

SIMULACIONES FOTODINÁMICAS DE MATERIALES PARA CELDAS SOLARES ORGÁNICAS

Tesis presentada como parte de los requisitos para
optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas



Lic. Carlos Raúl Medrano

Director: Prof. Dr. Cristián G. Sánchez



Departamento de Química Teórica y Computacional
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Nacional de Córdoba
Córdoba, Octubre de 2019

Córdoba, 28 de Octubre de 2019

El presente trabajo fue realizado en el Departamento de Química Teórica y Computacional de la Facultad de Ciencias Químicas bajo la dirección del Dr. Cristián G. Sánchez y se presentará a consideración de dicha Facultad para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Director:

Prof. Dr. Cristián G. Sánchez

Comisión de tesis:

Prof. Dr. Ezequiel Pedro Marcos Leiva

Prof. Dr. Gustavo Ariel Pino

Prof. Dr. Marcelo Puiatti

Evaluador externo:

Prof. Dr. Heriberto Fabio Busnengo

Agradecimientos

Mientras escribo estas líneas, en un par de horas comienza el toque de queda en Chile. Un toque de queda en democracia. Mientras escribo esto, en Chile el pueblo está en las calles reclamando por una sociedad más justa e igualitaria. Más de 30 años de continuas políticas neoliberales colocan a Chile entre las sociedades más desiguales de Latinoamérica. Donde la mercantilización de los derechos sociales ha llevado por ejemplo a tener una de las educaciones superiores más caras del mundo, mientras acá la educación pública es gratuita. Una protesta social iniciada por estudiantes de secundario que no les tienen miedo a los militares, a quienes se fueron sumando profesores, laburantes y todo el pueblo chileno. Y el presidente Sebastián Piñera salió a decir “Estamos en Guerra” soltando a los militares a la calle. El número de muertos ya asciende a 18. Parece que este tipo está en guerra con su propio pueblo. “Chile es el modelo a seguir” decían algunos de este lado de la cordillera... Me permito escribir estas líneas para que valoremos la educación pública y gratuita que tenemos en Argentina, que hemos ganado gracias a nuestras luchas históricas por ese derecho y que en estos últimos años se ha puesto en tela de juicio por algunos dirigentes políticos que ni vale la pena nombrar. También para que no hagamos oídos sordos a lo que está pasando con nuestros hermanos chilenos y abracemos y apoyemos su reclamo por una sociedad más justa. Basta de neoliberalismo en Latinoamérica. Un fuerte abrazo y mi apoyo a mis amigos y a todo el pueblo Chileno #ChileDespertó #RenunciáPiñera.

Volviendo al motivo original de estas líneas, quiero agradecer a mi director, que más que director yo lo considero un Gurú. Aquel maestro espiritual que además de mostrarte el camino y enseñarte su sabiduría, es capaz de escucharte y darte los mejores consejos tanto en el plano académico como en el personal. Una persona con una capacidad intelectual increíble pero a su vez con una humildad diría que hasta rara en su especie. Gracias por creer en mi y por toda la ayuda propiciada estos años. Es realmente un gusto trabajar con vos. Además, quiero agradecerle a Lourdes por tratarme como a un hijo en varias ocasiones. En particular cocinando en su propia casa mientras yo terminaba de escribir la primera versión de la tesis. Gracias infinitas. Claramente esto no hubiera sido posible sin ustedes. Les quiero mucho.

Gracias a los miembros de la comisión asesora, Gustavo, Marcelo y Ezequiel por las discusiones durante el desarrollo de la tesis y el interés genuino en el trabajo. Gracias al Dr. Busnengo por aceptar la tarea de evaluar esta tesis. A Carlos Palma, por su entusiasmo científico y su constante motivación para trabajar juntos. A Thomas Fraeunheim, por invitarme a una estadía en Bremen y ofrecerme la posibilidad de encarar un proyecto en su grupo de investigación.

Quiero agradecer a la escuela primaria Gobernador Álvarez, por aquellos primeros pasos en mi formación inicial y en particular a la maestra Teresita Salli por contarme de la existencia de la Esc. Sup. de Com. Manuel Belgrano en los últimos meses de quinto grado. Por envalentonarme a mí y a mi vieja para rendir el examen de ingreso. Por supuesto que yo no entendía absolutamente nada en ese momento de lo que significaba esa decisión tan importante en mi vida.

A la Esc. Sup. de Com. Manuel Belgrano por enseñarme a pensar de una manera crítica y a no conformarme con las realidades que me parecen injustas. En particular agradecer a mi profe de Biofísica Silvana Durilem por mostrarme su pasión por la ciencia y sus clases y explicaciones super originales con todo el amor de quien adora la profesión de docente. A mi profe de Derecho ambiental y Técnicas de Laboratorio Norma Pollet, quien por un lado me introdujo al fascinante e infinito mundo de la química orgánica y por el otro me enseñó la importancia del medio ambiente y nuestro compromiso como ciudadanos en defenderlo. A mi profe de epistemología Aldo Chávez, por presentarnos a personajes como Kuhn, Lakatos y Feyerabend y hacernos pensar en el ¿Por qué? ¿Para qué? ¿Por quién? y ¿Para quién? de la ciencia. Preguntas que me parecen extremadamente necesarias en nuestra labor como profesionales y al día de hoy, no consigo entender cómo es posible que no formen parte de la currícula de las carreras en nuestra facultad. Por último a mi profe de historia Alejandra Amuchastegui, por contagiarme su amor por la historia, enseñarnos a analizar los acontecimientos en sus contextos históricos, a no caer en el facilismo de “buenos y malos” y a no olvidar nuestra historia para luchar siempre por un futuro más justo.

A la Universidad Nacional de Córdoba, que ya no se si es mi segunda casa o la primera. Gracias por la educación pública y gratuita de excelencia que me brindaron desde que tengo 11 años, en mi paso por el secundario, la licenciatura en Química y ahora el Doctorado. Gracias también a la Facultad de Ciencias Químicas que además de brindarme la formación de grado y posgrado solventó económicamente proyectos de extensión y articulación universitaria en los que me ha tocado participar como miembro del equipo y también como co-director. Es sumamente importante que la Facultad apoye y reconozca este tipo de actividades que promueven la co-construcción del conocimiento con otros actores sociales fuera del ámbito universitario.

A la incubadora de empresas de la UNC, por avalar, apoyar y darnos el espacio

para nuestro emprendimiento Quantum Dynamics que junto con Cristián, Franco y Cande, iniciamos al comienzo de mi doctorado. Una experiencia fantástica y llena de aprendizajes. Celebro que tengamos una incubadora para generar empresas de base tecnológica a partir de ideas originales que salen de nuestra propia Universidad.

Agradezco a las políticas públicas implementadas por el estado nacional presente hasta el 2015, apostando a la Universidad pública y gratuita de calidad y al sistema científico tecnológico. En particular agradezco la beca bicentenario que me permitió estudiar sin tener que trabajar durante la licenciatura, 2 becas de estímulo a la vocación científica durante los últimos años de la carrera, y la beca doctoral de CONICET.

A mi psicólogo Victor Hugo Campos, quien me inició en el extraordinario mundo de la terapia cognitiva y me brindó las herramientas para “convivir con lo que soy para ser quien quiero ser”. Gracias por inciarne también en la filosofía Zen, la meditación, y por los innumerables intercambios de libros, películas, política y ciencia. Es realmente un gusto ir a terapia con vos.

A mi profe de percu africana el Sopa, por compartir su talento y conocimiento con la humildad y alegría que lo caracteriza. A mi profe de salsa y bachata Migue Flores, por enseñarme, apostar en mí y entrenarme en el hermoso mundo de la danza. A la mejor compañera de baile que uno podría tener, Romi Silva. Gracias por todo lo compartido y por las coreos juntos :) y perdón por abandonarte este último año! Les quiero mucho. A mi profe de alemán Naty Yáñez, la mejor profe del Goethe Institut sin duda. Gracias por la paciencia, los juegos, las clases y los consejos para aprender este idioma tan hermoso que es el alemán y que me abrió tantas puertas para mi desarrollo profesional y me permitió viajar 2 veces a Alemania. Sin duda no lo hubiese logrado sin vos.

A mis amigos del secundario, la banda del pretzel (corriente fundadora): el enano (Nahuel), Larry (Joa) y la tota (Ángel), con quienes sobrevivimos al hostigamiento constante que sufrimos durante los primeros 3-4 años del secundario (Si... éramos unos frikis... ojo... no estoy justificando el bullying), hasta que pegamos el estirón y equiparamos alturas con nuestros compañeros más grandes (bueno, todos menos el enano que nunca creció, pero a esa altura ya lo podíamos defender nosotros). También a la banda del pretzel-XL, donde se sumaron Cani (Otto), el Vikingo (Gabi), Bombi (Flor) y la Flany (Dani). Gracias por todos los hermosos momentos vividos juntas.

A mis amigos de la facu, los somostangilesjuntxs: el Lobito, la Vane, la Dani, el Lémur, el Mati Liendro, la Romi, Biancófilo, la Guada, el Crico y Crushka. Ah! Y cómo olvidarme de Nery Furtado. Claramente la carrera no hubiera sido la misma sin ustedes. Hermoso grupo. Les quiero a montones. A la Dani, por ser una amiga super tierna (rwau) que siempre está cuando se necesita. Es esa oreja perfecta capaz

de escucharte en los momentos que más hace falta y te da los mejores consejos. Además de compartir cierto grado de locura en la que nos reímos de todo (tcha... Dani...). Al lobo, por ser prácticamente un hermano desde que nos conocimos en la facu. Un chabón con el corazón tan grande que no le cabe en el pecho. Otro con el que nos hartamos de pelotudear sanamente y compartir momentos tanto difíciles como gratos y llenos de felicidad. Sé que últimamente no nos vemos tanto pero también sé que siempre cuento con vos hermano, de eso no tengo duda. Acá también quiero agradecer a tu vieja, la Ale, quien se ha portado conmigo como una segunda madre. Te quiero mucho Ale!

A Nirvana y Eloisa del grupo Settlers con quienes hemos compartido juegos de mesa durante nuestras etapas doctorales y forjamos amistades que persisten a la distancia al día de hoy.

A lxs olímpicxs, un hermoso grupo de científicxs que arrancamos a juntarnos con la excusa de hacer deportes y terminamos haciendo juntadas para divertirnos, viajando a los juegos deportivos de CONICET, ganando copas y hasta defendiendo nuestro derechos en las marchas (algo que parece que cada vez es más necesario). Siempre les llevo en mi corazón. A Roxy, por el amor y la compañía en nuestros años juntos. Gracias por bancarme y por todos los momentos compartidos. Sos una persona excepcional.

Quiero agradecer a mis colegas del DQTC, con los que hemos compartido mucha ciencia, asados y luchas. A Belén, por creer en mí, por la paciencia y por ayudarme tanto en los primeros pasos de este camino. Al tío socialista Luis, por ser una de las personas más cultas que conozco y compartir su sabiduría constantemente, gracias también por el apoyo incondicional y el confiar en nosotros para actualizar la guía de mate 2 e intentar hacerla más pedagógica, más práctica y divertida para les alumnes. A Germán, por su amistad y por siempre estar dispuesto a ayudarme y compartir su conocimiento. Y también por aquella campera que me salvó la vida en mi primer viaje a Alemania. Al Rodri Quiroga por las interminables charlas políticas y su compromiso con el gremio de ADIUC, siempre defendiendo los derechos de les docentes e investigadores universitarios. Al box de becaries, que en este último tiempo han estado presente compartiendo lindos momentos, charlas y mates siesteros, Juan (the real one), el José, Tintín, la Dalmatian, Nathaniel y la Elu.

Al grupo de dinámica cuántica, Cande, Franco, Dalmatian, Mati, Oscar, Tincho T. y Fedé. Al Fedé por el intercambio científico, el bardo continuo, las risas y los momentos de lucha compartidos. A la Dalma por todos los momentos compartidos, las bardeadas, los proyectos juntos, por tu amistad, por bancarme hasta cuando no me banco ni yo y por los peores mates que tomé en mi vida (aaaAAGGHH). Na mentira, hay peores. A la Cande porque además de ser una excelente compañera de trabajo es una amiga excepcional, de esas personas con las que podés

contar en cualquier momento. A Franco, que ya más que un amigo es un hermano para mí. Una persona increíble, con un talento y una pasión por la ciencia que contagia e inspira. Pero a su vez con una visión social y empuje por cambiar las cosas que motivan a cualquiera que esté a su lado. Una persona además con la que literalmente me cago de risa y compartimos momentos de ocio del tipo excelentes. No hace falta mencionar las toneladas de carcajadas DIARIAS que nos produce la bastardización cannabis mediadas ahora por la red del tipo Schwifi (lamao). Además, es una persona que siempre estuvo en los momentos difíciles y me acompañó incondicionalmente.

A Neko y Kiefer, dos grandes personas que la vida me cruzó en Berlín y que en muy poco tiempo se ganaron un espacio en mi corazón. A Carol, por los hermosos e intensos momentos vividos juntos.

A los locos de la casa de barrio JardínS, el vikingo, LujánS y el negro Mocte (¿Qué te pensás chenegra?). Si esa casa hablara muchaches... AYyy.. BAAaaAAss-ta. Por los hermosos momentos vividos en la casa y la hermandad que generamos en tan poco tiempo. Por aquellas cenas compartidas, las tardes de música y los bardos constantes. Siempre es lindo llegar a casa y que haya ruido. Les quiero y extraño mucho. A Pablo, mi amigo-hermanito mayor, mi profe de Basquet en el cole, mi profe de guitarra, una persona que quiero mucho. A la Yadi y la Pao, dos personas increíbles con la que nos tocó convivir en Córdoba durante un mes y medio y que quiero un montonazo. Sé que pronto nos volveremos a ver.

A la juguetería Mis Chiches, fuente de trabajo en aquellas semanas de vacaciones durante la carrera. En particular a Nora y Matu, quienes han sido como madres postizas para mí. Gracias por todo el cariño, los helados y los mates compartidos en el negocio.

Por último quiero agradecer a mi familia. A mis tías Victoria y Negra por brindarme tanto amor y apoyo incondicional desde pequeño. A mi tío Toti, por ser mi abogado de referencia, por enseñarme montones de cosas y por estar siempre. A mi abuelo, que aunque ya no esté con nosotros lo llevo siempre en mi corazón. Él hizo de padre durante los primeros años de mi vida. A mi tío Eduardo que también estuvo muy presente en mi infancia haciendo las veces de tío y las veces de hermano mayor cuando peleábamos. A mi viejo, que llegó cuando yo tenía 6 años y se quedó para siempre. Gracias por bancarme en todas las que me propuse y apoyarme siempre. Y gracias por bancar y ayudar a mi vieja, porque criar sola no es para nada fácil. Gracias a mi vieja que me dió todo. Estoy seguro de que más de una vez, no comió ella para darme a mí. Fuente de amor puro e incondicional, jamás me dijo lo que tenía que hacer y siempre me dió la libertad de elegir lo que yo quiera para mi futuro. Me acompañó y me acompaña siempre en cada una de las decisiones que tomo. Y me ayuda siempre como pueda. Siempre está pendiente de mí y de mi bienestar. Por ese cuidado y amor incondicional en la vida, muchísimas

gracias vieja. Te amo.

