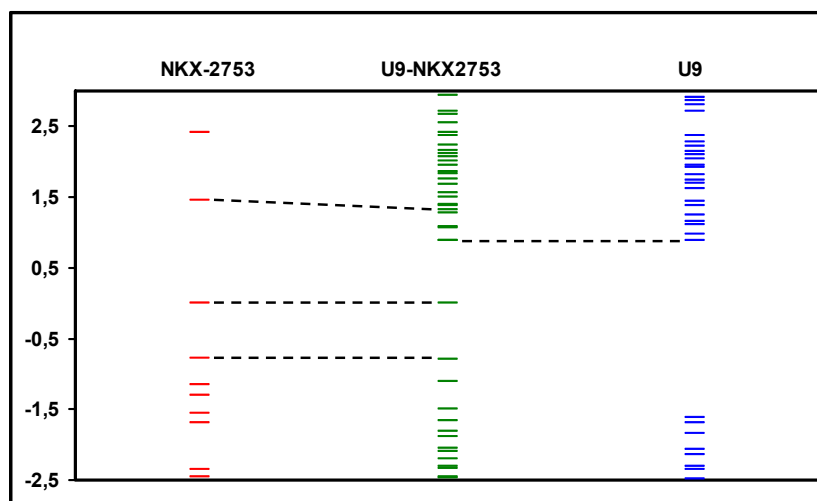


Figura 5.18. Esquema de los orbitales del colorante NKX-2753 aislado (izquierda), del agregado $(\text{TiO}_2)_9$ (derecha) y del sistema colorante-agregado (centro).

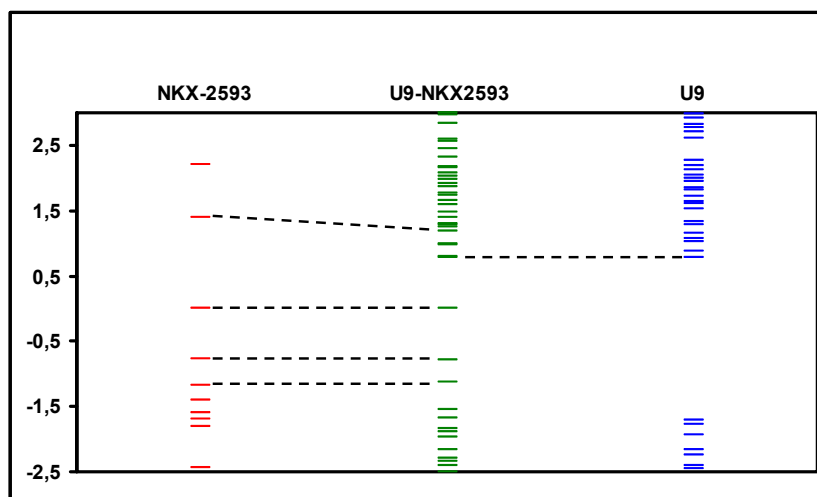


Figura 5.19. Esquema de los orbitales del colorante NKX-2593 aislado (izquierda), del agregado $(\text{TiO}_2)_9$ (derecha) y del sistema colorante-agregado (centro).

Al igual que hicimos con las moléculas aisladas, se ha realizado el cálculo con TD-DFT convencional para obtener la descomposición de las excitaciones. Del mismo modo que los orbitales de los diferentes colorantes son muy parecidos, los espectros y la asignación de las principales excitaciones también presentan características comunes. En las tablas 5.6, 5.7 y 5.8 se recoge la composición de las principales excitaciones en el espectro de los colorantes NKX-2311, NKX-2753 y NKX-2593 adsorbidos. Una inspección detallada permite observar gran similitud entre ellas.

En todos los espectros podemos distinguir una banda principal muy intensa y una banda de menor intensidad a cada lado de ésta. La primera banda está formada por excitaciones que van fundamentalmente desde el HOMO a orbitales centrados en el agregado. En algunos colorantes esta primera banda también tiene una pequeña contribución del orbital virtual LUMO*, pero en otros no aparece este orbital. Esta banda tiene carácter de transferencia de carga directa de la molécula al agregado, lo cual resulta interesante ya que el mecanismo de transferencia electrónica que se ha propuesto tradicionalmente es el del mecanismo indirecto, en el que primero se produce una excitación y luego la transferencia. De acuerdo con estos resultados, sería posible la coexistencia de los dos tipos de transferencia, lo que podría producir

un proceso de inyección con distintas escalas de tiempo, tal como ocurría en el caso de la alizarina.

La banda principal la componen excitaciones que van desde el HOMO a orbitales deslocalizados por todo el agregado, y también tiene contribución (aunque no es la más importante) el orbital virtual LUMO*. Para que una excitación tenga intensidad apreciable es necesario que esté implicado un orbital de destino con contribución molecular, ya que la intensidad de la excitación está relacionada con el solapamiento entre los estados inicial y final.

Por último, en la tercera banda las excitaciones con más contribución tienen como orbitales de partida el HOMO-1 y el HOMO-2, ambos corresponden a orbitales localizados en la molécula como se ha comentado previamente. Estas excitaciones se producen hasta orbitales deslocalizados por todo el agregado y al orbital LUMO*.

Energía de la excitación (eV). (n° de excitación)	Fuerza del oscilador	Función de onda
Primera banda		
1.66 (8)	0.0366	H→L+8 (0.66), H→L+5 (0.20)
1.75 (9)	0.0072	H→L+9 (0.70)
1.86 (10)	0.0130	H→L+10 (0.70)
Banda principal		
2.01 (14)	0.1062	H→L+12 (0.59), H→L+13 (-0.32), H→L+5 (-0.15)
2.02 (15)	0.1238	H→L+13 (0.56), H→L+12 (0.38) H→L+5 (0.15)
2.16 (20)	0.1738	H-1→L+3 (0.49), H→L+15 (-0.41), H→L+5 (-0.16) H→L+13 (0.12), H→L+14 (0.12)
2.16 (21)	0.1320	H-1→L+3 (0.51), H→L+15 (0.41), H→L+5 (0.14) H→L+13 (-0.11), H→L+14 (0.11)
2.23 (22)	0.4445	H→L+16 (0.41), H→L+15 (0.34), H→L+5 (-0.25), H→L+17 (0.20), H→L+13 (0.15) , H→L+8 (0.10)
2.27 (23)	0.1768	H→L+16 (-0.55), H→L+17 (0.33), H→L+5 (-0.15), H→L+15 (0.14)
2.33 (25)	0.2141	H→L+17 (0.52), H-2→L+2 (0.30), H→L+5 (0.17), H→L+16 (0.14), H→L+18 (-0.12), H→L+15 (0.11)
Tercera banda		
2.71 (45)	0.0381	H-1→L+8 (-0.49), H→L+21 (-0.29), H→L+22 (0.25), H-2→L+5 (-0.24), H-1→L+5 (-0.11)
2.80 (50)	0.0694	H→L+21 (0.36), H-2→L+8 (-0.34), H-2→L+9 (0.28), H-2→L+5 (0.22), H→L+22 (0.17), H→L+23 (-0.12), H→L+24 (-0.10)

Tabla 5.6. Excitaciones que contribuyen a las principales bandas del espectro para el modelo de NKX-2311 adsorbido, calculadas mediante TD-DFT convencional.

Energía de la excitación (eV). (n° de excitación)	Fuerza del oscilador	Función de onda
Primera banda		
1.48 (8)	0.0520	H→L+8 (0.64), H→L+5 (0.27)
Banda principal		
1.83 (14)	0.2319	H→L+12 (0.47), H→L+13 (0.43), H→L+5 (-0.21), H→L+8 (0.11)
1.84 (15)	0.1388	H→L+12 (-0.52), H→L+13 (0.41), H→L+5 (-0.16)
1.95 (18)	0.3301	H→L+14 (0.51), H→L+13 (0.25), H→L+15 (0.23), H→L+5 (0.22), H→L+8 (-0.11)
1.97 (19)	0.2708	H→L+14 (-0.47), H→L+15 (0.38), H→L+5 (0.19), H→L+13 (0.19)
2.04 (22)	0.3033	H→L+15 (0.51), H→L+16 (0.27), H→L+5 (-0.19), H→L+17 (0.18), H→L+13 (-0.14), H→L+8 (0.10)
2.08 (24)	0.0737	H→L+16 (0.63), H→L+17 (-0.21), H→L+15 (-0.12)
2.14 (25)	0.1343	H→L+17 (0.63), H→L+20 (0.13), H→L+5 (0.12), H→L+16 (0.12), H→L+15 (-0.11)
Tercera banda		
2.42 (38)	0.2026	H-2→L+5 (0.33), H→L+21 (-0.30), H-1→L+5 (0.30), H-1→L+8 (-0.27), H-1→L+10 (-0.20), H-1→L+9 (-0.15), H→L+20 (0.11)
2.51 (42)	0.1025	H-2→L+5 (0.41), H-2→L+7 (-0.40), H-2→L+8 (0.18), H→L+20 (-0.17), H→L+21 (0.15), H-1→L+5 (-0.12), H-1→L+10 (-0.12)

Tabla 5.7. Excitaciones que contribuyen a las principales bandas del espectro para el modelo de NKX-2753 adsorbido, calculadas mediante TD-DFT convencional.

Energía de la excitación (eV). (n° de excitación)	Fuerza del oscilador	Función de onda
Primera banda		
1.39 (8)	0.0427	H→L+8 (0.63), H→L+5 (0.27), H→L+7 (-0.11)
Banda principal		
1.73 (14)	0.4347	H→L+13 (0.51), H→L+5 (0.29), H→L+12 (-0.21), H→L+8 (-0.16)
1.84 (18)	0.4114	H→L+13 (0.37), H→L+14 (0.36), H→L+5 (-0.25), H→L+15 (-0.25), H→L+8 (0.14)
1.87 (19)	0.1119	H→L+14 (0.59), H→L+15 (0.27), H→L+13 (-0.14), H→L+5 (0.13)
1.94 (21)	0.1800	H→L+15 (0.58), H→L+16 (0.17), H→L+17 (0.16), H→L+5 (-0.15), H→L+13 (0.13), H→L+20 (0.12)
1.99 (24)	0.0239	H→L+16 (0.66), H→L+17 (-0.19)
2.04 (25)	0.0596	H→L+17 (0.63), H→L+20 (-0.19), H→L+16 (0.12)
2.16 (32)	0.0811	H-1→L+8 (0.59), H-1→L+5 (0.33), H-1→L+7 (-0.14)
Tercera banda		
2.31 (34)	0.1874	H-2→L+4 (0.50), H→L+21 (-0.27), H→L+20 (0.23), H-1→L+8 (0.16), H-1→L+5 (-0.15), H-1→L+9 (0.12)
2.32 (35)	0.1254	H-2→L+4 (0.48), H→L+21 (0.38), H→L+20 (-0.21), H-1→L+8 (-0.12), H-1→L+5 (0.10)
2.32 (36)	0.2597	H→L+21 (-0.51), H-1→L+5 (0.23), H-1→L+8 (-0.21), H→L+20 (-0.15), H-1→L+9 (-0.14), H-2→L+5 (-0.13), H-2→L+10 (-0.12)

Tabla 5.8. Excitaciones que contribuyen a las principales bandas del espectro para el modelo de NKX-2593 adsorbido, calculadas mediante TD-DFT convencional.