A todes les que hicieron esta tesis posible, GRACIAS.

Índice general

Agradecimientos	v
Lista de abreviaturas	xxi
Resumen	xxiii
1. Introducción	1
1.1. Objetivos	3
1.2. Publicaciones	5
2. Métodos computacionales	9
2.1. Estructura electrónica	9
2.2. Dinámica electrónica	13
2.2.1. Perturbación tipo delta de Dirac	14
2.2.2. Perturbación tipo láser continuo	15
2.2.3. Perturbación tipo láser pulsado	16
2.3. Dinámica de Ehrenfest	17
2.4. Dinámica electrónica con cond. periódicas	18
2.5. Dinámica molecular Born-Oppenheimer	19
3. Propiedades ópticas y transferencia de carga en nanofibrillas orgánicas	23
3.1. Diimidaz de perileno como aceptores en OSC	25
3.2. Espectros de absorción simulados	26
3.3. TC en complejos donador-aceptor	29
3.4. Importancia de las cadenas alquílicas	31
3.4.1. Naturaleza química	32
3.4.2. Largo de las cadenas	33
3.5. Influencia del desorden térmico	35
3.6. Corriente pi	36
3.7. Conclusiones	41

4. Estudio de la transferencia de carga ultrarrápida en un complejo nanodiamante-aceptor	47
4.1. Nanodiamantes: Historia, estructura y propiedades	49
4.2. Cálculo de energías de superficie	51
4.3. Propiedades opt. y electrónicas de nanodiamantes	52
4.4. Transferencia de carga ultrarrápida	54
4.5. Mecanismo “puerta trampa”	56
4.6. Influencia del desorden térmico	58
4.7. Influencia de la naturaleza de la superficie	60
4.8. Cálculos de ionización, afinidad y dureza	60
4.9. Dependencia con el movimiento nuclear	64
4.10. Conclusiones	65
5. Transferencia de carga en nanocintas de grafeno sensibilizadas con colorantes	73
5.1. Grafeno en futuras aplicaciones fotovoltaicas	74
5.2. Grafeno y nanocintas de carbono	76
5.3. Convergencia de propiedades opt. y electrónicas	77
5.4. Sistemas propuestos y propiedades ópticas	81
5.5. TC en sistemas nanocinta y monocapa	84
5.6. Mecanismo	87
5.7. Conclusiones	90
6. Conclusiones generales y proyecciones	97
6.1. Conclusiones	97
6.2. Proyecciones	101
A. Cálculos adicionales del capítulo 4	105
A.1. Sistema nanodiamante+PDI covalente	105
A.2. Dependencia con la perturbación	106
A.3. Dependencia de la TC con la distancia y el tamaño del ND	107
A.4. Simulaciones de Ehrenfest	108

Índice de tablas

3.1. Comparación de la longitud de onda de absorción (en nm) para carbazol y PDI en vacío obtenida mediante simulaciones de TD-DFTB con los valores experimentales encontrados en literatura. La tabla muestra los dos picos de mayor longitud de onda para cada molécula.	28
3.2. Energías del orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y del orbital desocupado de menor energía (LUMO) en eV para D1 y A1.	30
4.1. Energías de superficie de superficies de diamante de bajo índice (expresadas en eV por sitio de superficie y calculadas con el modelo DFTB). Los valores obtenidos están comparados con los presentes en bibliografía.	53
4.2. Energías de ionización, afinidades electrónicas y durezas verticales para la PDI y ND. Todos los valores están expresado en eV.	63
5.1. Eficiencias cuánticas de los procesos de transferencia de carga.	87

Índice de figuras

3.1. Típicas arquitecturas de OSC. Adaptado de [1]	23
3.2. Esquema de los pasos fundamentales en celdas solares orgánicas de heterouniones. Adaptado de [1]	24
3.3. Molécula de PDI	25
3.4. (izquierda) Estructuras moleculares individuales de los derivados de PDI y carbazol utilizados. (derecha) Representación del complejo A1+D1.	26
3.5. Espectros de absorción simulados para el carbazol (a) y la PDI (b) comparados con los espectros experimentales en metanol [24] y en una mezcla 2:1:1 de dietiléter-etanol-tolueno [25], respectivamente.	27
3.6. (a) Complejo D1+A1. (b) Espectro de absorción simulado para el complejo D1+A1 (en negro), D1 (en rojo, línea punteada) y A1 (en verde, línea punteada).	29
3.7. (a) Complejo D1+A1. En rojo una representación de la perturbación aplicada. También se muestra un esquema de los orbitales frontera involucrados en el proceso simulado. (b) Δq en función del tiempo para el donador D1 (en rojo) y el aceptor A1 (en negro).	30
3.8. Δq en función del tiempo para el complejo donador-aceptor sin cadenas alquílicas.	31
3.9. (a) Representación del complejo A1+D1 con el sustituyente oxígeno en el C7 de la cadena hidrocarbonada del donador (oxígeno en color rojo y representación de esfera). (b) Δq en función del tiempo para distintos agregados con diferentes sustituyentes en la cadena del donador.	32
3.10. (a) Representación del complejo A1+D1 con el sustituyente oxígeno en el C7 ambas cadenas hidrocarbonadas del aceptor (oxígeno en color rojo y representación de esfera). (b) Δq en función del tiempo para distintos agregados con diferentes sustituyentes en la cadena del aceptor.	34

3.11. (a) Representación de algunos complejos D1+A1 con distintos largos de cadena. (b) Δq del donador en función del tiempo para complejos D1+A1 con distintos largos de cadena (desde 9 hasta 18 átomos de C).	35
3.12. (a) Carga en función del tiempo para un conjunto de configuraciones del complejo de A1+D1 en respuesta a una iluminación láser de 0,01 VÅ ⁻¹ sintonizada con la excitación del aceptor. Las líneas internas corresponden a la carga media del aceptor (rojo) y del donador (azul). La superficie translúcida representa la desviación estándar de la media del conjunto. (b) Representación de las configuraciones muestreadas del complejo respecto de la geometría optimizada.	36
3.13. (a) Complejo A1(1)+A1(2)+D1. (b) Δq en función del tiempo para el complejo A1(1)+A1(2)+D1. (c) Se muestra la suma de la carga de los aceptores para denotar la inyección de carga total en la “nanofibrilla”.	37
3.14. (a) Sistema A1+A1. (b) Δq en función del tiempo para el sistema A1+A1.	38
3.15. (a) Sistema A1(1)+A1(2)+D2. (b) Δq en función del tiempo para el sistema A1(1)+A1(2)+D2.	39
3.16. (a) Sistema nanofibrilla+D1. (b) Δq en función del tiempo para el sistema nanofibrilla+D1.	40
3.17. Representación en colores de la carga neta por molécula a 9 tiempos diferentes, en correspondencia con la dinámica electrónica mostrada en la figura 3.16b. Las moléculas de PDI están numeradas de abajo hacia arriba (desde el 1 al 15).	41
4.1. Esquema de separación de carga en una triada.	47
4.2. Danilenko Vyacheslav Vasilievich, uno de los científicos involucrados en el descubrimiento de la síntesis de nanodiamantes en 1963 en la ex URSS.	49
4.3. Diagrama de fases del carbono, en rojo una línea isoentrópica. Adaptado de [24].	50
4.4. Slabs de diamante con superficies de bajo índice: 100, 110 y 111. En la figura se puede apreciar la vista desde arriba de los <i>slabs</i> así como también el diamante bulk. En color cián se destaca la celda unidad utilizada para realizar los cálculos.	52
4.5. (a) Nanodiamantes hidrogenados de distintos tamaños con forma octédrica irregular.(b) Densidades de estado para los distintos tamaños (referenciadas al nivel de fermi).(c) Espectros de absorción calculados para los distintos tamaños.	53

4.6.	(a) Complejo donor-aceptor ND+PDI junto con esquema de la perturbación láser y la transferencia de carga. (b) Δq en función del tiempo para el donor (curva negra) y el aceptor (curva azul). La perturbación tipo pulso seno cuadrado en sintonía con la transición HOMO-LUMO del aceptor se encuentra representada en rojo. . . .	54
4.7.	(a) Espectro de absorción simulado para el complejo (curva negra), el donor (ND, curva roja), y el aceptor (PDI, curva verde).(b) Momentos dipolares en función del tiempo para el complejo. Están graficados el momento dipolar total (curva negra) y los momentos dipolares por fragmento (donor y aceptor, en rojo y verde respectivamente).	55
4.8.	(arriba) Carga del donor en función del tiempo. (abajo) Poblaciones de los orbitales moleculares del estado fundamental en función del tiempo para el complejo donor-aceptor. Curvas roja y negra son los HOMO y LUMO del aceptor, respectivamente.	57
4.9.	Densidades de estados proyectadas (PDOS) para el complejo donor-aceptor para distintos cargados parciales: (a) Cargado negativo. (b) Cargado positivo. En rojo ND, en verde PDI y la densidad de estados total en negro. La carga se va incrementando en pasos de 0,2 e. El rectángulo violeta representa el <i>gap</i> óptico de la molécula ($\sim 2,2$ eV). En todos los casos, las PDOS están referenciadas al LUMO del sistema.	58
4.10.	(a) Algunas configuraciones muestreadas del complejo. (b) Carga en función del tiempo para un conjunto de configuraciones del complejo de $C_{26}H_{30}+PDI$ en respuesta a una iluminación láser de $0,1 \text{ V\AA}^{-1}$ sintonizada con la excitación del aceptor. Las líneas internas corresponden a la carga media del aceptor (rojo) y del donor (azul). La superficie translúcida representa la desviación estándar de la media del conjunto.	59
4.11.	Estructuras de nanodiamante con diferentes porcentajes de flúor en su estructura	61
4.12.	Carga del donor en función del tiempo para diferentes porcentajes de F en la superficie del ND del complejo.	62
4.13.	Densidades de estados proyectadas (PDOS) para el complejo ND_F+PDI para distintos cargados parciales- (a) Cargado negativo. (b) Cargado positivo. En rojo ND_F, en verde PDI y la densidad de estados total en negro. La carga se incrementa en pasos de 0,2 e. El rectángulo violeta representa el <i>gap</i> óptico de la molécula ($\sim 2,2$ eV). En todos los casos, las PDOS están referenciadas al orbital LUMO del sistema.	62

4.14.	(a)Representación del movimiento nuclear en el nanodiamante.(b) Δq del ND en función del tiempo para el sistema con núcleos fijos (en rojo) y con núcleos móviles (en azul).	64
5.1.	Esquema del arreglo experimental propuesto por Palma. Adaptado de [18].	74
5.2.	Carlos A. Palma.	75
5.3.	Representación esquemática de una lámina de grafeno.	76
5.4.	Diferentes formas de borde de <i>nanoribbons</i> de grafeno. Adaptado de [24].	76
5.5.	(a)Esquema de un 11-AGNR (de once átomos de carbono de ancho). (b) Energía del band gap para distintos anchos de ARGNR. En todos los casos se usaron superceldas compuestas por 20 celdas unidad (largo de la supercelda del <i>ribbon</i>).	78
5.6.	(a)Representación esquemática de la celda unidad y superceldas del 46AGNR. Se muestra el ancho del <i>ribbon</i> (46) dado por el número de átomos de carbono y el largo (x) del <i>ribbon</i> dado por la cantidad de celdas unidad que forman la supercelda. (b)Convergencia del espectro de absorción óptica del 46AGNR a medida que aumenta el tamaño de la supercelda. Se compara con el espectro obtenido usando 200 puntos k (con el método actualmente en desarrollo que se mencionará en el capítulo 6 de conclusiones y proyecciones. . . .	79
5.7.	(a) Espectro de absorción óptica simulado para el grafeno con (rojo) y sin (azul) interacción electrón-hueco, respectivamente. Estos cálculos fueron obtenidos por Louie y sus colaboradores usando un método de primeros principios considerando efectos de muchos cuerpos descrito en la referencia [40]. (b) Comparación con medidas experimentales. En círculos valores tomados de la referencia [23]. Dentro del rectángulo están las mediciones tomadas por Mak y sus colaboradores en la referencia [39]. Figura adaptada de la referencia [40].	80
5.8.	(a) y (c) Representaciones esquemáticas de las monocapa de TDI y 6CGNR sobre 46AGNR10 y 46AGNR8 respectivamente (tener en cuenta que el cálculo del espectro se realiza sobre sistemas 4,5 veces más grandes que estos). (b) y (d) Espectros de absorción correspondientes para los sistemas propuestos. Las figuras muestran los espectros de absorción para el sistema conjunto (línea llena), el sustrato (línea punteada) y la monocapa de colorante correspondiente (línea segmentada). Además en negro se representa la suma algebraica del sustrato y la monocapa por separado.	82

5.9.	Espectros de absorción para la molécula de TDI aislada y su correspondiente monocapa con la estructura mostrada en la figura 5.8a.	84
5.10.	Representaciones de las celdas unidad utilizadas para cada una de las monocapas y subcapas de colorantes sobre 46-AGNR estudiadas.	85
5.11.	(Arriba) $\Delta q(t)$ de las moléculas en función del tiempo para cada uno de los sistemas estudiados. (Abajo) Energía total del sistema en función del tiempo.	86
5.12.	(Arriba) Densidades de estado totales para cada sistema y densidades proyectadas para la plataforma y la monocapa de colorantes correspondiente. (Abajo) Poblaciones relativas de los estados resueltas en energía y tiempo que dura la dinámica. En azul los estados que se despueblan, en rojo los estados que se pueblan.	88
5.13.	Representación de la combinación de los orbitales involucrados en las transferencias de carga estudiadas. (Arriba) Vista por encima de la plataforma. (Abajo) Vista lateral. Se aprecia la separación de los orbitales entre el sustrato y la monocapa.	89
5.14.	Momentos dipolares en función del tiempo durante la dinámica de transferencia de carga de los sistemas monocapa de 6CGNR (a) y TDI (b). El μ_y es paralelo al plano del <i>ribbon</i> y es perpendicular a la dirección periódica (largo) del <i>ribbon</i> . El μ_x es normal al plano del sustrato.	90
6.1.	Modelos posibles para un colorante acoplado a un cuasicontinuo o continuo. En el caso (a) el cuasicontinuo está desocupado, en el caso (b) ocupado. El caso (c) representa un continuo metálico que se encuentra ocupado hasta un nivel intermedio entre los estados fundamental y excitado molecular.	98
6.2.	Estructura electrónica del sistema mostrado en la figura 6.1a una vez tenida en cuenta la perturbación representada por los elementos de matriz V_{el}	100
A.1.	(a) Sistema donador-aceptor ND+PDI covalente junto con esquema de la perturbación láser y la transferencia de carga. (b) Δq en función del tiempo para el donador (curva negra) y el aceptor (curva azul). La perturbación tipo pulso seno cuadrado en sintonía con la transición HOMO-LUMO del aceptor se encuentra representada en rojo.	105

A.2.	(a) Δq del donador en función del tiempo para distintas intensidades de campo aplicadas (desde 0,01 a 0,10 eVÅ ⁻¹ . En todos los casos se mantiene el ancho del pulso fijo en 50 fs.(b) Δq en función del tiempo para el donador para distintos anchos de pulso. En todos los casos se mantiene constante la intensidad del campo aplicado en 0,10 eVÅ ⁻¹	106
A.3.	(a)Carga final del donador en función de la distancia entre el donador (nanodiamante) y el aceptor (PDI). El eje de las ordenadas tiene escala logarítmica. En todos los casos, el ancho del pulso fue de 50 fs y la intensidad de campo 0,10 eVÅ ⁻¹ .(b) Δq en función del tiempo para el donador para nanodiamantes de distintos tamaños acoplados con PDI. En todos los casos se mantiene constante el ancho del pulso en 50 fs y la intensidad del campo aplicado en 0,10 eVÅ ⁻¹	107
A.4.	Δq del donador en función del tiempo para distintos valores de intensidad de campo (en eVÅ ⁻¹) para el sistema ND+PDI cuando los núcleos son móviles.	108

Lista de abreviaturas

Abreviaturas

Abreviatura	Significado
AGNR	<i>Armchair Graphene Nanoribbon</i> (Nanocinta de grafeno con borde <i>armchair</i>)
BHJ	<i>Bulk Heterojunction</i>
CGNR	<i>Cove Graphene Nanoribbon</i> (Nanocinta de grafeno con borde <i>cove</i>)
D-A	Donor-aceptor
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoría del funcional de la densidad)
DFTB+	Implementación del método SCC-DFTB ¹
DOS	<i>Density of States</i> (Densidad de estados)
DSSC	<i>Dye Sensitized Solar Cell</i> (Celdas solares sensibilizadas por colorantes)
EAE	Energía de afinidad electrónica
EAE_V	Energía de afinidad electrónica vertical
EI	Energía de ionización
EI_V	Energía de ionización vertical
GNR	<i>Graphene Nanoribbon</i> (Nanocinta de grafeno)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular ocupado de mayor energía)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular desocupado de menor energía)
MonLay	<i>Monolayer</i> (Monocapa)
ND	<i>Nanodiamond</i> (Nanodiamante)
OSC	<i>Organic Solar Cell</i> (Celda solar orgánica)
PCE	<i>Power Conversion Efficiency</i> (Eficiencia de conversión de potencia)
PDI	<i>Perylene di-imide</i> (Di-imida de perileno)
PDOS	<i>Projected Density of States</i> (Densidad de estados proyectada)
PHJ	<i>Planar Heterojunction</i>

¹B Aradi, B Hourahine, and T. Frauenheim. JPCA, 111(26):5678–5684, 2007

SCC-DFTB	<i>Self Consistent Charge Density Functional Tight-Binding</i> (<i>Tight-binding</i> autoconsistente basado en la teoría del funcional de la densidad)
SubLay	<i>Sublayer</i> (Subcapa)
TC	Transferencia de carga
TD-DFT	<i>Time-dependent Density Functional Theory</i> (Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo)
TD-DFTB	<i>Time-dependent Density Functional Tight-Binding</i> (<i>Tight-binding</i> basado en TD-DFT)
TDI	<i>Terrylene di-imide</i> (Di-imida de terrileno)

Resumen

Para lograr un verdadero desarrollo sostenible y amigable con el medio ambiente resulta imperioso el abandono de los sistemas productivos dependientes exclusivamente de combustibles fósiles no renovables y la consecuente diversificación de la matriz energética a nivel mundial. Esta diversificación debe involucrar necesariamente el uso de fuentes de energías renovables tales como: eólica, hidroeléctrica, solar, biomasa, etc. En particular, la energía solar representa un altísimo potencial para su aprovechamiento como fuente de calor en artefactos termosolares o incluso para la generación de corriente eléctrica en dispositivos fotovoltaicos. El desarrollo de nuevas y más eficientes tecnologías para el aprovechamiento de la energía solar serán claves para esta transición energética hacia un modelo de desarrollo sostenible. En este sentido, las celdas solares orgánicas representan un campo de investigación muy dinámico en la actualidad con alentadores proyecciones para el futuro. Esto se debe a su bajo costo de producción, potencial bajo impacto ambiental, sus propiedades plásticas y la infinita combinación de materiales que ofrece la química orgánica.

Por otro lado, la dinámica cuántica electrónica representa una poderosa herramienta para el estudio de la interacción de la materia con la luz. Permite estudiar, determinar y predecir las propiedades ópticas y electrónicas de un material como su espectro de absorción óptica y su capacidad de generar procesos de transferencia de carga. Tomando la necesidad de desarrollo del campo de las celdas solares orgánicas y aprovechando la experiencia en dinámica cuántica electrónica del grupo, en esta tesis se planteó el uso de la técnica TD-DFTB para realizar un estudio computacional sobre las propiedades optoelectrónicas de materiales para este tipo de celdas.

Los agregados moleculares representan las unidades fundamentales de la capa activa de las celdas solares orgánicas actuales. A partir de la evidencia presentada en un trabajo experimental, se estudiaron los espectros de absorción de moléculas orgánicas que forman parte de nanofibrillas orgánicas. Se estudió el mecanismo de transferencia de carga fotoinducido en estas nanoestructuras moleculares no covalentes y se demostró que las cadenas alquílicas funcionan como un cable molecular que sintoniza la transferencia electrónica interfacial. Se demuestra que las cadenas

alquílicas cumplen un rol fundamental en el proceso de transferencia de carga en estos sistemas.

Por otro lado, se propuso un nuevo sistema formado por un nanodiamante hidrogenado que interactúa con una molécula aceptora. El sistema muestra una transferencia de carga ultrarrápida en la escala de unas pocas decenas de fs después de la fotoexcitación del aceptor. Algo inusual del sistema es que luego del proceso de transferencia de carga, el sistema alcanza un estado estacionario estable que muestra una separación de carga extremadamente eficiente. Dada la rapidez con la que se alcanza este estado de separación de carga en el proceso y que el método no contempla el movimiento nuclear, se propone un mecanismo nuevo de transferencia de carga en el que se encuentra involucrado un reordenamiento puramente electrónico.

Finalmente se presentaron simulaciones de dinámica electrónica en sistemas periódicos realizadas por primera vez en el grupo. Los sistemas aquí estudiados fueron nanocintas de grafeno sensibilizadas con monocapas de moléculasceptoras o donoras. La motivación fue reproducir los experimentos sobre sensibilización de grafeno con monocapas de colorantes. Estos sistemas representan una potencial nueva arquitectura de celdas solares orgánicas en las que es posible el control nanomorfológico de la capa activa.

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad nos encontramos bombardeados constantemente por el avance de la ciencia y la tecnología. Estos avances y descubrimientos se dan en las más variadas áreas. Por ejemplo, en tecnología espacial, el debut del cohete Falcon Heavy de la empresa SpaceX el 6 de febrero de 2018 marcó un hito de la empresa de Elon Musk en el uso de cohetes reutilizables. En medicina, el 15 de abril de 2019, científicos de la universidad de Tel Aviv usaron impresión 3D para fabricar por primera vez un corazón completo con células, vasos sanguíneos, ventrículos y cámaras a partir de tejidos grasos extraídos de humanos [1]. Incluso aquellos descubrimientos con los que no nos sentimos tan cómodos, como el anuncio del científico He Jiankui en noviembre del 2018, quien usó la tecnología de edición genética CRISPR para obtener los primeros bebés humanos modificados genéticamente, generando una gran controversia en el área de la biotecnología y bioética por razones obvias [2]. Lo cierto es que más allá de los avances científico-tecnológicos actuales, es probable que el mayor hallazgo individual en la historia de la humanidad tenga que ver con algo tan simple (o quizás no tanto) como encontrar un método para convertir la energía química contenida en la madera en calor y luz [3]. Ese descubrimiento es el fuego. La dominación del fuego por parte de nuestros antepasados permitió su uso para iluminación, calefacción, protección y cocina. Además, para el aislamiento de los metales a partir de sus minerales, para la cocción de cerámica y de ladrillos e incluso para fabricar vidrio [4]. A partir de su descubrimiento y manipulación, el fuego determinó el avance de la tecnología en nuestra historia. En otras palabras, el dominio de las fuentes de energía para el uso humano de una forma cada vez más eficiente ha sido la base para la construcción de nuestra civilización.

A lo largo de la historia, las fuentes de energía han ido variando debido a distintos acontecimientos históricos. En 1782, James Watt desarrolló su máquina de vapor, tres veces más potente que su predecesora (ideada por Thomas Newcomen), y que se convirtió en el estandarte de la civilización mecanizada. Debido a las continuas mejoras que se realizaron en esta invención, muchos países comenzaron a

adoptar esta tecnología para realizar trabajo mecánico, iniciándose la denominada revolución industrial, con la consecuente migración de personas desde los campos hacia las ciudades. La creación de los buques y locomotoras a vapor revolucionaron los medios de transporte utilizados hasta el momento, permitiendo la movilidad de recursos y personas a grandes distancias en lapsos de tiempo mucho más cortos. No pueden obviarse en esta época los trabajos realizados por Heinrich von Helmholtz en 1847 y Rudolf Clausius en 1850, quienes enunciaron los principios de la termodinámica. Principios fundamentales para la comprensión física posterior mejora de las máquinas a vapor.

Notablemente, hasta 1865 entre el 80 y el 90 % del combustible necesario para movilizar estas máquinas, provenía de la madera. Aunque en 1820 había comenzado la explotación a gran escala del carbón, fue recién en 1859 cuando comienza a utilizarse el petróleo como combustible, al perforar Edwin Drake el primer pozo petrolífero de la historia, en Pennsylvania (EE.UU.) [3]. Recién en 1876, con la invención del motor de combustión interna de Nikolaus Otto comenzó a hacerse evidente la llegada del petróleo a la matriz energética mundial. A comienzos del siglo XX el uso de la energía aumentó bruscamente llegando a duplicar la producción de carbón y cuadruplicar la de petróleo [3]. Este hecho siguió acrecentándose hasta que finalmente, luego de la segunda guerra mundial, el consumo de petróleo superó al de carbón. Esta tendencia se mantuvo basada en el continuo descubrimiento de nuevas reservas de petróleo.

En 1973, por primera vez se invertía la relación entre el ritmo de descubrimiento de reservas y el crecimiento del consumo de petróleo, conocida como la crisis del petróleo. En ese momento se hizo evidente que el agotamiento de estos recursos sería inevitable en un futuro cercano y se generó la necesidad urgente de diversificar la matriz energética de los países haciendo uso de fuentes de energías renovables. Además, a lo largo del tiempo, la quema de combustibles fósiles generó un gran impacto ambiental producido por la liberación de CO_2 a la atmósfera, produciendo un aumento de la temperatura denominado calentamiento global [5].

Las fuentes de energía renovables son aquellas que proceden del flujo de energía que recibe continuamente la Tierra, y que tiene su origen en el Sol, aunque en ciertos casos existe una contribución de los campos gravitatorios terrestre y lunar. Entre estas fuentes se puede encontrar: solar, eólica, biomasa e hidroeléctrica. Si bien la distribución de la energía solar no es uniforme porque depende de factores como la hora del día, la latitud del lugar, la orientación de la superficie receptora y las condiciones climatológicas, la magnitud de la energía proveniente del sol que llega a la superficie de la tierra hace que sea una fuente interesante para su aprovechamiento. El consumo energético mundial proyectado para el año 2030 es de ~ 200000 TWh según el departamento de energía de Estados Unidos. La radiación que llega al suelo luego de atravesar la atmósfera es de ~ 1000 W/m²,

esto equivale a más de 2000 veces el consumo mundial antes mencionado. Una de las formas de aprovechar esa energía es captarla mediante un dispositivo fotovoltaico para producir corriente eléctrica (como en el caso de los comúnmente llamados paneles solares). Suponiendo que podemos aprovechar el 20 % de la luz que llega a la superficie terrestre (un número aceptable para la eficiencia de los paneles solares disponibles comercialmente en la actualidad [6]), 8 horas de sol por día en 250 días del año, llegamos a la conclusión de que se necesitan $\sim 500000 \text{ km}^2$ para cubrir esa demanda. Para comparar dimensiones, ese área es aproximadamente igual a la superficie de España (505990 km^2). Para hacer una comparación, de acuerdo con las Naciones Unidas, 130000 km^2 de bosques son deforestados a nivel mundial por año. Si contruyéramos granjas solares a la misma velocidad, lograríamos cubrir el área antes calculada en menos de 4 años.

Esto motiva la investigación en el campo del aprovechamiento de la luz solar como fuente de producción de energía eléctrica, ya que es la fuente de energía renovable más abundante que existe en el planeta y es prácticamente inagotable. Las celdas solares orgánicas (OSCs por sus siglas en inglés) son muy prometedoras en este campo debido a su potencial fabricación de bajo costo y al desarrollo reciente de los materiales semiconductores orgánicos. La búsqueda de nuevos materiales se ha extendido ampliamente en el campo de las moléculas y polímeros orgánicos semiconductores, que ofrecen la ventaja de amplias funcionalidades químicas. De esta manera, se pueden ajustar sus propiedades ópticas, electroquímicas, de solubilidad, morfológicas y eléctricas [7]. Las OSC pueden fabricarse de manera eficiente, tienen un bajo impacto ambiental y, debido a su compatibilidad con sustratos flexibles, podrían usarse en muchos módulos de bajo costo para aplicaciones domésticas [8]. Sin embargo, el desafío de hacer estas tecnologías viables desde un punto de vista económico y competitivo requerirá avances innovadores tanto en ciencia fundamental como aplicada [9]. Las unidades fundamentales de las OSC son los agregados moleculares de compuestos orgánicos (como se detalla en los capítulos posteriores). Estos agregados presentan moléculas donoras yceptoras capaces de formar uniones n-p y producir separación de carga cuando son iluminados. Estos sistemas autoorganizados funcionan como fotodiodos unidimensionales nanoscópicos y presentan propiedades fotoconductoras y fotovoltaicas.

1.1. Objetivos

El objetivo general del presente trabajo de tesis fue comprender los mecanismos dinámicos de la relajación ultrarápida de excitaciones ópticas en nanoestructuras moleculares autoensambladas que forman uniones n-p. En particular se pretendió determinar bajo qué condiciones es óptima la separación de carga para la generación de pares electrón-hueco que permitan la fotoconducción en estos sistemas.

Este objetivo planteó investigar, mediante simulaciones computacionales, materiales orgánicos de interés capaces de generar corriente fotoinducida. Con el fin último de brindar herramientas para el diseño de estos sistemas pensando en su aplicación en celdas solares orgánicas.

Los objetivos específicos que se plantearon alcanzar al iniciar el trabajo de tesis fueron:

- **Objetivo 1:** Estudiar los espectros de absorción óptica de familias de moléculas capaces de formar nanoestructuras autoensambladas unidimensionales que contengan uniones n-p.
- **Objetivo 2:** Determinar los efectos del solvente, el desorden térmico y la agregación molecular en los espectros de absorción óptica de las moléculas a las que hace referencia el **Objetivo 1**.
- **Objetivo 3:** Identificar las excitaciones que dan lugar a transferencia de carga entre grupos funcionales donores y aceptores y estudiarlas fuera del equilibrio bajo iluminación láser continua y pulsada en moléculas aisladas o agregadas.

Una evaluación del grado de cumplimiento de estos objetivos en el marco de la presente tesis se puede encontrar en el capítulo de conclusiones y proyecciones.