Para completar el análisis, en la figura 5.20 se han representado las energías de los orbitales HOMO y LUMO* de cada uno de los modelos de colorantes adsorbidos, cuya diferencia está relacionada con la posición del máximo de absorción del espectro electrónico. Para hacer esta representación se ha asignado en todos los modelos el valor cero a la energía del orbital LUMO y se ha restado esta energía tanto al HOMO como al LUMO*. El valor de energía cero corresponde entonces al límite inferior de la banda de conducción del semiconductor. Como se mostrará seguidamente, una representación de este tipo es muy útil ya que permite combinar diversos criterios de predicción de eficiencia y se usará también en la siguiente sección.

La diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO* es ligeramente menor (entre 0.10 y 0.15 eV) que la diferencia entre el HOMO y el LUMO en las moléculas aisladas. Al situarse el LUMO* entre orbitales localizados en el agregado se produce una hibridación que provoca una pequeña estabilización del mismo. Por este motivo el pico principal correspondiente a cada una de las moléculas aparece en el espectro ligeramente desplazado al rojo. No obstante, los desplazamientos son muy pequeños y, teniendo en cuenta la diferencia de energía entre el orbital HOMO y el LUMO*, se llega a las mismas conclusiones que se obtenían a partir de la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO de las moléculas aisladas.

La diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO* en el colorante C343 es bastante más grande que en el resto de colorantes. Como consecuencia de esto, la banda principal en el espectro de este colorante aparece bastante desplazada al azul en comparación con la de los demás colorantes, y el C343 tiene una eficiencia mucho menor. Entre los demás colorantes las diferencias son pequeñas. Basándonos solamente en este factor podríamos ordenar los colorantes en orden creciente de eficiencia C343, NKX-2311, NKX-2586, NKX-2753 y NKX-2593. Los colorantes NKX-2586 y NKX-2753 adsorbidos sobre el agregado presentan exactamente la misma diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO*.

Considerando el segundo criterio de los explicados en la sección anterior para predecir eficiencias, la energía del orbital HOMO, el orden de eficiencia obtenido sería el mismo: C343, NKX-2311, NKX-2586, NKX-2753 y NKX-2593.

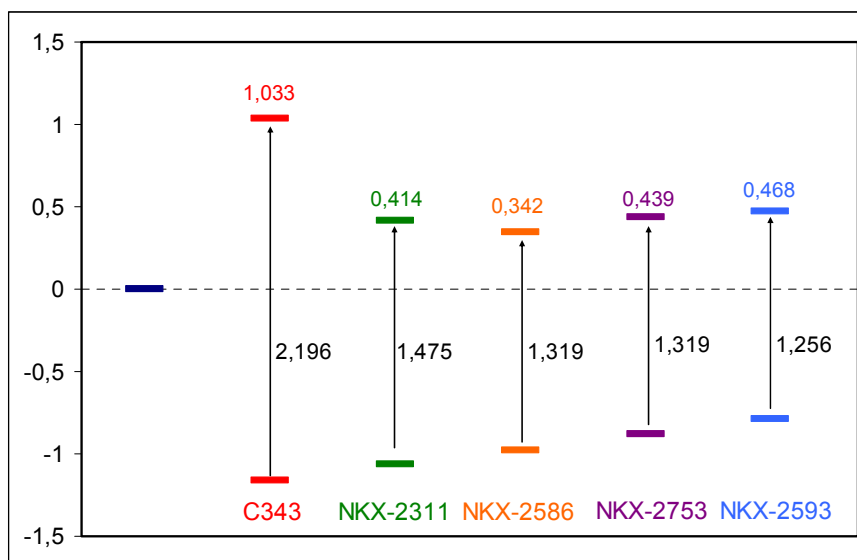


Figura 5.20. Esquema de energías de los orbitales HOMO y LUMO* de los distintos colorantes adsorbidos. En todos los casos se ha tomado como referencia el orbital LUMO, al que se ha dado el valor cero. El orbital LUMO representa el límite inferior de la banda de conducción.

Por último, la inyección electrónica será más eficiente cuanto más alto esté situado el orbital LUMO* con respecto al límite inferior de la banda de conducción. Según la figura 5.20 el valor mayor corresponde al colorante C343. Sin embargo, sabemos que este colorante no tendrá una buena eficiencia porque la diferencia de energía entre sus orbitales HOMO y LUMO* es muy grande, y su espectro prácticamente no muestra absorbancia en la zona del visible. En los demás colorantes la energía del orbital LUMO* aumenta según el orden NKX-2586, NKX-2311, NKX-2753 y NKX-2593.

Una vez analizados los diferentes parámetros que pueden afectar a la eficiencia de las celdas es posible sacar algunas conclusiones. El colorante C343 es el que tiene menor eficiencia debido a que presenta poca absorbancia en la zona visible del espectro (una gran diferencia entre los orbitales HOMO y LUMO*). Esto está de acuerdo con los datos experimentales. Los criterios empleados nos permitirían ordenar los colorantes en orden creciente de eficiencia: NKX-2311, NKX-2753 y NKX-2593. Para estos tres colorantes, según el orden establecido anteriormente aumenta el sistema π conjugado, el espectro se desplaza ligeramente al rojo,

disminuye la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO*, y también aumenta la energía del LUMO con respecto al límite inferior de la banda de conducción. Este orden de eficiencias también está de acuerdo con los datos experimentales.

Según nuestros resultados, con el colorante NKX-2586 podría esperarse una eficiencia similar a la obtenida con NKX-2753. Sin embargo la eficiencia obtenida en celdas solares sensibilizadas con NKX-2586 es aproximadamente la mitad que la obtenida en celdas con NKX-2753 (tabla 5.1). Esto se debe a que no estamos teniendo en cuenta todos los factores que influyen en la eficiencia global de una celda solar. Como ya se comentó anteriormente los colorantes basados en la molécula de cumarina son susceptibles de sufrir agregación de tipo H sobre la superficie de TiO₂. Esta agregación se produce en mayor medida en colorantes que poseen tres unidades de metino, como NKX-2586, y hace que la eficiencia global de la celda disminuya notablemente.^{12,13} Una forma de evitar este tipo de agregación es utilizar coadsorbatos, como por ejemplo el ácido desoxicólico (DCA). Esto favorece la inyección electrónica pero, al hacer que disminuya la cantidad de colorante adsorbido, sigue limitando el rendimiento de la celda. Este es el motivo de la diferencia de eficiencia entre las celdas sensibilizadas con NKX-2586 y NKX-2753. La introducción del anillo unido a la cadena de unidades metino en la molécula de NKX-2753 evita que se produzca agregación.

5.4.3 Cumarinas funcionalizadas

En las secciones 5.4.1 y 5.4.2 se han relacionado diferentes parámetros obtenidos a partir de los cálculos con la eficiencia de colorantes basados en la molécula de cumarina. Con los criterios establecidos se ha determinado la estabilidad relativa de varios sensibilizadores, obteniendo una buena concordancia con los datos experimentales.

En esta sección se emplean los criterios establecidos en la sección anterior con el objetivo de mejorar la eficiencia de los colorantes empleados hasta el momento. Para ello se ha elegido la molécula de NKX-2311, que posee una buena eficiencia y cuyas propiedades han sido descritas en la sección anterior. Se han incorporado a la molécula de NKX-2311 diferentes grupos funcionales, y se ha estudiado qué efecto podrían tener las diferentes sustituciones sobre la eficiencia de los sensibilizadores. En la sección anterior ha quedado demostrado que, por no ser este colorante demasiado grande, no presenta el problema de la transferencia de carga a largo alcance y su espectro calculado mediante TD-DFT está en muy buena concordancia con el experimental.

Como ya se indicó anteriormente, a partir de los cálculos sólo podemos evaluar algunos de los factores que influyen en la eficiencia de las celdas. Existen otros muchos factores que no es posible considerar, como que se produzca agregación entre las moléculas de colorante. Sin embargo, un estudio de este tipo podría ser interesante para descartar colorantes de baja eficiencia y encontrar colorantes que pueden ser, en principio, bastante eficientes.

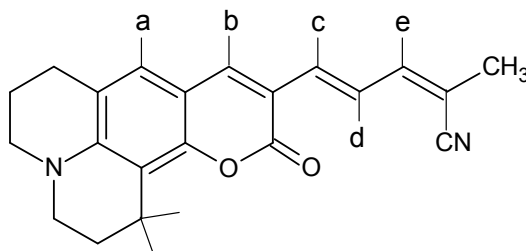


Figura 5.21. Posiciones de sustitución en la molécula de NKX-2311.

En la figura 5.21 se muestran los diferentes sitios en los que se han introducido grupos funcionales. Se han probado dos tipos de sustituciones diferentes (tabla 5.9). En primer lugar se han introducido grupos donadores de electrones en la posición de sustitución d. En un trabajo teórico previo se sugiere que este tipo de sustitución podría ser adecuado para aumentar la eficiencia de los sensibilizadores debido a que se produce una inestabilización del HOMO de los colorantes.¹⁷ Se han introducido tres grupos funcionales diferentes, -OH (1), -NH₂ (2) y -OCH₃ (3), que darán lugar a tres colorantes distintos, a los que se les ha dado el nombre D1, D2 y D3. En segundo lugar se han introducido dos grupos diferentes con efecto estérico: -CH-CH₂-CH- (1) y -CH-HC=C- (2). Estos grupos se unen por sus extremos a dos carbonos diferentes de la molécula de NKX-2311 dando lugar a un nuevo anillo. Pueden unirse a las posiciones ab, bc y ce, dando lugar a 6 moléculas diferentes, a las que se les da el nombre AB1, BC1, CE1 (para el primer grupo) y AB2, BC2, CE2 (para el segundo sustituyente). Este tipo de sustituyente también produce una inestabilización del HOMO y un desplazamiento al rojo de la absorción según un estudio teórico previo.¹⁷ Además, estos sustituyentes voluminosos podrían ayudar a evitar la agregación de las moléculas de colorante sobre la superficie de TiO₂, provocando un aumento de la eficiencia global de la celda. Este es el efecto que observamos al pasar de NKX-2586 a NKX-2753 y que fue descrito en la sección anterior.