La descripción de la estructura electrónica de los sistemas que se estudiaron se llevó a cabo utilizando el método de *tight-binding* autoconsistente basado en el funcional de la densidad (SCC-DFTB) [10]. El método se basa en una expansión de segundo orden del funcional de Kohn-Sham alrededor de una densidad de referencia compuesta por la densidad de las especies atómicas neutras, como se explica en el capítulo 2. El código DFTB+ es una implementación del método SCC-DFTB basado en matrices ralas [11]. La principal ventaja de la utilización de un modelo aproximado para la estructura electrónica, basado en un formalismo de *tight-binding*, es la posibilidad de describir sistemas compuestos por miles de átomos, los cuales estarían fuera del alcance de los métodos tradicionales basados en cálculos de primeros principios o basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). El cálculo de las propiedades ópticas y las dinámicas de transferencia de carga fotoinducida, está basado en la propagación temporal de la matriz densidad de un electrón, luego de la aplicación de una perturbación inicial. A este método se lo denomina TD-DFTB por sus siglas en inglés (*Time Dependent-Density Functional Tight Binding*). La implementación computacional de esta evolución, ha sido desarrollada en el grupo de investigación en el cual se llevó a cabo esta tesis y se encuentra descrita brevemente en el capítulo 2.

En el capítulo 3 se realiza una breve descripción del estado del arte en las celdas solares orgánicas, describiendo las distintas arquitecturas posibles. Se describen los

procesos fundamentales para la captación de luz, separación de carga y generación de electricidad en estos dispositivos. Luego se toma como modelo de estudio las nanofibrillas orgánicas formadas por derivados de Perileno reportadas en literatura [12]. Se describen las propiedades ópticas de estos agregados así como también los procesos de transferencia de carga entre las moléculas que los componen. Se detalla el estudio de la influencia de las cadenas hidrocarbonadas y el efecto de la agregación en estos procesos. Los resultados se encuentran en concordancia con la evidencia experimental presentada en la referencia [12].

En el capítulo 4 se muestran los resultados del estudio de un sistema novedoso compuesto por un nanodiamante hidrogenado interactuando con un colorante aceptor mediante fuerzas de van der Waals. El sistema muestra una transferencia de carga ultrarrápida en la escala de unas pocas decenas de femtosegundos después de la fotoexcitación del aceptor. Dada la rapidez con la que se alcanza un estado de separación de carga en el proceso, se propone un mecanismo nuevo de transferencia de carga en el que se encuentra involucrado un reordenamiento puramente electrónico sin necesidad de formación de polarones, al que denominamos “puerta trampa”.

En el capítulo 5 se realiza una enumeración de las estrategias utilizadas en las últimas dos décadas para aumentar la eficiencia de las celdas solares orgánicas. Se menciona el problema fundamental de que, hasta el momento, no se ha desarrollado un método capaz de controlar la nanomorfología de la capa activa. Como este problema es intrínseco a las arquitecturas de las OSC que se utilizan actualmente, se plantea la necesidad de mudar hacia una nueva generación de celdas solares orgánicas con control preciso sobre la nanomorfología. Esta transición propuesta por Palma [13] se basa en la sensibilización de grafeno con monocapas autoensambladas de colorantes. Mediante el uso de un método híbrido para simular sistemas periódicos (recientemente implementado en el grupo), se estudiaron los espectros de absorción de sistemas análogos a los propuestos por Palma y se compararon con la evidencia experimental. Se estudió la transferencia de carga entre las monocapas y el sustrato grafénico encontrando evidencia de posibles formaciones de excitaciones intercapa.

1.2. Publicaciones

- Carlos R. Medrano, M. Belen Oviedo, and Cristian G. Sanchez. Photoinduced charge-transfer dynamics simulations in noncovalently bonded molecular aggregates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(22):14840–14849, 2016.
- Carlos R. Medrano and Cristian G. Sanchez. Trap-Door-Like Irreversible Photoinduced Charge Transfer in a Donor-Acceptor Complex. *Journal of*

Physical Chemistry Letters, 9(12):3517–3524, 2018.

Bibliografía

- [1] Nadav Noor, Assaf Shapira, Reuven Edri, Idan Gal, Lior Wertheim, and Tal Dvir. 3d printing of personalized thick and perfusable cardiac patches and hearts. *Advanced Science*, 6(11):1900344, 2019.
- [2] David Cyranoski. CRISPR-baby scientist fails to satisfy critics. *Nature*, 564(7734):13–14, 2018.
- [3] Francisco Jarabo Friedrich. *El Libro de las Energías Renovables*. 1988.
- [4] Wilson Clark. *Energy for survival: The alternative to extinction*. Anchor Press, 1974.
- [5] Thomas R. Karl and Kevin E. Trenberth. Modern global climate change. *Science*, 302(5651):1719–1723, 2003.
- [6] Lucio Claudio Andreani, Angelo Bozzola, Piotr Kowalczewski, Marco Liscidini, and Lisa Redorici. Silicon solar cells: Toward the efficiency limits. *Advances in Physics: X*, 4(1), 2019.
- [7] Amaresh Mishra and Peter Bäuerle. Small molecule organic semiconductors on the move: promises for future solar energy technology. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 51(9):2020–67, 2012.
- [8] Mario Pagliaro, Rosaria Ciriminna, and Giovanni Palmisano. Flexible Solar Cells. *Chemical Society Reviews*, 1(11):880–891, 2008.
- [9] Arthur J. Nozik and John Miller. Introduction to Solar Photon Conversion. *Chemical Reviews*, 110(11):6443–6445, 2010.
- [10] M Elstner, D Porezag, G Jungnickel, J Elsner, M Haugk, Th Frauenheim, S Suhai, and G Seifert. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Physical Review B*, 58(11):7260–7268, 1998.
- [11] B Aradi, B Hourahine, and Th Frauenheim. DFTB+, a Sparse Matrix-Based Implementation of the DFTB Method †. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(26):5678–5684, 2007.

- [12] Yanke Che, Helin Huang, Miao Xu, Chengyi Zhang, Benjamin R Bunes, Xiaomei Yang, and Ling Zang. Interfacial Engineering of Organic Nanofibril Heterojunctions into Highly Photoconductive Materials. *Journal of the American Chemical Society*, 133(4):1087–1091, 2011.
- [13] Sarah Wieghold, Juan Li, Patrick Simon, Maximilian Krause, Yuri Avlasevich, Chen Li, Jose A. Garrido, Ueli Heiz, Paolo Samorì, Klaus Müllen, Friedrich Esch, Johannes V. Barth, and Carlos Andres Palma. Photoresponse of supramolecular self-assembled networks on graphene-diamond interfaces. *Nature Communications*, 7:1–8, 2016.

Capítulo 2

Métodos computacionales

2.1. Estructura electrónica

La química es el estudio de las propiedades de los materiales y de los cambios que éstos sufren bajo determinadas condiciones. En ese sentido, la química de un material, depende de la estructura electrónica del mismo. Por esta razón, para estudiar computacionalmente las propiedades de un material, como pueden ser las energía de enlace, geometría, potenciales químicos, energías de activación, entalpías de reacción, etc. es fundamental tener un método adecuado para la descripción de la estructura electrónica del sistema.

En química cuántica, existe una gran variedad de métodos que varían en las aproximaciones que se realizan para describir la estructura electrónica y el alcance y efectividad para describir las propiedades deseadas. La teoría de Hartree-Fock, los métodos basados en la interacción de configuraciones, “*coupled cluster*”, por mencionar algunos. El problema fundamental de los métodos más exactos es que, en general, a medida que el sistema crece, la complejidad aumenta exponencialmente. En la práctica, esto se traduce a que mientras más exacto sea el método que se quiera utilizar, más pequeño será el sistema que se pueda estudiar.

En esta tesis, la descripción electrónica de los sistemas se llevó a cabo dentro de un formalismo de “*tight-binding*” basado en la teoría del funcional de la densidad, que nos permite trabajar con sistemas de cientos y hasta miles de átomos. En la década del 60 P. Hohenberg y W. Kohn [1] establecieron la relación biunívoca entre la energía total y la densidad electrónica ($n(\mathbf{r})$). Dado un potencial externo, queda determinada una única densidad electrónica, y viceversa. La Energía del sistema se puede calcular como un funcional de la densidad $E[n(\mathbf{r})]$ (primer teorema de Hohenberg-Kohn). Además, H. y K. demostraron que de todas las $n(\mathbf{r})$ posibles, aquella que minimiza la energía total es la $n(\mathbf{r})$ exacta. Por lo tanto, es posible encontrar ésta mediante métodos iterativos autoconsistentes, tal y como se

demuestra en el segundo teorema de Hohenberg-Kohn [1]. En 1965 Walter Kohn y Lu Sham [2] encontraron una forma de aplicar los teoremas antes mencionados, para obtener la energía como un funcional de la densidad de un sistema ficticio de electrones no interactuantes. Esta densidad es igual a la densidad del sistema de electrones interactuantes, y por lo tanto es posible obtener la energía total del sistema sin resolver la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos. De esta manera, la energía total puede expresarse como:

$$\begin{aligned}
 E[n(\mathbf{r})] = & \sum_a f_a \left\langle \psi_a \left| \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \right| \psi_a \right\rangle \\
 & + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
 & + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + E_{AA}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

donde f_a es la ocupación de un estado de una sola partícula y la $n(\mathbf{r})$ queda definida como:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_a f_a |\psi_a(\mathbf{r})|^2 \tag{2.2}$$

En la ecuación 2.1, el término que se encuentra entre paréntesis contiene la energía cinética y el potencial debido a interacciones externas (en esta caso interacciones electrón-núcleo). El segundo término representa el potencial electrostático clásico para una dada $n(\mathbf{r})$ (también conocido como el potencial de Hartree). Y por último la $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ es la energía de correlación e intercambio (que esconde todo los problemas de efectos de muchos cuerpos) y la E_{AA} es la energía de interacción entre núcleos.

La primera aproximación que realiza el método SCC-DFTB [3, 4, 5, 6] es considerar que la $n(\mathbf{r})$ está compuesta por dos términos:

$$n_{min}(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n_0(\mathbf{r}) \tag{2.3}$$

donde la $n_0(\mathbf{r})$ es una densidad de referencia compuesta por las densidades atómicas como si los átomos fuesen libres y neutros. Obviamente esta densidad de referencia resulta artificial y no hay transferencia de carga. Esta densidad no es la que minimiza el funcional. Sin embargo, se la supone cercana a la $n_{min}(\mathbf{r})$, difiriendo en un término $\delta n_0(\mathbf{r})$ (que se supone pequeño) y que representa la fluctuación de la densidad causada por el enlace químico. Expandiendo $E[n(\mathbf{r})]$ alrededor de la densidad de referencia $n_0(\mathbf{r})$ **a segundo orden** en las fluctuaciones de densidad $\delta n_0(\mathbf{r})$, la energía queda expresada como:

$$\begin{aligned}
 E[\delta\mathbf{n}] \approx & \sum_a f_a \left\langle \psi_a \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + V_H[n_0(\mathbf{r})] + V_{xc}[n_0(\mathbf{r})] \right| \psi_a \right\rangle \\
 & + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta\mathbf{n}\delta\mathbf{n}'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta\mathbf{n}\delta\mathbf{n}' d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\
 & - \frac{1}{2} \int V_H[n_0(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[n_0(\mathbf{r})] + E_{AA} \\
 & - \int V_{xc}[n_0(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

El operador del primer término es el “Hamiltoniano no autoconsistente” $H^0 = H[n_0(\mathbf{r})]$ que proporciona la energía de KS evaluada en una densidad que supone transferencia de carga nula. A ese primer término se la llama energía de banda $E_{band} = \sum_a f_a \langle \psi_a | H^0 | \psi_a \rangle$. El segundo término en la ecuación 2.4 representa la contribución Coulómbica de la fluctuación de la densidad a la energía (E_{coul}). Los 4 últimos términos de la ecuación 2.4 agrupados se los conoce como energía repulsiva E_{rep} debido al término de repulsión nuclear (E_{AA}). De manera simplificada entonces, se puede escribir la ecuación 2.4 de la siguiente forma:

$$E[\delta n] = E_{band}[\delta n_0] + E_{coul}[\delta n] + E_{rep} \tag{2.5}$$

Como sólo se consideran los electrones de valencia, la energía repulsiva E_{rep} contiene todas las contribuciones de los electrones internos. Esto permite agilizar el cálculo computacional. Además, en el espíritu del método de *tight-binding*, se utiliza una base local mínima de orbitales pseudoatómicos ϕ_μ para expandir la función de onda:

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \sum_\mu c_\mu^a \phi_\mu(\mathbf{r}) \tag{2.6}$$

Mínima significa solo una función radial (orbital de Slater) por cada estado de momento angular. Por otro lado, se demuestra que las fluctuaciones de carga (el segundo término de la ec. 2.4) pueden escribirse de la siguiente manera:

$$E_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{IJ} \gamma_{IJ}(R_{IJ}) \Delta q_I \Delta q_J \tag{2.7}$$

Donde R_{IJ} son las posiciones de los núcleos de los átomos I y J , $\Delta q_I = q_I - q_I^0$ y q_I^0 es el número de electrones de valencia del átomo neutro I . Las q_I se obtienen a partir de análisis poblacional de Mulliken. Por último γ_{IJ} representa la segunda derivada de las contribuciones de Hartree y de correlación-intercambio con respecto a las cargas, cuya resolución trae aparejada más aproximaciones.

De esta manera, la expresión final para la energía dentro del marco de DFTB es:

$$E = \sum_a f_a \sum_{\mu\nu} c_\mu^{a*} c_\nu^a H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_{IJ} \gamma_{IJ}(R_{IJ}) \Delta q_I \Delta q_J + \sum_{I < J} V_{rep}^{IJ}(R_{IJ}) \quad (2.8)$$

donde $H_{\mu\nu}^0$ representa los elementos de matriz del H^0 , es decir: $H_{\mu\nu}^0 = \langle \phi_\mu | H^0 | \phi_\nu \rangle$. Cada uno de los 3 términos en la ecuación 2.8 es la expresión final de las partes anteriormente explicadas de la ecuación 2.4 o cada uno de los términos de la ecuación 2.5. Para encontrar el mínimo de la expresión 2.8 se utiliza el cálculo variacional:

$$\delta \left(E - \sum_a \varepsilon_a \langle \psi_a | \psi_a \rangle \right) \quad (2.9)$$

siendo ε_a multiplicadores indeterminados de Lagrange, de lo que resulta:

$$\sum_v c_v^a (H_{\mu\nu} - \varepsilon_a S_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.10)$$

que sería la ecuación de Kohn-Sham equivalente en DFTB. Aquí:

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_K (\gamma_{IK} + \gamma_{JK}) \Delta q_K, \quad \mu \in I \quad \nu \in J \quad (2.11)$$

sabiendo que $\varepsilon_I = \sum_K \gamma_{IK} \Delta q_K$ la ecuación de arriba se puede reescribir como:

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + h_{\mu\nu}^1 S_{\mu\nu} \quad (2.12)$$

donde

$$h_{\mu\nu}^1 = \frac{1}{2} (\varepsilon_I + \varepsilon_J), \quad \mu \in I \quad \nu \in J \quad (2.13)$$

Al igual que en las ecuaciones de Kohn-Sham en DFT, las ecuaciones 2.10 y 2.11 deben ser resueltas de manera autoconsistente: para un dado conjunto de $\{\Delta q_I\}$ de partida, se obtienen los $h_{\mu\nu}^1$ y los $H_{\mu\nu}$. Luego, resolviendo la ecuación 2.10, se obtienen nuevos coeficientes c_μ^a y finalmente un nuevo conjunto $\{\Delta q_I\}$, iterando n veces hasta lograr la autoconcistencia. El número de iteraciones requeridas para la convergencia usualmente es marcadamente menor que las necesarias en DFT [6]. Dicho de otra manera, las aproximaciones que representa el método DFTB reducen considerablemente el costo computacional, lo que permite trabajar con sistemas más grandes (miles de átomos) [7, 8] comparados con lo que se pueden simular con DFT. Por otro lado, los parámetros que se utilizan en este método semiempírico

son calculados directamente con DFT, por lo que se logran resultados comparables con ese método.