COLORANTE	SUSTITUYENTE
D1	d = -OH
D2	d = -NH ₂
D3	d = -OCH ₃
AB1	a,b = 
BC1	b,c = 
CE1	c,e = 
AB2	a,b = 
BC2	b,c = 
CE2	c,e = 

Tabla 5.9. Sustituyentes y posiciones de sustitución

5.4.3.1 Sustituyentes donadores de electrones en posición d

En la figura 5.22 están representados los espectros de los colorantes D1, D2 y D3 en el vacío. Además, se ha incluido en la figura el espectro de NKX-2311, colorante que emplearemos como referencia en esta sección. Los cuatro espectros muestran un perfil muy similar. Por tanto, la introducción de un grupo donador de electrones en la molécula no tiene mucha influencia en el espectro de las moléculas aisladas. Los espectros presentan una banda principal muy intensa, y otra banda menos resuelta a energías mayores. En los tres colorantes puede observarse un pequeño desplazamiento al rojo del máximo de la banda principal con respecto a la de NKX-2311. El desplazamiento es de 0.09 eV para D1, 0.12 eV para D2 y 0.04 eV en el caso de D3 (tabla 5.10).

La banda principal del espectro es debida en todos los casos a una transición entre los orbitales HOMO y LUMO fundamentalmente. En todos los casos tiene también una pequeña contribución la excitación entre los orbitales HOMO-1 y LUMO (tabla 5.10). Los orbitales HOMO y LUMO son prácticamente idénticos para todos los colorantes. Ambos son orbitales de tipo π deslocalizados por toda la molécula. En el HOMO puede observarse una mayor contribución del esqueleto de cumarina, mientras que en el LUMO tiene mayor contribución el ácido cianoacrílico. El desplazamiento al rojo que se observa en el espectro va asociado a una disminución de la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO, tal como puede apreciarse en la tabla 5.11.

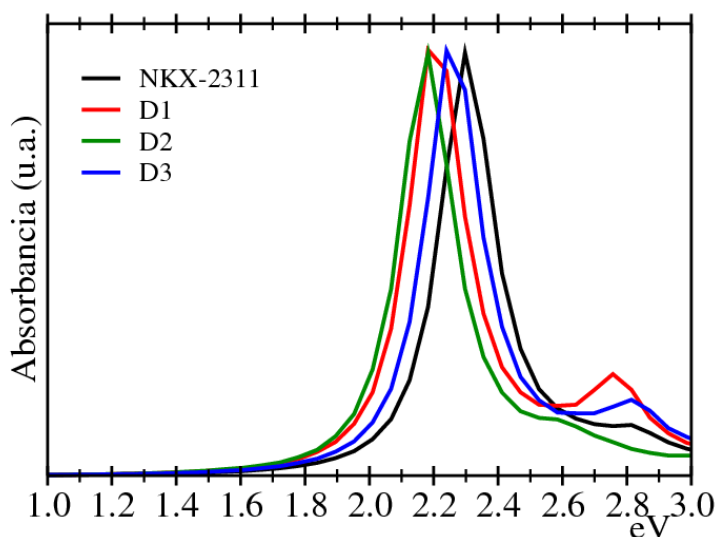


Figura 5.22. Espectros calculados mediante TD-DFT en tiempo real para los colorantes NKX-2311, D1, D2 y D3 en el vacío. La introducción de un grupo donador de electrones en la posición d no modifica significativamente el espectro con respecto al del NKX-2311.

colorante	Energía de la excitación (eV)	Fuerza del oscilador	Función de onda
NKX-2311	2.35	1.0538	H→L (0.56), H-1→L (0.14)
D1	2.24	1.0568	H→L (0.53), H-1→L (0.20)
D2	2.18	1.0152	H→L (0.54), H-1→L (0.16)
D3	2.31	1.0352	H→L (0.56), H-1→L (0.16)

Tabla 5.10. Excitaciones que contribuyen a la primera banda del espectro para los distintos colorantes en fase gas calculadas mediante TD-DFT convencional.

La adsorción de los colorantes D1 y D3 sobre el agregado (TiO₂)₉ tiene el mismo efecto sobre el espectro que el observado en NKX-2311. La banda principal del espectro se ensancha por ambos lados y el máximo se desplaza ligeramente al rojo (menos de 0.1 eV). Para D2 la situación es ligeramente distinta. El desplazamiento al rojo tras la adsorción es mayor que para D1 y D3, pero el ensanchamiento de la banda sólo se produce por la parte de baja energía. En este caso, además, desaparece

prácticamente el pico poco resuelto que aparecía en el espectro de la molécula aislada (figura 5.23).

En la figura 5.24 se han representado los espectros electrónicos calculados mediante TD-DFT en tiempo real para los colorantes adsorbidos. Puede observarse una gran similitud entre los espectros de D1, D3 y NKX-2311. El único colorante que introduce diferencias significativas en el espectro es D2. Su espectro muestra un desplazamiento al rojo de aproximadamente 0.1 eV con respecto a los demás colorantes (tabla 5.11).

colorante	Moléculas aisladas		Moléculas adsorbidas	
	E_{\max} (eV)	E_H-E_L (eV)	E_{\max} (eV)	$E_H-E_{L^*}$ (eV)
NKX-2311	2.30	1.60	2.18	1.47
D1	2.21	1.44	2.15	1.29
D2	2.18	1.39	2.07	1.23
D3	2.26	1.58	2.18	1.43

Tabla 5.11. Energía del máximo de la banda principal del espectro calculado con TD-DFT en tiempo real y diferencia de energía HOMO-LUMO para los colorantes D1, D2 y D3 aislados y adsorbidos sobre el agregado (TiO_2).

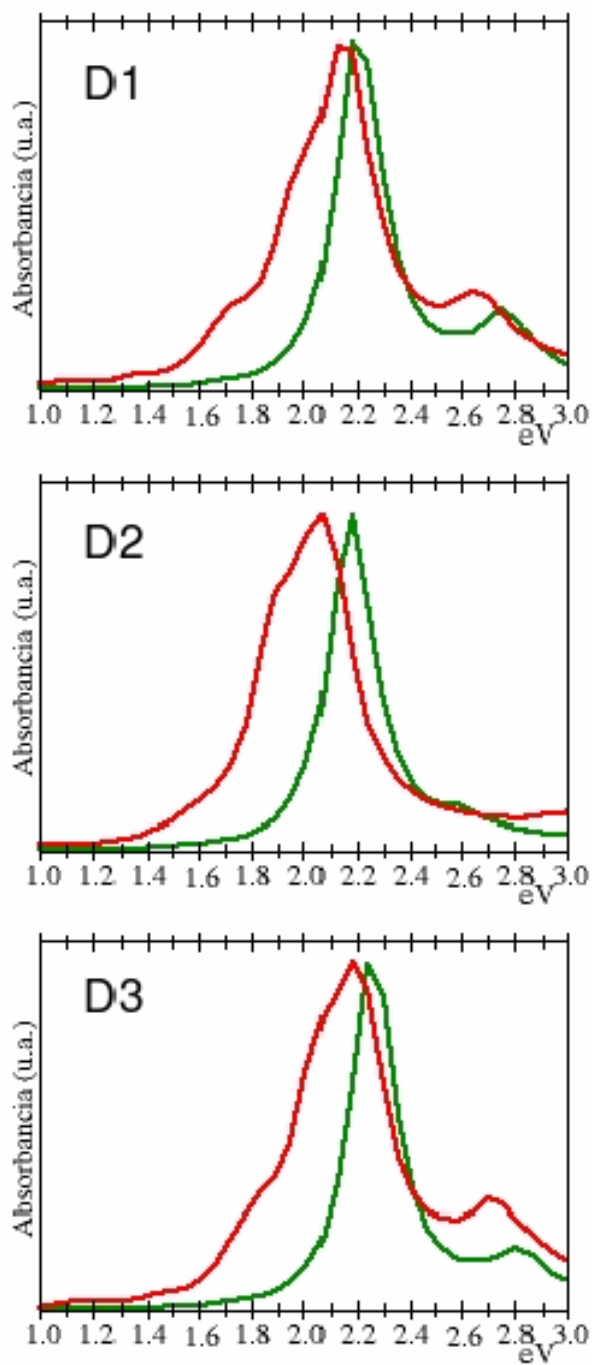


Figura 5.23. Espectro electrónico de absorción calculado mediante TD-DFT en tiempo real de los diferentes colorantes aislados (línea verde) y adsorbidos sobre el agregado con nueve unidades de TiO_2 (línea roja).

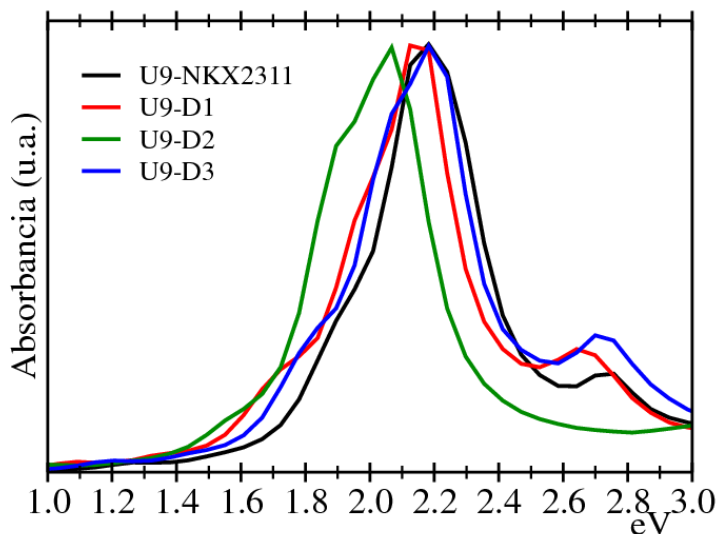


Figura 5.24. Espectros calculados mediante TD-DFT en tiempo real para los colorantes NKX-2311, D1, D2 y D3 adsorbidos. La introducción de un grupo donador de electrones en la posición d no modifica significativamente el espectro con respecto al del NKX-2311.