El programa DFTB+ [9], el cual es una implementación del método de *tight binding* autoconsistente en las cargas basado en el funcional de la densidad (SCC-DFTB), fue utilizado para realizar todos los cálculos relacionados a la estructura electrónica de los sistemas estudiados. Además, los cálculos del estado fundamental con este programa permiten obtener el Hamiltoniano del estado fundamental y la matriz de solapamiento necesarios para construir la matriz densidad reducida de un electrón en el estado fundamental, necesarios para el posterior cálculo de la dinámica electrónica.

En el marco de la presente tesis, para los cálculos presentados en el capítulo 3 se utilizó el código Kronos desarrollado en el grupo de trabajo ([10, 11]), para el resto de los resultados presentados se utilizó una nueva implementación de la dinámica electrónica en el código DFTB+ que fue llevada a cabo en el contexto de una colaboración con el grupo del doctor Thomas Frauenheim en Alemania ([12]).

2.2. Dinámica electrónica

Para estudiar las propiedades ópticas de los sistemas propuestos es necesario agregar la dependencia temporal al método DFTB anteriormente descrito, con lo cual se obtiene la técnica denominada TD-DFTB (por *time-dependent* DFTB). Este método se basa en la propagación de la dinámica, en tiempo real, de la matriz densidad reducida de un electrón partiendo del estado fundamental cuando se aplica una perturbación externa.

El operador matriz densidad reducida monoeléctronica (MDR) es:

$$\hat{\rho} = \sum_i f_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (2.14)$$

con $\sum_i f_i = N$, siendo N el número de electrones.

El valor de expectación de la propiedad A en el sistema multielectronico de electrones independientes es:

$$\langle \bar{A} \rangle = \sum_i f_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle \quad (2.15)$$

La suma sobre i en la expresión 2.15 es una suma sobre los elementos diagonales del producto $\hat{\rho}\hat{A}$. Por lo tanto, el valor de expectación se puede calcular como la traza del operador producto $\hat{\rho}\hat{A}$:

$$\langle \bar{A} \rangle = \text{Tr}[\hat{\rho}\hat{A}] = \sum_k (\hat{\rho}\hat{A})_{kk} \quad (2.16)$$

Trabajar con la matriz densidad trae aparejada la ventaja de poder calcular el valor de expectación de la propiedad A a partir de la traza del producto $\hat{\rho}\hat{A}$, lo cual es independiente de la base que se utilice. La única condición es que $\hat{\rho}$ y \hat{A} estén en la misma base. Además la representación de $\hat{\rho}$ simplifica ciertas expresiones (como la ecuación de movimiento), haciendo que los cálculos computacionales sean más eficientes debido al particular algoritmo de integración utilizado.

La ecuación de movimiento de Liouville-von Neumann en una base no ortogonal es la que permite la evolución de la matriz densidad reducida monoeléctronica:

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = -\frac{i}{\hbar} \left(S^{-1}\hat{H}[\hat{\rho}, t]\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}[\hat{\rho}, t]S^{-1} \right) \quad (2.17)$$

donde S es la matriz de solapamiento y H el Hamiltoniano del sistema. Esta ecuación diferencial, se integra de manera numérica utilizando el algoritmo de *leapfrog*, obteniendo la densidad del siguiente paso a partir de la densidad actual y la densidad del paso anterior: $\rho_{i+1} = \rho_{i-1} + 2\Delta t\dot{\rho}_i$. Para mayor detalle sobre este método remitirse a las referencias [13, 14].

Ahora bien, para que la MDR evolucione según 2.17 es necesario aplicarle una perturbación externa al sistema que lo desplace del estado fundamental. Esto es:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (2.18)$$

donde \hat{H}_0 es el Hamiltoniano del estado fundamental y $\hat{V}(t)$ es la perturbación externa que depende del tiempo. Si el campo electromagnético que se utiliza para perturbar al sistema no se encuentra cuantizado y se utiliza la aproximación dipolar, el termino perturbativo es:

$$\hat{V}(t) = -\mathbf{E}(t) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} \quad (2.19)$$

donde $\mathbf{E}(t)$ es el campo eléctrico dependiente del tiempo y $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ es el operador momento dipolar del sistema.

En este punto, **dependiendo de la forma** que adopte $\mathbf{E}(t)$, se pueden estudiar **distintos fenómenos** como los que se desarrollarán a continuación.

2.2.1. Perturbación tipo delta de Dirac

Para obtener el espectro de absorción óptica del sistema, se aplica un campo con la forma de un pulso tipo delta de Dirac, siendo la expresión para el Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + E_0\delta(t - t_0) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} \quad (2.20)$$

donde E_0 es la intensidad del campo aplicado y $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ es el operador momento dipolar en una dirección dada. Este tipo de perturbación excita todas las frecuencias del

sistema. Cuando la intensidad del campo externo es lo suficientemente pequeña, la dinámica electrónica evoluciona dentro del régimen de respuesta lineal [15]. Trabajar dentro de este régimen permite obtener el momento dipolar dependiente del tiempo expresado de la siguiente manera:

$$\mu(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(t - \tau) E(\tau) d\tau \quad (2.21)$$

donde $E(\tau) = E_0 \delta(\tau - t_0)$ y $\alpha(t - \tau)$ es la polarizabilidad a lo largo de los ejes donde se aplica el campo. El espectro de absorción es proporcional a la parte imaginaria de la polarizabilidad dependiente de la frecuencia. Por lo tanto, aplicando una transformada de Fourier a la ecuación 2.21, se obtiene la polarizabilidad en función de la energía:

$$\alpha(E) = \frac{\mu(E)}{E_0} \quad (2.22)$$

Promediando la polarizabilidad (ecuación 2.22) sobre la dirección de los tres ejes cartesianos, se puede obtener el espectro de absorción óptica [10]. Un detalle importante es que, previo a la transformación al espacio de frecuencias de la señal dipolar, se aplica a la misma una amortiguación exponencial lo que origina un ensanchamiento uniforme de las líneas espectrales.

Para los cálculos de los espectros de absorción de los sistemas estudiados en esta tesis se utilizaron los siguientes parámetros en las dinámicas electrónicas (a menos que se indique otra cosa en algún cálculo en específico). Se usó un paso de tiempo de 0,005 fs y una dinámica de 20000 pasos, lo que representa un tiempo total de 100 fs. La intensidad del campo utilizado fue de $0,0001 \text{ V\AA}^{-1}$ estando dentro del régimen de respuesta lineal.

2.2.2. Perturbación tipo láser continuo

Para estudiar procesos dinámicos como la absorción de energía mediante la fotoexcitación del sistema y procesos de transferencia de carga fotoinducidos se utiliza la perturbación del tipo láser. Básicamente, esta perturbación simula la acción de un láser sobre una molécula o sistema como un campo eléctrico monocromático que oscila en el tiempo,

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \sin(\omega t) \mathbf{u} \quad (2.23)$$

donde E_0 es la intensidad del campo, ω es la frecuencia con la que queremos irradiar al sistema y \mathbf{u} es la dirección de polarización en la que se aplica el láser. Este tipo de perturbación permite estudiar la naturaleza de las excitaciones de una manera mas profunda, cuando se analiza la evolucion temporal de las poblaciones

o la variación de la densidad de carga en el espacio y el tiempo. También se pueden estudiar la absorción de energía siguiendo la energía total del sistema bajo fotoestimulación como la transferencia de carga fotoinducida a partir del análisis temporal de las cargas de Mulliken del sistema.

Este tipo de perturbación se utilizó para estudiar los procesos de transferencia de carga (TC) en los sistemas propuestos en los capítulos 3 y 5. El paso de tiempo utilizado fue de 0,005 fs y la cantidad de pasos varió entre 20000 y 60000 dependiendo de cuántos fs se querían simular. En este tipo de simulación la intensidad de campo fue de $0,01 \text{ V\AA}^{-1}$ (fuera del régimen de respuesta lineal).

Es importante aclarar la serie de aproximaciones [16] a partir de la cual surge (y justifican) la expresión matemática de un láser determinada por la ecuación 2.23:

- Por un lado, el campo es clásico, no se ha cuantizado el campo electromagnético. Cuando la densidad de fotones es grande, se puede despreciar la naturaleza individual de los mismos.
- La longitud de onda del campo aplicado es mucho mayor que el tamaño del sistema. Esta aproximación, conocida como la aproximación dipolar, implica que el sistema es lo suficientemente pequeño como para no percibir los cambios espaciales en el campo eléctrico.
- El láser se considera como un campo eléctrico puro, despreciando por completo el campo magnético. Esta aproximación es válida siempre y cuando la intensidad del láser sea lo suficientemente pequeña como para no acelerar a los electrones a velocidades relativistas o la polarización de espín no sea importante en el fenómeno de interés.

2.2.3. Perturbación tipo láser pulsado

En el capítulo 4 se utilizó una perturbación del tipo pulso para estudiar las dinámicas de TC. Esta perturbación consiste en multiplicar la expresión 2.23 por una función envolvente del tipo seno cuadrado durante la duración del pulso:

$$\mathbf{E}(t) = \begin{cases} E_0 \sin(\omega t) \sin^2(\pi t/\tau) & \text{si } 0 \leq t \leq \tau \\ 0 & \text{si } t < 0 \text{ ó } t > \tau \end{cases} \quad (2.24)$$

Donde τ es el tiempo final del pulso (tomando como inicio el $t = 0$). De esta manera se puede seguir la dinámica electrónica durante el pulso y luego del mismo (cuando el $E(t) = 0$).

Para los cálculos del capítulo 4 se usó siempre un paso de tiempo de 0,005 fs, simulando 40000 pasos. La intensidad del campo en este caso fue de $0,1 \text{ V\AA}^{-1}$ y el ancho del pulso de 50 fs (a menos que se indique otro valor).

2.3. Dinámica de Ehrenfest

Para tener en cuenta la influencia de los núcleos en los procesos cuánticos electrónicos, es necesario considerar de alguna manera el movimiento nuclear en la dinámica cuántica. La solución más general a este problema sería resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para las funciones de onda electrónicas y nucleares acopladas (considerando ambas partes como entidades cuánticas). Sin embargo, desde el punto de vista práctico, el costo computacional es demasiado grande para la mayoría de las aplicaciones por lo que se deben realizar aproximaciones.

Los métodos mixtos cuántico-clásicos, consideran el comportamiento nuclear clásico manteniendo la naturaleza cuántica de los electrones, proveyendo una herramienta computacionalmente accesible para estudiar estados excitados. Dentro de este tipo de métodos, el *surface hopping* [17] y la dinámica de Ehrenfest [18] son los más conocidos. En el primero, se calculan previamente las superficies de energía potencial del sistema y luego se permiten transiciones entre las mismas en cada trayectoria simulada, basadas en el flujo de poblaciones entre pares de estados. En el método de Ehrenfest en cambio, el sistema puede evolucionar en una superficie de energía potencial “promedio” que resulta de la combinación de todos los estados adiabáticos.

La derivación de las ecuaciones de movimiento para los coeficientes de las funciones de onda y las posiciones nucleares de acuerdo al método de Ehrenfest para esquemas *tight binding* han sido previamente publicados [19, 20] y son bien conocidas en TD-DFT, donde las ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo se pueden obtener a partir del teorema de Runge-Gross [21]. La ecuación de movimiento para los coeficientes $C_{i\mu}$ es:

$$\dot{C}_{i\mu} = -i \sum_{\kappa\nu} S_{\kappa\mu}^{-1} \left(H_{\kappa\nu} - i \langle \phi_\kappa | \dot{\phi}_\nu \rangle \right) C_{i\nu} \quad (2.25)$$

donde los términos $\langle \phi_\kappa | \dot{\phi}_\nu \rangle = D_{\kappa\nu}$ son denominados elementos de matriz de acoplamiento no adiabático. Como la base pseudoatómica está centrada en los núcleos atómicos, estos elementos de matriz son distintos de cero sólo cuando los núcleos se mueven. Si pensamos los elementos de matriz de acoplamiento no adiabático como una modificación efectiva del Hamiltoniano podemos definir

$$\tilde{H}_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - iD_{\mu\nu} \quad (2.26)$$

teniendo en cuenta la definición del operador matriz densidad, la ecuación 2.14 para sus elementos, en el caso de la dinámica de Ehrenfest se puede obtener la ecuación de movimiento para la matriz densidad:

$$\dot{\rho} = -i(S^{-1}H\rho - \rho HS^{-1}) - (S^{-1}D\rho + \rho D^\dagger S^{-1}) \quad (2.27)$$

donde el primer término del lado derecho de la ecuación 2.27 es equivalente a la ecuación de Liouville-von Neumann 2.17 para el movimiento electrónico mostrada en la sección 2.2 de Dinámica electrónica. El segundo término da lugar a las interacciones no adiabáticas, permitiendo el intercambio de energía entre electrones y núcleos a nivel de Ehrenfest. Al igual que en el caso de la dinámica electrónica pura, para hacer evolucionar el sistema es necesaria la aplicación de una perturbación externa como se desarrolló en la sección 2.2, teniendo en cuenta que ahora el momento dipolar tiene una doble dependencia temporal dada por las cargas y las coordenadas nucleares:

$$V_A^{ext}(t) = -\boldsymbol{\mu}_A(t) \cdot \mathbf{E}(t) = \Delta q_A(t) \mathbf{R}_A(t) \cdot \mathbf{E}(t) \quad (2.28)$$

Es conocido que la dinámica de Ehrenfest no resulta adecuada para simular los procesos de disipación de energía de electrones excitados hacia los núcleos (dejando a prácticamente toda la fotoquímica fuera de su alcance) [22]. Para estudiar la disipación inelástica es necesario utilizar otros métodos que tengan en cuenta la interacción electrón-fonón. Sin embargo, el presente método ha sido utilizado con éxito para identificar oscilaciones coherentes tipo “*breathing*” en nanoclusters de plata bajo fotoestimulación [23], o incluso simular experimentos de espectroscopía de absorción de transiente [24, 25]. Un mayor detalle sobre el método, sus alcances y su implementación en el paquete DFTB+ se encuentran en la tesis del Dr. Franco Bonafé [12].