Siguiendo la misma estrategia de análisis que en las secciones anteriores, se ha calculado el espectro utilizando TD-DFT en el dominio de frecuencias para obtener la composición de las excitaciones y se ha analizado la topología de los orbitales que tienen una contribución significativa en la zona de interés del espectro. En el caso de D1 y D3 tanto las excitaciones como el esquema de orbitales es muy similar al de NKX-2311, y no vamos a describirlas en detalle. El esquema de orbitales para D2 sí presenta algunas diferencias con el de NKX-2311. En este caso puede observarse bastante más hibridación entre los orbitales del agregado y los del colorante. La primera banda que aparece en el espectro, con máximo a aproximadamente 1.7 eV tiene como principal contribución la excitación que va desde el HOMO, orbital localizado en la molécula y sin ninguna contribución del agregado, hacia el orbital LUMO+13. Este orbital está deslocalizado por todo el agregado, por lo que la excitación tiene carácter de transferencia de carga directa del colorante al semiconductor. Sin embargo, en esta excitación tienen también una pequeña contribución los orbitales de destino LUMO+7 y LUMO+8, ambos con bastante

contribución de la molécula. Como ya se ha comentado anteriormente, para que una excitación tenga intensidad apreciable es necesario que exista solapamiento entre los orbitales de origen y de destino.

La banda principal está compuesta por varias excitaciones, cuyo orbital de origen es siempre el HOMO (tabla 5.12). Los orbitales de destino son de diversa naturaleza. Aparecen orbitales deslocalizados por todo el agregado y sin contribución molecular, como el LUMO+15 y el LUMO+17, y también orbitales deslocalizados por todo el sistema, con contribución del agregado y de la molécula, como los orbitales LUMO+5, LUMO+6, LUMO+7, LUMO+8 y LUMO+22. En este caso hemos tomado el orbital LUMO+7 como el orbital LUMO*, que correspondería al LUMO de la molécula aislada. Sin embargo, comparando este orbital (figura 5.25) con el LUMO* del colorante NKX-2311 (figura 5.14), vemos que en este caso existe mucha más contribución del agregado.

Energía de la excitación (eV). (n° de excitación)	Fuerza del oscilador	Función de onda
Primera banda		
1.67 (15)	0.0755	H→L+13 (0.66), H→L+7 (-0.10) H→L+8 (-0.10), H →L+12 (0.15)
Banda principal		
1.82 (18)	0.0636	H→L+15 (0.68)
1.94 (22)	0.1154	H→L+17 (0.65), H→L+16 (-0.12)
2.06 (26)	0.9507	H→L+7 (0.24), H→L+8 (0.24) H→L+5 (0.12), H→L+6 (-0.18) H→L+9 (0.11), H→L+13 (0.16) H→L+15 (0.14), H→L+16 (-0.11) H→L+17 (-0.23), H→L+18 (-0.10) H→L+19 (-0.14), H→L+20 (0.11) H→L+21 (0.13)

Tabla 5.12. Excitaciones que contribuyen a la primera banda del espectro para los distintos colorantes en fase gas calculadas mediante TD-DFT convencional.

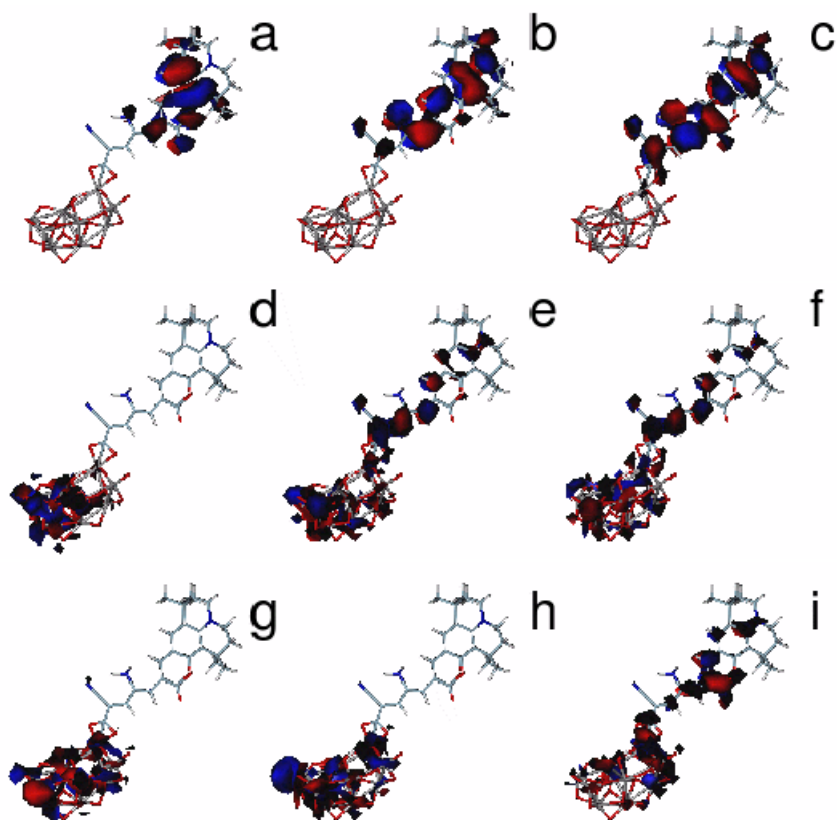


Figura 5.25. Topología de algunos orbitales del modelo U9-D2: HOMO-2 (a), HOMO-1 (b), HOMO (c), LUMO (d), LUMO+7 o LUMO* (e), LUMO+8 (f), LUMO+13 (g), LUMO+15 (h) y LUMO+22 (i).

Con los resultados mostrados hasta aquí, se podría decir que el único colorante que podría introducir una mejora significativa en el proceso de captación de la luz solar con respecto a NKX-2311 es D2, ya que es el único que muestra un desplazamiento importante al rojo. No obstante, en la sección anterior se vio que existen otros parámetros que condicionan la eficiencia global de la celda. Para tener en cuenta alguno de estos parámetros se ha construido el esquema de niveles de energía de la figura 5.26. Se han representado las energías de los orbitales HOMO y LUMO* de cada uno de los modelos de colorantes adsorbidos, asignando en todos los modelos el

valor cero a la energía del orbital LUMO que corresponde al límite inferior de la banda de conducción del semiconductor.

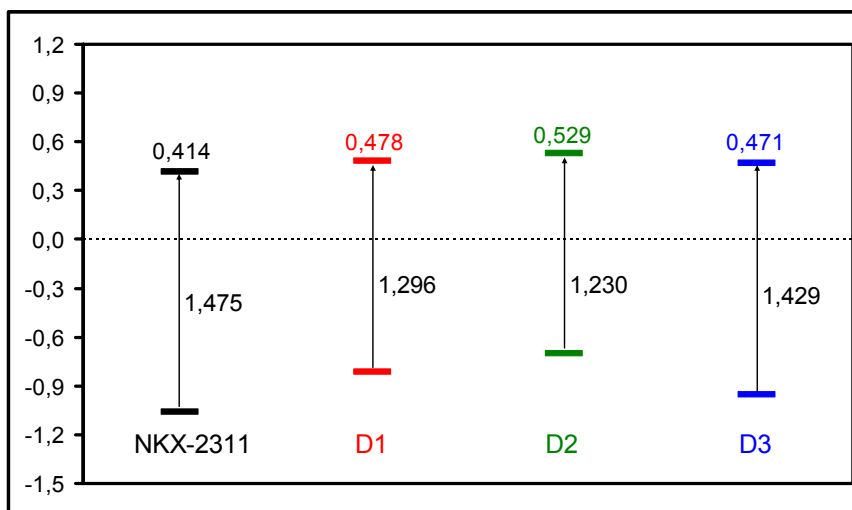


Figura 5.26. Energías de los orbitales para los distintos colorantes adsorbidos. Para cada modelo están representados los orbitales HOMO y LUMO*. En todos los casos se ha tomado como referencia el orbital LUMO, al que se ha dado el valor cero. El orbital LUMO representa el límite inferior de la banda de conducción.

En todos los colorantes se produce una disminución de la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO* con respecto a la de NKX-2311. Esta disminución es muy pequeña (menor que 0.05 eV) en D3 y notable (0.25 eV) en D2, lo que se refleja en un importante desplazamiento al rojo del máximo de la banda principal del espectro.

La disminución de la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO* está debida fundamentalmente a una inestabilización del orbital HOMO. Esta inestabilización es casi inapreciable para D3 y máxima para D2. Además, en los tres colorantes se produce una pequeña desestabilización del LUMO*; para D1 y D3 la estabilización es pequeña, aproximadamente 0.06 eV, pero para D2 es algo mayor (aproximadamente 0.1 eV).

La inyección electrónica será más eficiente cuanto más alto esté situado el orbital LUMO* con respecto al límite inferior de la banda de conducción. Según este criterio sólo podríamos encontrar un aumento notable de la eficiencia para el colorante D2. Al estar el orbital LUMO* de D2 más alto respecto al límite inferior de la banda de conducción del TiO₂, se sitúa en una zona donde la densidad de estados del semiconductor es mayor que en el resto de colorantes. Esto favorece la inyección y además explica que en este colorante se produzca mucha más hibridación entre los orbitales del agregado y de la molécula, y que los orbitales cercanos al LUMO* (LUMO+5, LUMO+6, LUMO+7 y LUMO+8) sean orbitales deslocalizados por todo el sistema.

5.4.3.2 Sustituyentes con efecto estérico

Se han introducido en diferentes posiciones de la molécula de NKX-2311 los grupos -CH-CH₂-CH- (1) y -CH-HC=C- (2) (tabla 5.9). Estos grupos se unen a dos carbonos diferentes de la molécula de NKX-2311 dando lugar a un nuevo anillo. Aunque en todos los cálculos realizados en este capítulo se ha empleado el isómero conformacional s-cis, para los colorantes BC1, CE1, BC2 y CE2 no es posible construir este isómero y se han empleado los isómeros s-trans. Ya se demostró que el uso de uno u otro isómero no tiene influencia en el espectro.

Analizaremos en primer lugar los resultados de los colorantes en los que se ha introducido el grupo 1: AB1, BC1 y CE1. En la figura 5.27 se han representado los espectros electrónicos de absorción de los colorantes en fase gas, calculados empleando TD-DFT en tiempo real. El máximo de la primera banda del espectro se mantiene inalterado al introducir el grupo 1 en la molécula (tabla 5.13). El único cambio que se observa en el espectro de los colorantes aislados con respecto al espectro de NKX-2311 es que se produce un aumento de la intensidad del segundo pico que aparece a aproximadamente 2.8 eV.