2.4. Dinámica electrónica con condiciones periódicas de contorno

En la sección 2.1, se desarrolló el método DFTB para el cálculo de la estructura electrónica de moléculas o sistemas aislados. Es posible extender el cálculo a sistemas periódicos con condiciones periódicas de contorno. Para tratar un cristal periódico en traslaciones \mathbf{T} , necesitamos que las funciones de onda tengan la forma de Bloch [26]:

$$\psi_a(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_a(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.29)$$

donde $u_a(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ es una función con la periodicidad de la red de Bravais. Esto significa que la función de onda $\psi_a(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ cambia en un factor $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ (factor de fase) en una traslación \mathbf{T} . Las nuevas funciones base ya no serán orbitales localizados, sino ondas de Bloch extendidas en todo el cristal:

$$\varphi_\mu(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{T}) \quad (2.30)$$

donde N es el (infinito) número de celdas unidad en el cristal. Por el teorema de Bloch, las autofunciones de onda también son una onda de Bloch:

$$\psi_a(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu}^a(\mathbf{k}) \varphi_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.31)$$

ya que \mathbf{k} es el mismo para todos los estados de la base. Introduciendo la función de prueba 2.31 en la ecuación 2.1 y utilizando el principio variacional, se obtiene la ecuación secular:

$$\sum_{\nu} c_{\nu}^a(\mathbf{k}) [H_{\mu\nu}(\mathbf{k}) - \varepsilon_a(\mathbf{k}) S_{\mu\nu}(\mathbf{k})] = 0 \quad (2.32)$$

donde,

$$H_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = H_{\mu\nu}^0(\mathbf{k}) + h_{\mu\nu}^1 S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) \quad (2.33)$$

para cada punto \mathbf{k} de un conjunto elegido a partir de un método como el de Monkhorst-Pack.

La suma de la energía electrostática por celda unidad es:

$$E_{\text{coul}} = \frac{1}{2} \sum_{IJ}^{\text{celda}} \sum_{\mathbf{T}} \gamma_{IJ}(\mathbf{R}_{IJ} - \mathbf{T}) \Delta q_I \Delta q_J \quad (2.34)$$

y puede ser calculada por métodos estándares como las sumas de Ewald [27]. Por otro lado, la parte repulsiva se expresa como:

$$\sum_{I < J} V_{\text{rep}}^{IJ}(R_{IJ}) = \frac{1}{2} \sum_{IJ}^{\text{celda}} \sum_{\mathbf{T}} V_{\text{rep}}^{IJ}(\mathbf{R}_{IJ} - \mathbf{T}) \quad (2.35)$$

Al momento de la escritura de la presente tesis sólo se ha implementado en DFTB+ la dinámica electrónica de sistemas periódicos para el punto Γ . La imposibilidad práctica de muestrear el espacio recíproco se ha compensado en los cálculos presentados en (vdW) por medio de la utilización de superceldas. La ecuación de movimiento 2.17 en el caso del punto Γ no cambia y si el Hamiltoniano se construye adecuadamente teniendo en cuenta la periodicidad del sistema, puede extenderse fácilmente el código utilizado para sistemas aislados a sistemas periódicos. Esta implementación se ha llevado a cabo muy recientemente en una versión de desarrollo del código DFTB+ y es la utilizada para llevar a cabo los cálculos presentados en el capítulo (vdW).

2.5. Dinámica molecular Born-Oppenheimer

Las simulaciones de dinámica molecular son una técnica utilizada para computar propiedades de equilibrio y de transporte sistemas clásicos de muchos cuerpos

[28]. En este contexto, la palabra “clásico” se refiere a que el movimiento nuclear de las partículas que componen el sistema obedece las leyes de la mecánica clásica. A través de la integración de las ecuaciones de movimiento de Newton se obtiene información sobre la dinámica del sistema, en donde los N átomos son tratados como masas puntuales que interactúan entre sí. Las dinámicas moleculares clásicas efectuadas en el marco de esta tesis fueron realizadas con el paquete DFTB+. Resulta importante aclarar que en este método, las fuerzas se calculan a partir de la derivada de la energía total para DFTB respecto de las coordenadas nucleares. Para ello, resulta necesario diagonalizar el Hamiltoniano a cada paso y hallar la matriz densidad del estado fundamental. El algoritmo de propagación que se utiliza es *velocity Verlet*.

Bibliografía

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, nov 1964.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, nov 1965.
- [3] Thomas Frauenheim, Gotthard Seifert, Marcus Elstner, Thomas Niehaus, Christof Köhler, Marc Amkreutz, Michael Sternberg, Zoltán Hajnal, Aldo Di Carlo, and Sándor Suhai. Atomistic simulations of complex materials: Ground-state and excited-state properties. *Journal of Physics Condensed Matter*, 14(11):3015–3047, 2002.
- [4] Gotthard Seifert and Jan-Ole Joswig. Density-functional tight binding—an approximate density-functional theory method. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(3):456–465, 2012.
- [5] Marcus Elstner and Gotthard Seifert. Density functional tight binding. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2011):20120483–20120483, feb 2014.
- [6] Pekka Koskinen and Ville Mäkinen. Density-functional tight-binding for beginners. *Computational Materials Science*, 47(1):237–253, nov 2009.
- [7] Michael Gaus, Qiang Cui, and Marcus Elstner. Density functional tight binding: Application to organic and biological molecules. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 4(1):49–61, 2014.

-
- [8] Anders S. Christensen, Tomáš Kubař, Qiang Cui, and Marcus Elstner. Semi-empirical Quantum Mechanical Methods for Noncovalent Interactions for Chemical and Biochemical Applications. *Chemical Reviews*, 116(9):5301–5337, 2016.
- [9] B. Aradi, B. Hourahine, and Th Frauenheim. DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(26):5678–5684, 2007.
- [10] María Belén Oviedo. *Dinámica Cuántica de Sistemas Moleculares Complejos En Tiempo Real*. PhD thesis, Universidad Nacional de Córdoba, 2013.
- [11] C. F. A. Negre. *Dinámica Cuántica de Nanosistemas Fuera del Equilibrio*. PhD thesis, Universidad Nacional de Córdoba, 2013.
- [12] Franco P Bonafé. *Movimiento Nuclear Fotoinducido Por Luz UV/Visible En Sistemas Moleculares y Nanoscópicos*. PhD thesis, Universidad Nacional de Córdoba, 2018.
- [13] M. Belén Oviedo, Christian F. A. Negre, and Cristián G. Sánchez. Dynamical simulation of the optical response of photosynthetic pigments. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(25):6706–6711, 2010.
- [14] Christian F. A. Negre, Valeria C. Fuertes, M. Belén Oviedo, Fabiana Y. Oliva, and Cristián G. Sánchez. Quantum Dynamics of Light-Induced Charge Injection in a Model Dye–Nanoparticle Complex. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(28):14748–14753, 2012.
- [15] K. Yabana and G. F. Bertsch. Time-dependent local-density approximation in real time. *Physical Review B*, 54(7):4484–4487, 1996.
- [16] John P. Perdew and Stefan Kurth. *A Primer in Density Functional Theory*, volume 620 of *Lecture Notes in Physics*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003.
- [17] John C Tully. Mixed quantum–classical dynamics. *Faraday Discussions*, 110:407–419, 1998.
- [18] P. Ehrenfest. Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 45(7-8):455–457, 1927.
- [19] Tchavdar N Todorov, Daniel Dundas, and Eunan J McEniry. Nonconservative generalized current-induced forces. *Physical Review B*, 81(7):75416, 2010.

- [20] T A Niehaus, D Heringer, B Torralva, and Th Frauenheim. Importance of electronic self-consistency in the TDDFT based treatment of nonadiabatic molecular dynamics. *European Physical Journal D*, 35(3):467, 2005.
- [21] Erich Runge and E. K.U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12):997, 1984.
- [22] A P Horsfield, D R Bowler, A J Fisher, T N Todorov, and M J Montgomery. Power dissipation in nanoscale conductors: classical, semi-classical and quantum dynamics. *J. Physics-Condensed Matter*, 16(21):3609, 2004.
- [23] Franco P. Bonafé, Bálint Aradi, Mengxue Guan, Oscar A. Douglas-Gallardo, Chao Lian, Sheng Meng, Thomas Frauenheim, and Cristián G. Sánchez. Plasmon-driven sub-picosecond breathing of metal nanoparticles. *Nanoscale*, 9(34):12391–12397, 2017.
- [24] Franco P. Bonafé, Federico J. Hernández, Bálint Aradi, Thomas Frauenheim, and Cristián G. Sánchez. Fully Atomistic Real-Time Simulations of Transient Absorption Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(15):4355–4359, 2018.
- [25] Federico J. Hernández, Franco P. Bonafé, Bálint Aradi, Thomas Frauenheim, and Cristián G. Sánchez. Simulation of Impulsive Vibrational Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, page acs.jpca.9b00307, 2019.
- [26] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 8th edition, 2005.
- [27] P. P. Ewald. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, 369(3):253–287, 1921.
- [28] Daan Frenkel, Berend Smit, and Mark A. Ratner. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. *Academic Press*, jul 2001.

Capítulo 3

Propiedades ópticas y transferencia de carga en nanofibrillas orgánicas

Las celdas solares orgánicas (OSC por sus siglas en inglés) están compuestas por un material donador de electrones (semiconductor tipo p) y un material aceptor de electrones (semiconductor tipo n) en su capa activa. En cuanto a la arquitectura de estas celdas solares se las puede dividir en dos grupos bien establecidos en el campo: las que resultan de la deposición sucesiva de capas de donores y aceptores formando una arquitectura de bicapa plana ó PHJ por sus siglas en inglés (*Planar Heterojunctions*) y las que resultan de la co-deposición simultánea de donores y aceptores que dan lugar a una mezcla compuesta por ambos materiales también conocida como arquitectura bulk ó BHJ por sus siglas en inglés (*Bulk Heterojunctions*) (ver figura 3.1). La arquitectura PHJ fue propuesta y desarrollada por

Tang en 1986, usando una ftalocianina de cobre como material donador y un derivado de perileno como material aceptor, obteniendo una eficiencia de conversión de potencia (PCE) cercana al 1%. Si bien con el paso del tiempo se han realizado muchas mejoras en las celdas tipo PHJ llegando al récord de eficiencia del 8.4% [2] en 2014, lo cierto es que la arquitectura tipo BHJ se ha vuelto la más popular y eficiente en el área debido a la mayor superficie de la interfaz donador-aceptor característica de este tipo de celdas, superando el 16% de eficiencia certificada en 2019 [3]. El campo de las celdas solares BHJ fue creado como resultado de la

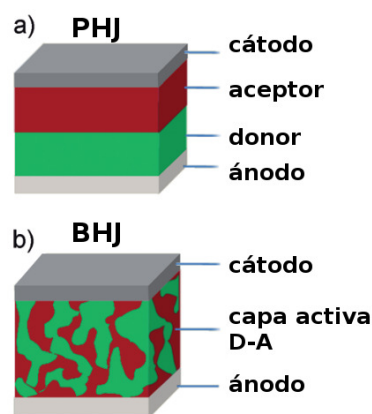


Figura 3.1: Típicas arquitecturas de OSC. Adaptado de [1]

demostración de transferencia de carga ultrarrápida entre polímeros semiconductores y fullereno. La primera evidencia de transferencia de carga fue obtenida a partir de estudios de resonancia de espín en compósitos polímero-fullereno en 1992 [4] y luego cofirmada usando técnicas de láser de pulso ultrarrápido [5]. Estos resultados llevaron a la primera celda solar del tipo BHJ (utilizando derivados de fullereno como materiales aceptores) [6] en 1995 con una PCE de 0.9 %, llegando a eficiencias entre 11-14 % [7, 8, 9] entre los años 2016-2017 y superando el 15 % en la actualidad [3, 10, 11].

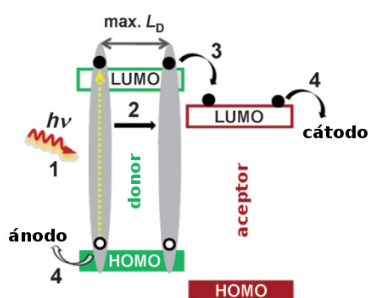


Figura 3.2: Esquema de los pasos fundamentales en celdas solares orgánicas de heterouniones. Adaptado de [1]

energía óptima entre LUMO del donante y LUMO del material aceptor), 4) El transporte y recolección de los portadores de carga libre en los electrodos externos (requiere una alta movilidad del portador de carga) [12, 13, 1].

En un trabajo de Zang y sus colaboradores [14] se reportó un método simple para el ensamblaje de nanofibrillas con heterouniones orgánicas, basadas en la ingeniería interfacial del recubrimiento de derivados de carbazol sobre derivados de diimidazoles de ácido 3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico (PDI). Ambos derivados tienen cadenas alquílicas largas que producen una fuerte interacción hidrofóbica entre ambos elementos. En particular, se informó una alta fotoconductividad y fotorrespuesta rápida. A partir de los datos experimentales, los autores sugirieron que la alta fotocorriente se debe a la presencia de grupos alquilo que evitan la recombinación de los portadores de carga fotogenerados. Basado en el trabajo experimental elaborado por Zang y sus colaboradores en el presente capítulo se reporta un análisis detallado del proceso de transferencia de carga entre diferentes colorantes y agregados de PDI a través de simulaciones de dinámica electrónica. En particular, se presenta información sobre el mecanismo de transferencia de carga fotoinducido en estas nanoestructuras moleculares no covalentes y se demuestra que las cadenas alquílicas funcionan como un cable molecular que sintoniza la

transferencia electrónica interfacial.

3.1. Diimidias de perileno como aceptores en OSC

Los fulerenos y sus derivados, tales como el [6,6]fenil- C_{61} -ácido butírico metil ester, ($PC_{61}BM$), han sido los principales materiales aceptores de electrones en BHJ OSC, debido a su gran afinidad electrónica, alta movilidad de electrones e isotropía de transporte de carga [15, 16]. Sin embargo, estos materiales tienen algunos inconvenientes, como sus niveles de energía LUMO inherentemente bajos en comparación con los de los donantes comunes, lo que resulta en una pérdida de energía [17], una baja absorción en el espectro electromagnético visible y baja variabilidad del band gap, lo que limita la sintonización por modificación química en sistemas con derivados de fulerenos [16]. En las últimas décadas, otras moléculas orgánicasceptoras han recibido especial atención como una alternativa a los materiales aceptores basados en fulereno. Esto debido a que pueden modificarse fácilmente adaptando sus propiedades optoelectrónicas para ajustar el espectro de absorción y las energías HOMO/LUMO [18].

En esta carrera por sustituir el aceptor por excelencia en las OSC aparecen las moléculas de PDI (figura 3.3) y sus derivados. Las PDIs son semiconductores orgánicos de tipo n con alta estabilidad térmica, química y fotoquímica [17]. Además, estas moléculas presentan un alto coeficiente de absorción molar en la región visible, una fuerte capacidad de aceptar electrones y una alta movilidad de los mismos. Además, su solubilidad y propiedades ópticas pueden ser moduladas por modificación química. Dadas estas propiedades físicoquímicas sobresalientes, las moléculas de PDI son una clase prometedora de materiales aceptores no basados en fulerenos [18]. Por otro lado, su núcleo aromático rígido y fusionado favorece las interacciones intermoleculares π - π , por lo que pueden formar estructuras de heterounión muy ordenadas, incluso nanoestructuras unidimensionales (1D) [19]. Estas nanofibrillas ofrecen muchas ventajas potenciales en el desarrollo de OSC más eficientes debido a su mayor longitud de difusión del excitón, una gran interfaz D-A para la disociación del excitón y el mayor control sobre la morfología a nanoescala en comparación con las BHJ basadas en aceptores de fulerenos [20, 21].

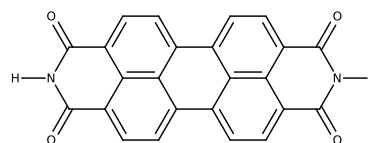


Figura 3.3: Molécula de PDI

3.2. Espectros de absorción simulados

En la figura 3.4 se pueden ver representadas las estructuras moleculares que fueron utilizadas a lo largo de este capítulo de tesis.

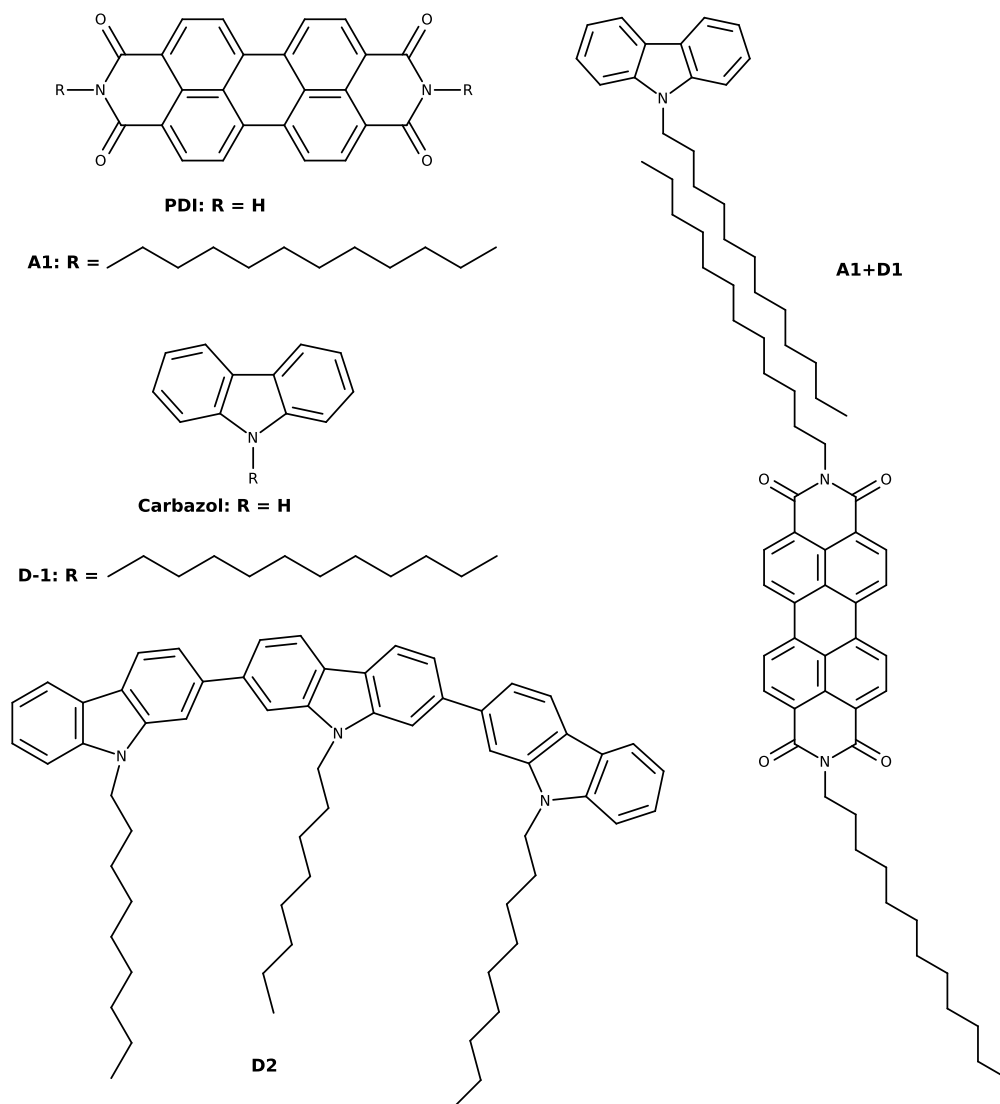


Figura 3.4: (izquierda) Estructuras moleculares individuales de los derivados de PDI y carbazol utilizados. (derecha) Representación del complejo A1+D1.

Para evaluar la eficacia de la metodología computacional en la descripción electrónica de los compuestos de interés se calcularon y estudiaron los espectros de absorción UV-visible de los mismos. Poder reproducir el espectro experimental de las moléculas implica que la metodología TD-DFTB (desarrollada en la sección 2.2)

es capaz de describir correctamente la dinámica cuántica electrónica del sistema. Los espectros de absorción simulados para el carbazol y la PDI se encuentran en las figuras 3.5a y 3.5b respectivamente, junto con sus correspondientes espectros experimentales.

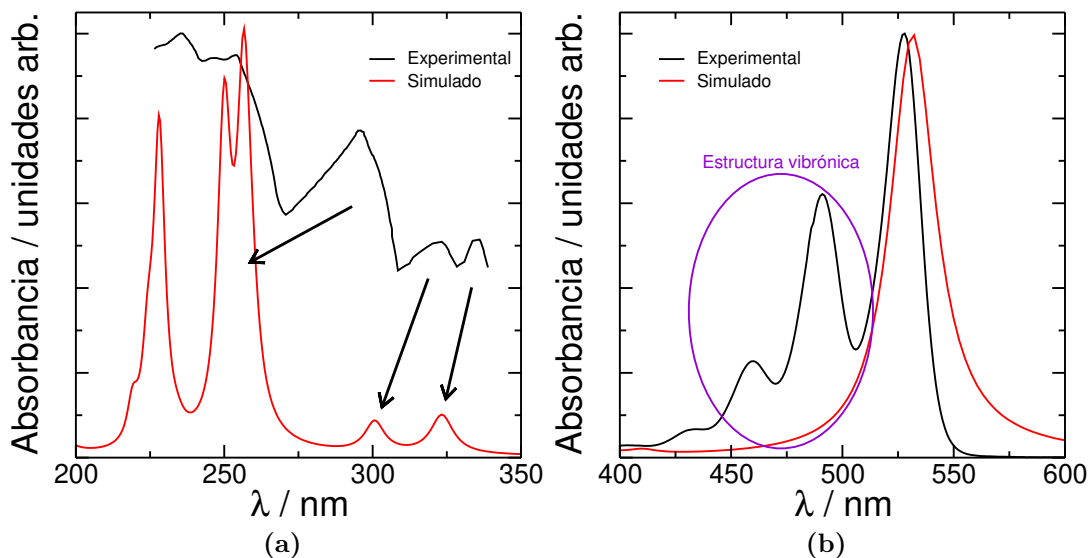


Figura 3.5: Espectros de absorción simulados para el carbazol (a) y la PDI (b) comparados con los espectros experimentales en metanol [24] y en una mezcla 2:1:1 de dietiléter-etanol-tolueno [25], respectivamente.

Para el caso de la molécula de carbazol, se puede observar una buena correspondencia en el número de bandas entre el espectro experimental y el simulado. En ambos espectros existen 4 bandas de absorción principales. Incluso se reproducen las intensidades relativas entre las mismas, siendo en particular las dos bandas de menor energía las menos intensas en ambos casos. También se puede ver que los picos calculados se encuentran en todos los casos entre 10 y 30 nm por debajo de los experimentales y son más agudos. Se conoce que la solvatación de las moléculas produce una disminución de la energía de excitación electrónica debido a la estabilización del estado excitado, esta suele ser una de las consecuencias del corrimiento de las excitaciones electrónicas calculadas respecto de las experimentales [22], teniendo en cuenta que se está simulando una molécula en el vacío a 0K. Por otro lado, el ensanchamiento de las bandas en el espectro experimental también se debe a la presencia del solvente que produce un ensanchamiento inhomogéneo. Es decir, considerando que el proceso molecular (excitación electrónica) es más rápido que el movimiento térmico del medio, cada molécula tiene alrededor una configuración diferente del solvente. Por lo tanto, la interacción con las moléculas del medio (en este caso moléculas de metanol) es diferente para cada una de ellas. Esto conlleva a

pequeños corrimientos en las excitaciones electrónicas y se observa una banda que es la envolvente de todas estas excitaciones electrónicas de moléculas individuales [22].

En el caso de la molécula de PDI puede observarse una excitación en el espectro simulado que se corresponde bastante bien con la excitación de menor energía experimental, sin embargo luego aparecen una serie de bandas en el espectro experimental que no se encuentran en la simulación. Esta serie de bandas corresponde a las transiciones desde el estado S_0 a distintos niveles vibracionales del estado excitado S_1 denotando la estructura vibrónica de la molécula [23]. Como en nuestras simulaciones no es posible tener en cuenta los modos vibracionales del estado excitado no somos capaces de simular esas transiciones, pero sí aquellas que correspondan a una transición del tipo S_0 a S_1 entre estados vibracionales fundamentales, como es el caso que estamos analizando.

En la tabla 3.1 se informan los valores en nanómetros de las excitaciones experimentales y simuladas de mayor longitud de onda. De esta manera, podemos decir

Tabla 3.1: Comparación de la longitud de onda de absorción (en nm) para carbazol y PDI en vacío obtenida mediante simulaciones de TD-DFTB con los valores experimentales encontrados en literatura. La tabla muestra los dos picos de mayor longitud de onda para cada molécula.

Carbazol		PDI	
Valor exp.	Simulado	Valor exp.	Simulado
335 [24]	323	526 [25]	532
323 [24]	300	491 [25]	

que para los resultados mostrados hasta el momento, la metodología TD-DFTB nos permite describir bien las propiedades electrónicas de los cromóforos de interés en este estudio.

Luego se optimizó la geometría del agregado D1+A1 utilizando fuerzas de dispersión de van der Waals en el código DFTB+ para tener en cuenta la interacción entre las cadenas alquílicas de ambos compuestos. Una imagen de la geometría del agregado optimizada se puede ver en la Figura 3.6b. A partir de esta configuración se calculó el espectro de absorción para el agregado y sus componentes por separado. En la figura 3.6b se pueden ver todos los espectros superpuestos.

Básicamente, el espectro del agregado (en negro) parece resultar de la suma de los compuestos por separado (en rojo) para el donador y (en verde) para el aceptor. Esto no es estrictamente cierto ya que desde el punto de vista cuántico, el estado en el que se encuentra el agregado no es la suma de los estados de los compuestos que lo componen, sino un producto tensorial de naturaleza distinta a sus partes por separado [26]. Sin embargo en este caso, el acoplamiento resulta bajo por lo que solo se ven algunas pequeñas desviaciones de las bandas de absorción. Este

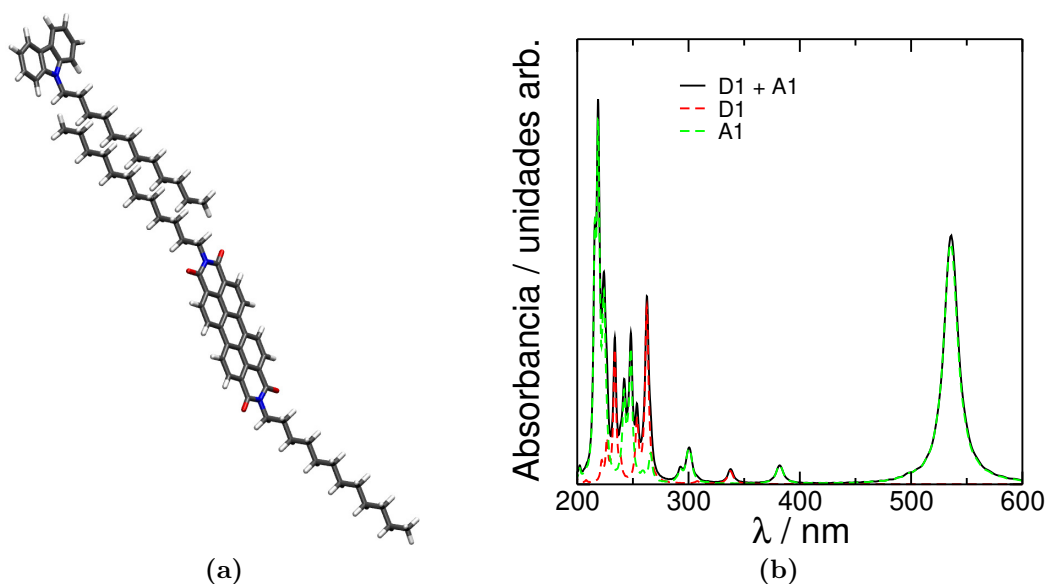


Figura 3.6: (a) Complejo D1+A1. (b) Espectro de absorción simulado para el complejo D1+A1 (en negro), D1 (en rojo, línea punteada) y A1 (en verde, línea punteada).

acoplamiento se debe a las interacciones de Van der Waals entre las cadenas alquílicas. Analizando las bandas de absorción de mayor longitud de onda de cada compuesto por separado, se puede observar que existe una gran correlación de ambos compuestos con las respectivas bandas en el agregado. Es decir, la banda a 338 nm del agregado es debida exclusivamente a la transición de menor energía del carbazol, mientras que la banda a 534 nm está dada por la transición de menor frecuencia de la PDI. Esto implica que las propiedades ópticas de absorción de estas moléculas no se ven afectadas en el estado agregado, por lo que se comportan casi como en sus estados individuales.

3.3. Transferencia de carga en complejos donor-aceptor

Yanke Che *et al.* [14] proponen que la transferencia de carga en estos agregados bajo iluminación en el visible ocurre debido a la cercanía en energía del orbital HOMO del donador y el orbital HOMO del aceptor. Donde el orbital HOMO del donador se encuentra por encima del HOMO del aceptor, por lo que si de alguna manera se excita al aceptor se genera un hueco al cual, puede acceder un electrón proveniente del HOMO del donador. Como primera instancia se calcularon las energías de los orbitales HOMO y LUMO de cada compuesto para corroborar que el sistema se comporte como lo predice Yanke Che *et al.* Las energías para estos orbitales se

muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Energías del orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y del orbital de-ocupado de menor energía (LUMO) en eV para D1 y A1.

Molécula	HOMO	LUMO
D1	-5,32	-1,87
A1	-5,91	-4,19

Puede verse que el HOMO del donador está ligeramente por encima del HOMO del aceptor, reproduciendo los valores obtenidos por Yanke Che. Es importante aclarar que esto es sólo un indicio de que puede haber transferencia de carga en el sistema (más allá de la observación experimental), debido a que estas energías corresponden a los orbitales en el estado fundamental de cada molécula por separado. Cuando un sistema es perturbado los orbitales y las energías de los mismos ya no se encuentran bien definidos. Aunque los cálculos sobre el estado fundamental se correspondan de alguna manera con la evidencia experimental, la naturaleza fuera del equilibrio del proceso de transferencia de carga hace que las simulaciones de dinámica cuántica sean más adecuadas para describir el proceso y pueden dar una imagen más detallada sobre el mecanismo.