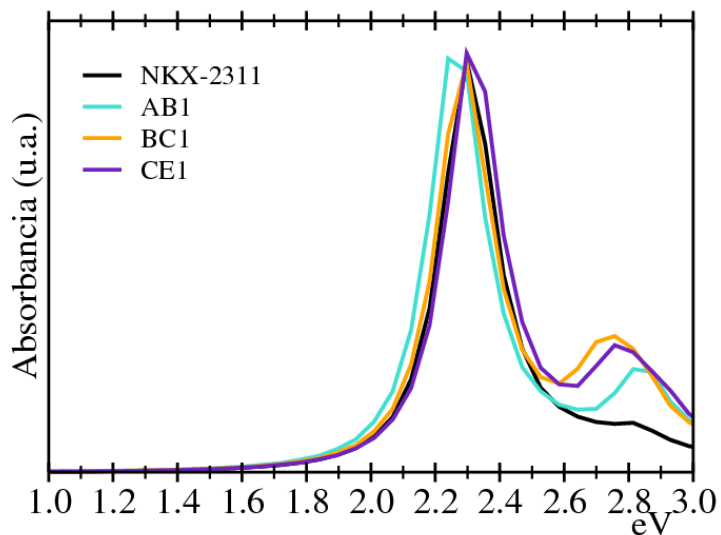


Figura 5.27. Espectros calculados mediante TD-DFT en tiempo real de los colorantes NKX-2311, AB1, BC1 y CE1 en el vacío. Los espectros de los colorantes funcionalizados son prácticamente idénticos al del NKX-2311.

colorante	Moléculas aisladas		Moléculas adsorbidas	
	E_{\max} (eV)	E_H-E_L (eV)	E_{\max} (eV)	$E_H-E_{L^*}$ (eV)
NKX-2311	2.30	1.60	2.18	1.47
AB1	2.27	1.62	2.18	1.46
BC1	2.28	1.68	2.21	1.50
CE1	2.31	1.71	2.26	1.50

Tabla 5.13. Energía del máximo de la banda principal del espectro calculado con TD-DFT en tiempo real y diferencia de energía HOMO-LUMO para los colorantes AB1, BC1 y CE1 aislados y adsorbidos sobre el agregado (TiO_2).

La banda principal del espectro está debida en todos los casos a una transición entre los orbitales HOMO y LUMO (tabla 5.14). Los orbitales HOMO y LUMO son prácticamente idénticos en todos los colorantes y ambos son orbitales de tipo π deslocalizados por toda la molécula. El nuevo anillo que se forma al introducir el sustituyente no tiene ninguna contribución en el HOMO pero sí está implicado en el LUMO.

El efecto que produce sobre el espectro la adsorción de los colorantes sobre el agregado es el mismo que para NKX-2311. La banda principal del espectro se ensancha por ambos lados y la posición del máximo de absorción permanece prácticamente inalterada (figura 5.28). No se aprecia un cambio significativo en el espectro de los colorantes adsorbidos al introducir el sustituyente 1 (figura 5.29). El máximo de la banda de mayor intensidad se mantiene prácticamente inalterada con respecto a la de NKX-2311 e incluso puede observarse un pequeño desplazamiento al azul para CE1.

colorante	Energía de la excitación (eV)	Fuerza del oscilador	Función de onda
NKX-2311	2.35	1.0538	H→L (0.56), H-1→L (0.14)
AB1	2.30	0.8887	H→L (0.56), H-1→L (-0.16)
BC1	2.33	0.8371	H→L (0.55), H-1→L (0.24) H→L+1 (0.12)
CE1	2.36	0.8800	H→L (0.56), H-1→L (0.20) H→L+1 (0.15)

Tabla 5.14. Excitaciones que contribuyen a la primera banda del espectro para los distintos colorantes en fase gas calculadas mediante TD-DFT convencional.

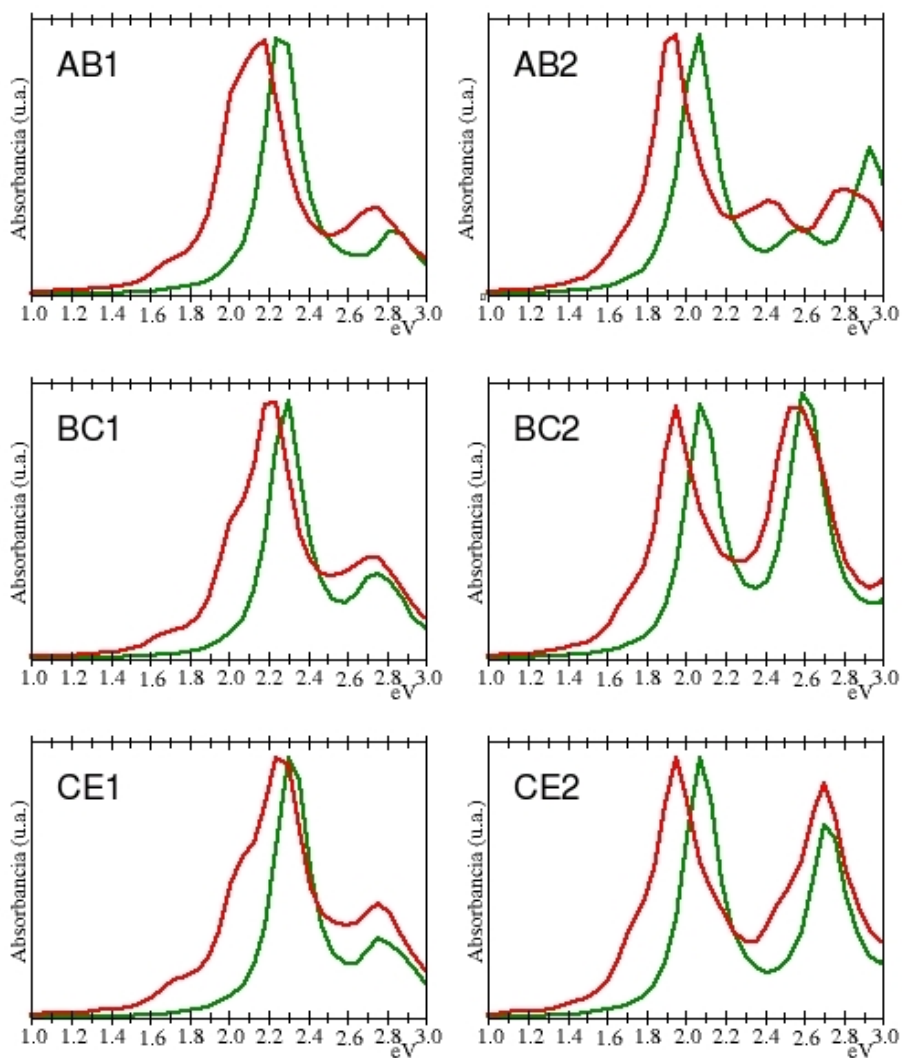


Figura 5.28. Espectro electrónico de absorción calculado mediante TD-DFT en tiempo real para los diferentes colorantes aislados (línea verde) y adsorbidos sobre el agregado con nueve unidades de TiO₂ (línea roja).

La composición de las bandas y la topología de los orbitales de estos colorantes también siguen el mismo patrón que en NKX-2311 y son casi idénticos entre sí. Como ejemplo, se muestran los resultados del colorante AB1 (tabla 5.15 y figura 5.30).

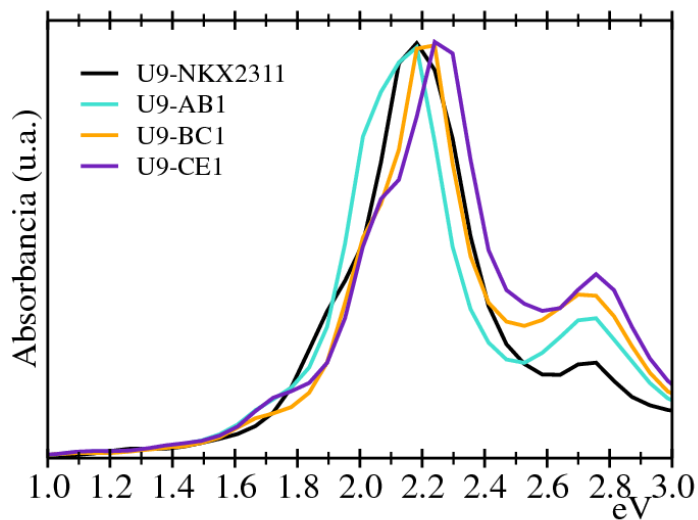


Figura 5.29. Espectros calculados mediante TD-DFT en tiempo real para los colorantes NKX-2311, AB1, BC1 y CE1 adsorbidos sobre el agregado (TiO_2).

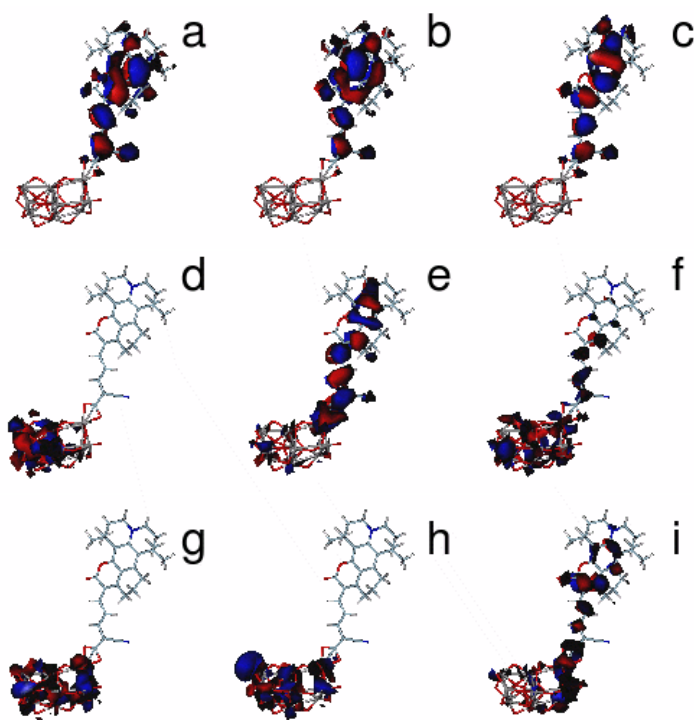


Figura 5.30. Algunos orbitales del modelo U9-AB1: HOMO-2 (a), HOMO-1 (b), HOMO (c), LUMO (d), LUMO+5 o LUMO* (e), LUMO+8 (f), LUMO+12 (g), LUMO+15 (h) y LUMO+22 (i).

Energía de la excitación (eV). (n° de excitación)	Fuerza del oscilador	Función de onda
Primera banda		
1.59 (8)	0.0366	H→L+8 (0.62), H→L+5 (-0.29) H→L+7 (-0.12)
Banda principal		
1.95 (14)	0.1147	H→L+12 (0.53), H→L+13 (0.39) H→L+5 (0.16)
2.10 (21)	0.2567	H→L+15 (0.56), H→L+5 (-0.21) H→L+8 (-0.12), H→L+13 (0.18) H→L+14 (0.20)
2.17 (24)	0.3210	H→L+15 (0.36), H→L+16 (0.37) H-2→L+3 (-0.17), H→L+5 (0.22) H→L+9 (0.13), H→L+13 (-0.15) H→L+17 (0.21)
2.21 (25)	0.1443	H→L+16 (-0.58), H→L+17 (0.28) H→L+5 (0.14), H→L+15 (0.14)
2.27 (27)	0.1336	H→L+17 (-0.54), H→L+5 (0.13) H→L+18 (0.36)
2.29 (28)	0.0988	H→L+18 (0.60), H→L+5 (-0.11) H→L+17 (0.28)
Tercera banda		
2.73 (51)	0.1454	H→L+22 (-0.33), H-3→L+4 (-0.11) H-3→L+5 (0.24), H-2→L+5 (0.23) H-2→L+8 (0.23), H-2→L+9 (0.15) H-2→L+10 (0.24), H-1→L+13 (0.11) H→L+21 (-0.17)

Tabla 5.15. Excitaciones que contribuyen a las distintas bandas del espectro del colorante AB1 adsorbido calculadas mediante TD-DFT convencional.

Un esquema similar al empleado en la sección anterior (figura 5.31) tampoco refleja diferencias notables entre los colorantes. El colorante AB1 es prácticamente idéntico al NKX-2311. Presenta una diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO* ligeramente menor que NKX-2311 y los dos orbitales aparecen algo más inestables. Sin embargo las diferencias son demasiado pequeñas como para esperar un cambio en la eficiencia. Para BC2 y BC3 se produce una inestabilización del LUMO algo mayor (0.11-0.13 eV), lo que favorecería la inyección electrónica. Sin embargo esta inestabilización del LUMO va unida a un aumento de la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO*, que empeoraría el proceso de captación de la luz solar.

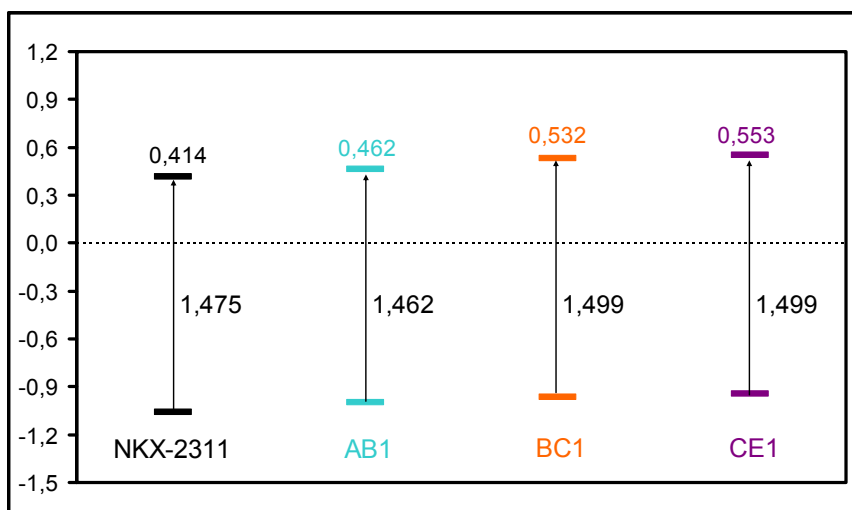


Figura 5.31. Esquema de energías orbitales para los distintos colorantes adsorbidos. Para cada modelo están representados los orbitales HOMO y LUMO*. En todos los casos se ha tomado como referencia el orbital LUMO, al que se ha dado el valor cero. El orbital LUMO representa el límite inferior de la banda de conducción.

En resumen, los criterios empleados en este trabajo, posición de la banda principal en el espectro, diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO*, y posición del orbital LUMO* con relación al límite inferior de la banda de conducción, no permiten afirmar que la utilización de ninguno de los tres colorantes estudiados (AB1, BC1 y CE1) suponga una mejora sustancial de eficiencia con respecto a la obtenida en celdas sensibilizadas con NKX-2311. No obstante, la introducción de un nuevo anillo en la molécula podría evitar la formación de agregados aunque no podemos comprobar este efecto a partir de nuestros cálculos.

Terminaremos este capítulo presentando los resultados obtenidos para los colorantes AB2, BC2 y CE2. El sustituyente $-\text{CH}=\text{HC}=\text{C}-$ es el que más cambios introduce en el espectro electrónico con respecto al de NKX-2311, ya que para los tres colorantes en fase gas se produce un desplazamiento al rojo de aproximadamente 0.2 eV (tabla 5.16). La banda principal aparece en la misma posición en los tres colorantes, aunque por encima de esta banda sí pueden apreciarse diferencias importantes. La segunda banda, que en el espectro de NKX-2311 aparece como un pequeño hombro de la

primera banda poco resuelto y poco intenso, se hace algo más intenso para AB2. En BC2 y CE2 se convierte en un pico bien resuelto y muy intenso.

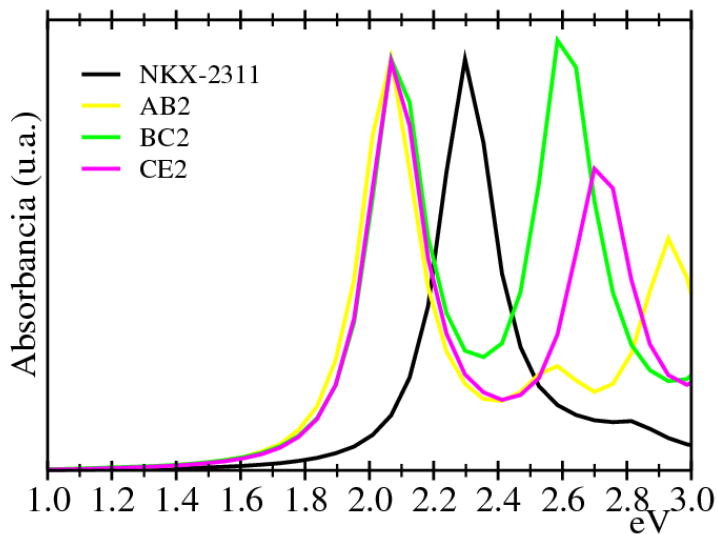


Figura 5.32. Espectros calculados mediante TD-DFT en tiempo real de los colorantes NKX-2311, AB2, BC2 y CE2 en el vacío.

colorante	Moléculas aisladas		Moléculas adsorbidas	
	E_{\max} (eV)	E_H-E_L (eV)	E_{\max} (eV)	$E_H-E_L^*$ (eV)
NKX-2311	2.30	1.60	2.18	1.47
AB2	2.07	1.53	1.92	1.40
BC2	2.09	1.66	1.95	1.47
CE2	2.09	1.66	1.95	1.45

Tabla 5.16. Energía del máximo de la banda principal del espectro calculado con TD-DFT en tiempo real y diferencia de energía HOMO-LUMO para los colorantes AB2, BC2 y CE2 aislados y adsorbidos sobre el agregado (TiO_2).

La banda principal del espectro está originada en todos los casos por una transición entre los orbitales HOMO y LUMO (tabla 5.17). También en todos los casos, el nuevo anillo que se forma en la molécula tiene una gran participación en el orbital LUMO, contribuyendo a aumentar el sistema π conjugado. En la sección 5.4.1 ya comentamos cómo un aumento de la conjugación implicaba una desestabilización del HOMO y por tanto una disminución de la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO.

colorante	Energía de la excitación (eV)	Fuerza del oscilador	Función de onda
NKX-2311	2.35	1.0538	H \rightarrow L (0.56), H-1 \rightarrow L (0.14)
AB2	2.08	0.5892	H \rightarrow L (0.56), H-1 \rightarrow L (0.22)
BC2	2.14	0.4357	H \rightarrow L (0.52), H-1 \rightarrow L (0.33) H \rightarrow L+1 (0.17)
CE2	2.14	0.5188	H \rightarrow L (0.57), H-1 \rightarrow L (0.21) H \rightarrow L+1 (-0.22)

Tabla 5.17. Excitaciones que contribuyen a la primera banda del espectro de los distintos colorantes en fase gas calculadas mediante TD-DFT convencional.

La adsorción de los colorantes sobre el agregado lleva asociado un desplazamiento al rojo de todo el espectro de absorción de aproximadamente 0.15 eV. La banda principal además se ensancha sobre todo por la parte de baja energía del espectro, disminuyendo así el umbral de absorción (figura 5.33). Los tres espectros presentan la misma posición del máximo de la banda principal, que se encuentra desplazado al rojo 0.2 eV con respecto al de NKX-2311.

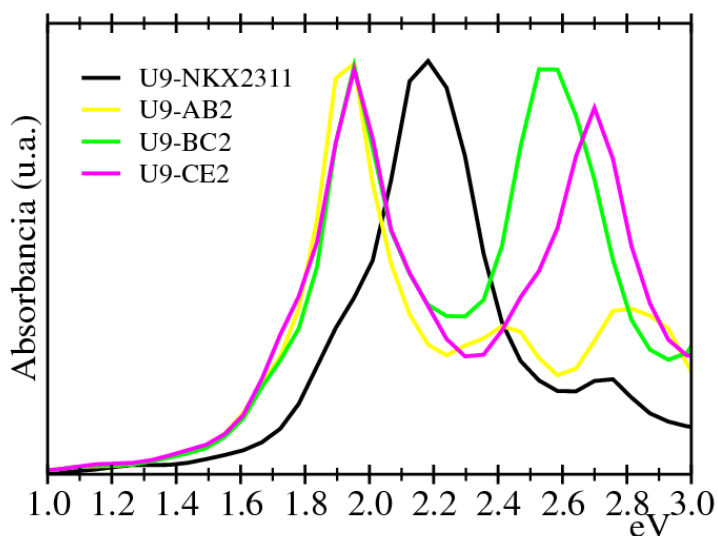


Figura 5.33. Espectros calculados mediante TD-DFT en tiempo real de los colorantes NKX-2311, AB2, BC2 y CE2 adsorbidos.

Se ha estudiado la composición de las excitaciones y se ha analizado la topología de los orbitales que tienen una contribución significativa en la zona de interés del espectro. Mostraremos los resultados para CE2 (tabla 5.18 y figura 5.34).

La excitación con mayor contribución en la primera banda va fundamentalmente desde el HOMO hasta el orbital LUMO+8, que es un orbital deslocalizado por todo el agregado, pero con una contribución molecular apreciable. El resto de excitaciones que componen la banda principal van desde el HOMO a orbitales deslocalizados por todo el agregado, sin contribución molecular (LUMO+12, LUMO+13, LUMO+15). Sin embargo, el orbital virtual LUMO* también tiene participación en todas las excitaciones con intensidad apreciable. Por último, en la tercera banda, que como se ha dicho anteriormente presenta una intensidad mucho mayor que en todos los modelos estudiados anteriormente, las excitaciones con más contribución tienen como orbitales de partida el HOMO-1, y HOMO-2. Estas excitaciones se producen hacia orbitales deslocalizados por todo el agregado y al orbital LUMO*.

Tras analizar detalladamente el espectro electrónico de estos colorantes podemos afirmar que el sustituyente 2 insertado en la molécula en cualquiera de las posiciones estudiadas provoca un apreciable desplazamiento al rojo con respecto al espectro de NKX-2311 que puede ser ventajoso para la captación de energía. Analizaremos ahora la posición de los niveles, mediante un esquema similar al empleado en la sección anterior (figura 5.35).

Energía de la excitación (eV). (n° de excitación)	Fuerza del oscilador	Función de onda (Cou_K)
Primera banda		
1.56 (8)	0.0336	H→L+8 (0.60), H→L+5 (0.28), H→L+7 (-0.21)
Banda principal		
1.87 (14)	0.4197	H→L+13 (0.40) , H→L+5 (-0.31) H→L+8 (0.25), H→L+7 (0.20) H→L+12 (0.14), H→L+6 (-0.10) H→L+9 (0.10) , H→L+10 (-0.12) H→L+15 (-0.12)
1.99 (20)	0.1911	H→L+13 (0.55), H→L+15 (0.27) H→L+5 (0.18), H→L+7 (-0.11) H→L+8 (-0.14)
2.10 (23)	0.0748	H→L+15 (0.61), H→L+16 (0.19), H→L+13 (-0.13), H-1→L+4 (0.11), H→L+5 (-0.10) , H→L+17 (0.10)
Tercera banda		
2.55 (46)	0.0421	H-2→L+8 (0.66) , H-1→L+5 (0.11) H-1→L+8 (-0.10)
2.65 (53)	0.1185	H-1→L+12 (0.51), H-1→L+13 (0.31) H-1→L+5(-0.15), H-1→L+8 (0.12) H-2→L+8 (0.12), H→L+21 (0.12)
2.65 (54)	0.1199	H-1→L+12 (-0.48), H-1→L+13 (0.36) H-2→L+8 (0.11), H-1→L+5(-0.15) H-1→L+8 (0.12), H→L+21 (0.12)
2.74 (60)	0.2213	H-1→L+13 (0.47), H-1→L+15 (0.26) H→L+21 (-0.23), H-2→L+10 (0.10) H-1→L+5 (0.15), H-1→L+8 (-0.13) ,
2.84 (69)	0.0655	H-1→L+15 (0.63), H→L+21 (0.16) H-1→L+16 (0.13) , H-1→L+13 (-0.11)

Tabla 5.18. Excitaciones que contribuyen a la primera banda del espectro del colorante CE2 adsorbido calculadas mediante TD-DFT convencional.

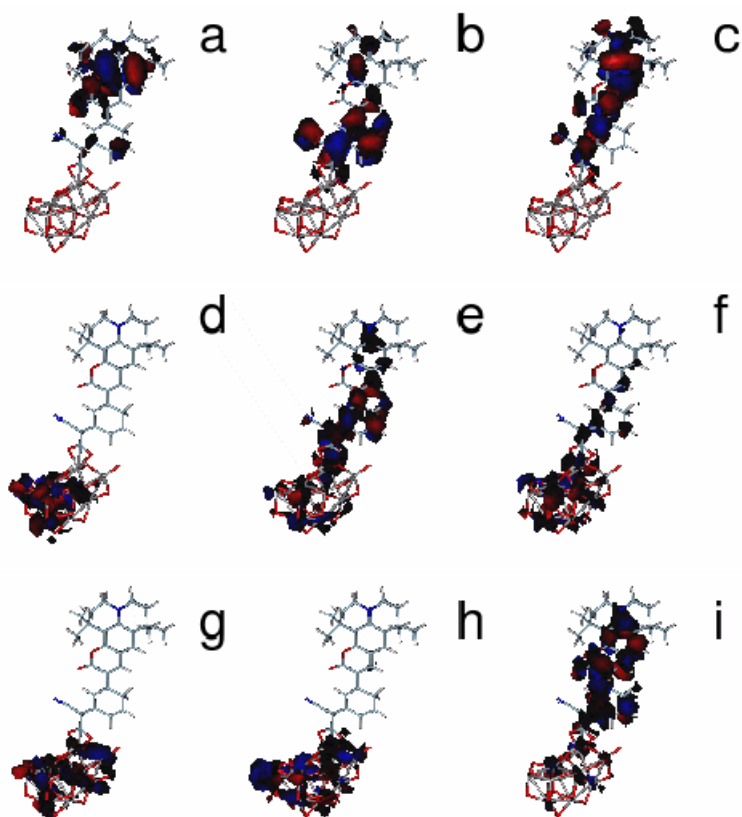


Figura 5.34. Topología de algunos orbitales del modelo U9-CE2: HOMO-2 (a), HOMO-1 (b), HOMO (c), LUMO (d), LUMO+5 o LUMO* (e), LUMO+8 (f), LUMO+12 (g), LUMO+15 (h) y LUMO+22 (i).

La diferencia entre el HOMO y el LUMO* en los tres colorantes estudiados es menor que para NKX-2311, lo que va unido a un desplazamiento batocrómico del máximo de la banda principal del espectro de absorción. El sustituyente 2 aporta un nuevo doble enlace a la molécula de sensibilizador que hace que aumente la conjugación. Esto se traduce en una pequeña desestabilización del HOMO. Además, el orbital LUMO también se encuentra desestabilizado con respecto al de NKX-2311 en los colorantes BC2 y CE2, lo que supone mayor facilidad de la inyección en estos dos colorantes.

Después de analizar todos los resultados podemos decir que CE2 sería el colorante más prometedor de este grupo de colorantes, ya que combina un desplazamiento al rojo del espectro con una mayor desestabilización del HOMO y una mayor diferencia energética entre el orbital LUMO y el límite inferior de la banda de conducción del óxido de titanio.

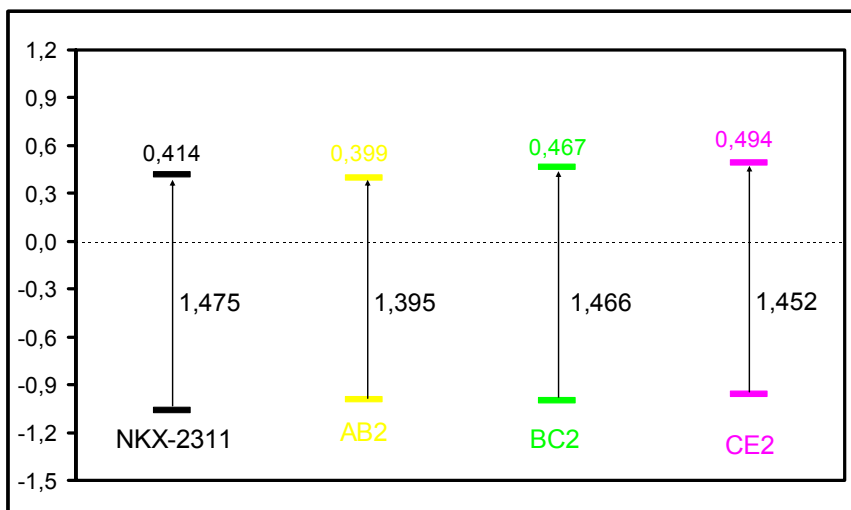


Figura 5.35. Esquema de energías orbitales para los distintos colorantes adsorbidos. Para cada modelo están representados los orbitales HOMO y LUMO*. En todos los casos se ha tomado como referencia el orbital LUMO, al que se ha dado el valor cero. El orbital LUMO representa el límite inferior de la banda de conducción.

5.5 Conclusiones

Las principales conclusiones que pueden extraerse de los resultados descritos en este capítulo son las siguientes:

- La TD-DFT, tanto en su implementación en el dominio de frecuencias como en su implementación en tiempo real, describe satisfactoriamente el espectro electrónico de absorción de los colorantes basados en la molécula de cumarina: C343, NKX-2311, NKX-2586, NKX-2753 y NKX-2593. No obstante, con el funcional de correlación-intercambio empleado, la concordancia con el espectro experimental es mejor cuanto más pequeña es la molécula de colorante. Cuando aumenta el tamaño del sensibilizador la excitación electrónica tiene carácter de transferencia de carga a largo alcance, excitaciones para las cuales los valores aparecen algo subestimados.
- El espectro de los cinco colorantes muestra un perfil similar. El pico principal se desplaza hacia el rojo según la secuencia C343 (2.96 eV), NKX-2311 (2.30 eV), NKX-2586 (2.10 eV), NKX-2753 (2.07) y NKX-2593 (1.96 eV). Al pasar de C343 a NKX-2311 se produce un importante desplazamiento hacia el rojo debido a la estabilización del LUMO producida por el grupo $-CN$ (fuerte aceptor de electrones). Entre los demás colorantes los desplazamientos son pequeños y están debidos a una desestabilización del HOMO producida por un aumento de la conjugación.
- La adsorción de los colorantes sobre el agregado $(TiO_2)_9$ tiene como consecuencia un ensanchamiento de la primera banda del espectro, mientras que la posición del máximo de la banda permanece prácticamente inalterada. No existen trabajos teóricos en los que se estudie el espectro electrónico de este tipo de colorantes adsorbidos sobre el semiconductor.
- Se han relacionado diferentes parámetros obtenidos a partir de los cálculos con la eficiencia de colorantes basados en la molécula de cumarina. Los criterios que se han empleado para determinar la estabilidad relativa de los diferentes sensibilizadores son la posición del máximo de la banda principal del espectro, la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO* y la posición del orbital LUMO* con respecto al

límite inferior de la banda de conducción. Con estos criterios se ha determinado la eficiencia relativa de los cinco sensibilizadores. En general se ha obtenido un acuerdo aceptable con los datos experimentales.

- Existen otros factores que influyen en la eficiencia de las celdas solares y que no es posible tener en cuenta en este estudio. Uno de ellos es la formación de agregados de moléculas de colorante sobre la superficie del semiconductor, fenómeno que origina una importante disminución de la eficiencia global de las celdas. Por este motivo la eficiencia de celdas sensibilizadas con NKX-2586 es mucho menor de la que cabría esperar a partir de nuestros resultados. Sin embargo a partir de un estudio de este tipo es posible descartar colorantes que tendrán poca eficiencia y encontrar colorantes que pueden ser, en principio, bastante eficientes.

- Se han realizado diferentes sustituciones sobre la molécula de NKX-2311 con el objetivo de mejorar su eficiencia. La introducción de un grupo $-NH_2$ en la posición d podría suponer una mejora en la eficiencia del sensibilizador, debida a una inestabilización importante del orbital HOMO y una ligera inestabilización del LUMO, que da lugar a un desplazamiento al rojo del máximo de la banda principal del espectro. La introducción del sustituyente $-CH-CH_2-CH-$ (1) no introduce ningún cambio significativo en la estructura electrónica del colorante, sin embargo, este colorante podría evitar la formación de agregados. Por último, la introducción del grupo $-CH-CH=C-$ (2) sí produce un cambio sustancial en la estructura electrónica y en el espectro electrónico, y se puede esperar una mejora en la eficiencia de estos colorantes. La situación más favorable es la sustitución en las posiciones c y e (colorante CE2), ya que implica un desplazamiento al rojo del espectro combinado con una mayor desestabilización del HOMO y una mayor diferencia energética entre el orbital LUMO y el límite inferior de la banda de conducción del óxido de titanio.

5.6 Referencias

- ¹ Chen, Z.; Li, F.; Huang, C. *Curr. Org. Chem.* **2007**, *11*, 1241
- ² Mishra, A.; Fischer, M.K.R.; Bäulere, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474.
- ³ Ooyama, Y.; Harima, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2903.
- ⁴ Rhem, J. M.; McLendon, G. L.; Nagasawa, Y.; Yoshihara, K.; Moser, J.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9577.
- ⁵ Ghosh, H. N.; Asbury, J. B.; Lian, T. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6482.
- ⁶ Frontiera, R.R.; Dasgupta, J.; Mathies, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15630.
- ⁷ Hara, K.; Sayama, K.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Arakawa, H. *Chem. Comm.* **2001**, 569.
- ⁸ Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597.
- ⁹ Hara, K.; Tachibana, Y.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *77*, 89.
- ¹⁰ Hara, K.; Kurashige, M.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 783.
- ¹¹ Wang, Z.; Cui, Y.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Hara, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17017.
- ¹² Hara, K.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Langmuir* **2004**, *20*, 4205.
- ¹³ Wang, Z.; Hara, K.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S.; Arakawa, H.; Sugihara, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3907.
- ¹⁴ Kurashige, Y.; Nakajima, T.; Kurashige, S.; Hirao, K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5544.
- ¹⁵ Wong, B. M.; Cordaro, J. G. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 21403.
- ¹⁶ Stein, T.; Kronik, L.; Baer, R. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 244119.
- ¹⁷ Zhang, X.; Zhang, J.; Xia, Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2008**, *194*, 167.

¹⁸ Koops, S.E.; O'Regan, B.C.; Barnes, P.R.F.; Durrant, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4808.

¹⁹ Koops, S.E.; Barnes, P.R.F.; O'Regan, B.C.; Durrant, J.R. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8054.

²⁰ Kandavelu, V.; Huang, H.; Jian, J.; Yang, T.; Wang, K.; Huang, S. *Solar Energy* **2009**, *83*, 574.



CONCLUSIONES FINALES

Conclusiones finales

En este trabajo se han analizado diferentes aspectos relacionados con el funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas por un colorante.

En primer lugar se han analizado los procesos de adsorción y disociación del metanol, uno de los disolventes empleados en este tipo de celdas, sobre la superficie (110) del óxido de titanio. En la superficie estequiométrica las formas molecular y disociada tienen prácticamente la misma energía. Las simulaciones de dinámica molecular a temperatura moderada permiten observar el proceso de disociación. Los resultados dependen significativamente de las condiciones técnicas empleadas, sobre todo del espesor del modelo, pero pueden obtenerse valores de energía convergidos empleando modelos alrededor de las 6 capas. Por otro lado, en la superficie con vacantes de oxígeno se han considerado tres sitios diferentes para la adsorción, siendo el más favorable el correspondiente a la adsorción sobre la vacante. En este caso, la forma disociada está claramente favorecida sobre la molecular. El análisis energético ha permitido asignar los dos picos que aparecen en el espectro TPD a la desorción desde los sitios estequiométricos y desde las vacantes de oxígeno, encontrándose una buena correspondencia entre los datos teóricos y experimentales.

Por otra parte, se ha evaluado la idoneidad de diferentes colorantes para su uso en este tipo de celdas. Para ello se ha analizado la estructura electrónica y el espectro electrónico de absorción de los colorantes aislados y adsorbidos sobre diferentes agregados de TiO_2 . Se ha comenzado con colorantes sencillos, cuyas propiedades han sido estudiadas anteriormente, como la alizarina (sensibilizador de tipo I) y el catecol (sensibilizador de tipo II).

Se ha comprobado que la TD-DFT implementada en tiempo real describe correctamente el espectro de moléculas orgánicas sencillas, así como el efecto que tiene sobre el espectro la adsorción de estas moléculas sobre TiO_2 . La implementación en el dominio de frecuencias y la implementación en tiempo real dan resultados prácticamente idénticos cuando se utiliza el mismo funcional de correlación-intercambio. La primera implementación tiene la ventaja de que permite obtener la

descomposición de las excitaciones mientras que la segunda permite aumentar el tamaño del sistema hasta el rango de nanopartículas comparables con los sistemas estudiados experimentalmente.

Un modelo mínimo de adsorción conteniendo un único átomo de Ti es suficiente para reproducir el comportamiento básico en la zona de baja energía del espectro electrónico de los sistemas alizarina-TiO₂ y catecol-TiO₂. Sin embargo, es necesario aumentar el tamaño del agregado para reproducir correctamente la estructura electrónica del sistema y para describir adecuadamente el efecto de la deslocalización electrónica en el semiconductor. El agregado con 6 unidades de TiO₂ sería el modelo más pequeño con el que se podrían simular de forma semicuantitativa las características esenciales de la estructura electrónica del sistema alizarina-TiO₂. Sin embargo, para obtener buenos resultados con los modelos de catecol adsorbido es necesario emplear un modelo más grande, el agregado con 15 unidades de TiO₂. Esta diferencia está relacionada con el hecho de que el catecol es un sensibilizador de tipo II y por tanto las transiciones en la zona de baja energía del espectro se producen hacia estados con elevada contribución del soporte.

Se ha realizado también el análisis de los diferentes modos de adsorción del catecol sobre los agregados de TiO₂ y de cómo afectan los distintos modos al espectro de absorción, un aspecto sobre el que existe cierta controversia en la bibliografía. El modo de adsorción más estable sobre los agregados utilizados es el modo bidentado de tipo quelato, con los dos oxígenos del catecol enlazados al mismo átomo de Ti, si bien la diferencia energética entre los modos monodentado y bidentado en los agregados de mayor tamaño es pequeña. Sin embargo, la adsorción disociativa bidentada de tipo quelato implica un mejor acoplamiento entre la molécula y el agregado, que se traducirá en un proceso de transferencia de carga más efectivo.

La TD-DFT también describe satisfactoriamente el espectro electrónico de varios colorantes de la familia de las cumarinas que se han considerado: C343, NKX-2311, NKX-2586, NKX-2753 y NKX-2593. No obstante, la concordancia con el espectro experimental es mejor cuanto más pequeña es la molécula de colorante ya que al aumentar el tamaño del sensibilizador la excitación electrónica adquiere carácter de

transferencia de carga a largo alcance, excitaciones para las cuales la TDDFT da valores subestimados.

Se ha establecido una relación entre diferentes parámetros obtenidos teóricamente con la eficiencia de los colorantes. Dichos parámetros son la posición del máximo de la banda principal del espectro, la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO*, y la posición del orbital LUMO* respecto al límite inferior de la banda de conducción de la nanopartícula de óxido de titanio. La utilización de tales criterios aporta una eficiencia relativa de los sensibilizadores cuya secuencia concuerda con los datos experimentales con la excepción del colorante NKX-2586, cuya eficiencia es mucho menor que la que cabría esperar a partir de nuestros resultados. Se ha argumentado que esta desviación se debe a la formación de agregados de moléculas de colorante sobre la superficie del semiconductor, fenómeno que origina una importante disminución de la eficiencia global de las celdas.

Por último se muestra cómo pueden aplicarse los criterios establecidos como una ayuda para el diseño de nuevos colorantes, más eficientes. Partiendo del núcleo de la molécula de NKX-2311 la introducción de un grupo $-NH_2$ podría mejorar la eficiencia del sensibilizador, debido a una inestabilización significativa del orbital HOMO acompañada de sólo una ligera inestabilización del LUMO, lo cual da lugar a un desplazamiento al rojo del máximo de la banda principal del espectro. La introducción del sustituyente $-CH-CH_2-CH-$ no introduce ningún cambio significativo en la estructura electrónica del colorante, por lo que tampoco mejora la captación de energía, si bien su presencia podría inhibir la formación de agregados del colorante sobre el soporte. Por último, la introducción del grupo $-CH-CH=C-$ sí produce un cambio sustancial en la estructura electrónica y en el espectro electrónico, y se puede esperar también una mejora en la eficiencia de estos colorantes.

Publicaciones

Methanol adsorption and dissociation on TiO₂ (110) from first principles calculations.

Sánchez-de-Armas, R.; Oviedo, J.; San Miguel, M.A.; Sanz, J.F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10023.

Methanol and Water Dissociation on TiO₂ (110): The Role of Surface Oxygen.

Oviedo, J.; Sánchez-de-Armas, R.; San Miguel, M.A.; Sanz, J.F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17737.

Real-Time TD-DFT Simulations in Dye Sensitized Solar Cells: the Electronic Absorption Spectrum of Alizarin Supported on TiO₂ Nanoclusters.

Sánchez-de-Armas, R.; Oviedo, J.; San Miguel, M.A.; Sanz, J.F.; Ordejón, P.; Pruneda, M. (Enviado a Journal of Chemical Theory and Computation)

Electronic structure and optical spectra of catechol on TiO₂ nanoparticles from real time TD-DFT simulations.

Sánchez-de-Armas, R.; San Miguel, M.A.; Oviedo, J.; Márquez, A.; Sanz, J.F. (Enviado a Physical Chemistry Chemical Physics)