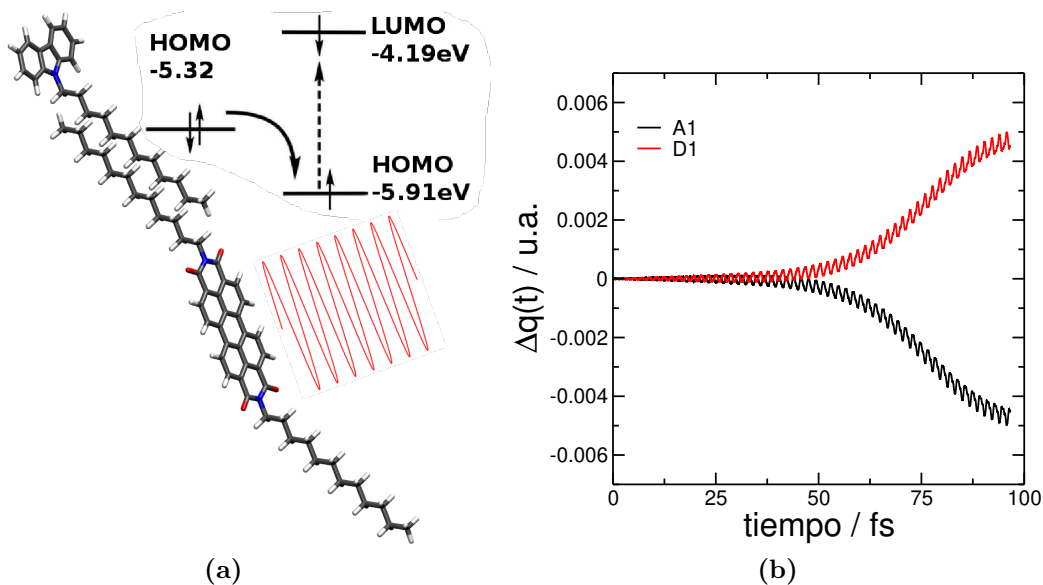


Figura 3.7: (a) Complejo D1+A1. En rojo una representación de la perturbación aplicada. También se muestra un esquema de los orbitales frontera involucrados en el proceso simulado. (b) Δq en función del tiempo para el donador D1 (en rojo) y el aceptor A1 (en negro).

Una forma de estudiar el proceso de transferencia de carga es seguir la variación

de la distribución de carga de Mulliken en el tiempo. La figura 3.7b muestra la evolución de la distribución de carga de Mulliken en D1 y A1 tras la fotoexcitación del complejo D1+A1 con una perturbación de campo eléctrico sinusoidal dependiente del tiempo a 533 nm y con una intensidad de 0.01 V/\AA . A esta frecuencia la perturbación está sintonizada con la excitación de la PDI (ver figura 3.6b). En la figura 3.7b podemos observar que la molécula A1 se carga negativamente en función del tiempo. Es importante tener en cuenta que el proceso de transferencia de carga comienza después de los 40 fs, es decir que la molécula A1 requiere un intervalo de tiempo para poblar el estado excitado (despoblar el estado fundamental) y luego, la molécula D1 puede comenzar a transferir carga a este estado. Cabe señalar que el proceso de transferencia de carga ocurre en un sistema unido no covalentemente.

3.4. Importancia de las cadenas alquílicas

Otro punto señalado por Zang y colaboradores [14] es que las cadenas alquílicas no solo permiten una adsorción efectiva de las moléculas donoras en las moléculas aceptoras sino que también pueden desempeñar un papel importante en la eficiencia del mecanismo de transferencia de carga de estos sistemas. Por esta razón, decidimos estudiar la influencia de las cadenas alquílicas en el proceso de transferencia de carga. Primero construimos un sistema análogo al complejo D1+A1,

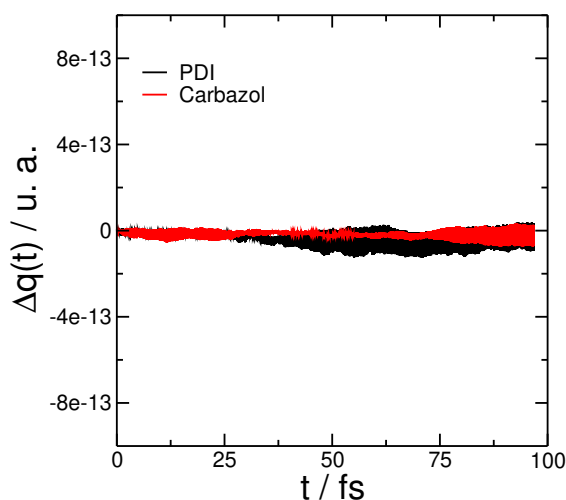


Figura 3.8: Δq en función del tiempo para el complejo donor-aceptor sin cadenas alquílicas.

pero sin cadenas carbonadas como sustituyentes (en su lugar solo un átomo de H). La distancia entre las moléculas es la misma que para el complejo A1+D1 y estudiamos el cambio de la carga en el tiempo bajo las mismas condiciones planteadas

en la sección anterior. Esta dinámica se representa en la figura 3.8, donde no se produce transferencia de carga neta, lo que implica que la interacción hidrofóbica entre las cadenas alquílicas permite un proceso de transferencia de carga eficaz entre el donante y el aceptor. Claramente la cadena hidrocarbonada juega un rol fundamental en el proceso de transferencia de carga, ya que bajo la misma perturbación, el sistema que no tiene las cadenas no presenta una transferencia neta. Las cargas de ambas moléculas oscilan entre valores muy pequeños (10^{-13}) que están dentro del error numérico.

3.4.1. Naturaleza química

Luego se estudió la influencia de diferentes sustituyentes en las cadenas hidrocarbonadas. Estudiamos la influencia en el proceso de transferencia de carga en el complejo A1+D1 cuando la posición C7 de la cadena del donador (ver figura 3.9a) se reemplaza por un sustituyente más electronegativo. En la figura 3.9b se

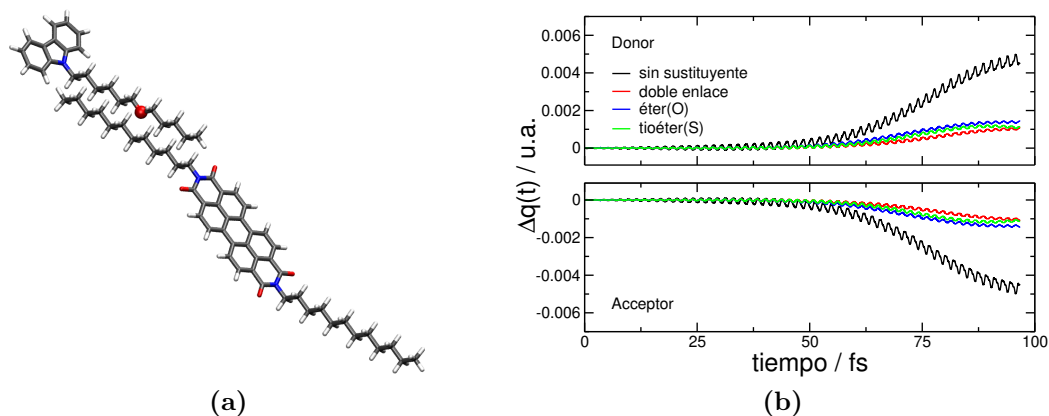


Figura 3.9: (a) Representación del complejo A1+D1 con el sustituyente oxígeno en el C7 de la cadena hidrocarbonada del donador (oxígeno en color rojo y representación de esfera). (b) Δq en función del tiempo para distintos agregados con diferentes sustituyentes en la cadena del donador.

representa la evolución temporal de las cargas de Mulliken para diferentes complejos D+A. Esta figura muestra que se produce una mayor transferencia de carga en el complejo sin sustituyente, esto es A1+D1, donde las cadenas alquílicas del donador y del aceptor tienen la misma estructura química. Cuando la posición C7 se reemplaza por un átomo de oxígeno o azufre, o se inserta un enlace doble entre las posiciones C7 y C8, se observa en todos los casos una disminución significativa de la transferencia de carga. La disminución en el valor de la carga transferida del complejo D+A con cadenas sustituidas puede explicarse por la geometría y la superposición entre los orbitales atómicos. Cada sustituyente, ya sea un átomo de

3.4. IMPORTANCIA DE LAS CADENAS ALQUÍLICAS

oxígeno (o azufre) o un doble enlace, tiene una geometría tetraédrica distorsionada con respecto a la hibridación C sp^3 . Esta distorsión provoca una disminución en la superposición entre los orbitales atómicos, lo que resulta en una disminución de la transferencia de carga. Además, dentro de los complejos con cadena sustituida, el éter tiene la mayor transferencia de carga, seguido por el tioéter y finalmente el doble enlace. Esta tendencia concuerda con el orden de electronegatividad de los sustituyentes, el átomo de oxígeno es el más electronegativo, por lo que atrae más electrones desde el núcleo del donante a la cadena de alquilo, por lo tanto, hay una mayor proporción de carga que se transfiere a la molécula aceptora. El mismo estudio se realizó en la cadena del aceptor. La figura 3.10b muestra la dependencia de la transferencia de carga con respecto a las diferentes sustituciones realizadas en la cadena hidrocarbonada. Como en el caso anterior, la presencia de un sustituyente en la cadena alquílica reduce significativamente la transferencia de carga pero se observa una tendencia inversa. El sustituyente menos electronegativo (doble enlace) presenta la mayor transferencia de carga en comparación con los átomos de oxígeno y azufre. Esto implica que una cadena alquílica del aceptor más electronegativa retiene la carga del donante por un período de tiempo más largo. Basándonos en estos resultados, podemos establecer que un sustituyente en cualquier cadena del complejo donante+aceptor funciona como una *resistencia* reduciendo la carga que se puede transferir del donante al aceptor.

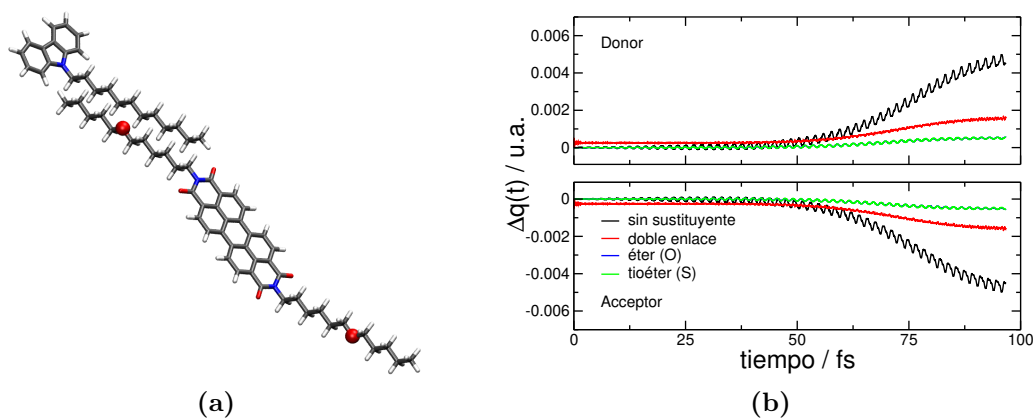


Figura 3.10: (a) Representación del complejo A1+D1 con el sustituyente oxígeno en el C7 ambas cadenas hidrocarbonadas del aceptor (oxígeno en color rojo y representación de esfera). (b) Δq en función del tiempo para distintos agregados con diferentes sustituyentes en la cadena del aceptor.

3.4.2. Largo de las cadenas

Se estudió el proceso de transferencia de carga fotoinducido para el complejo A1+D1 con distintos largos en las cadenas hidrocarbonadas (entre 9 y 18 átomos de carbono, tanto para el aceptor como para el donador). La figura 3.11a muestra algunos de los sistemas estudiados y en la figura 3.11b se grafica la carga del aceptor en función del tiempo para todas las longitudes de cadena.

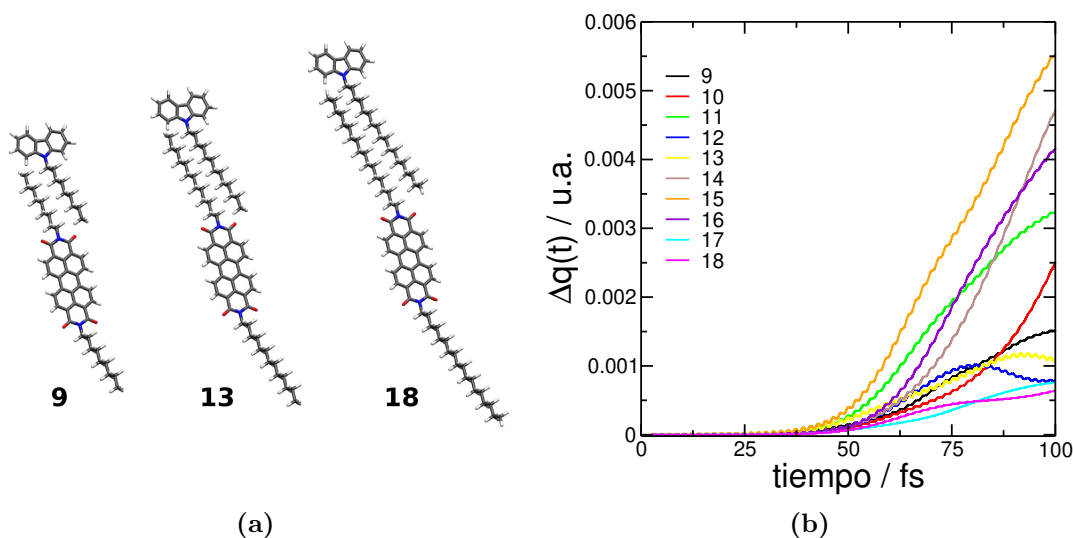


Figura 3.11: (a) Representación de algunos complejos D1+A1 con distintos largos de cadena. (b) Δq del donador en función del tiempo para complejos D1+A1 con distintos largos de cadena (desde 9 hasta 18 átomos de C).

La figura muestra que las cadenas más grandes (18 y 17 átomos de C) tienen el rendimiento más bajo, esto es razonable ya que las cadenas largas representan una mayor barrera de túnel para el electrón. A medida que la cantidad de átomos de carbono disminuye la cantidad de carga transferida a lo largo del tiempo aumenta mostrando un máximo para el sistema con 15 cadenas atómicas. Los sistemas más cortos son más eficientes que los más largos pero siempre menos que la cadena de 15 átomos de carbono. Este comportamiento es el resultado de dos tendencias opuestas. Por un lado, con cadenas más cortas, los cromóforos están más cerca y el acoplamiento es más grande, lo que resulta en una mayor transferencia de carga debido a la mayor velocidad de formación del par electrón-hueco. Por otro lado, las distancias más cercanas entre el donador y el aceptor facilitan la recombinación del par generado, lo que resulta en una menor transferencia de carga neta. Teniendo esto en cuenta, el sistema con cadenas de 15 átomos de carbono parece ser la longitud de cadena óptima para el complejo. El sistema con 11 cadenas de átomos

C es una excepción a esta regla. **Sin embargo**, como se verá en la siguiente sección, todos los valores de carga transferida para todos los largos de cadena estudiados se encuentran dentro de la influencia del desorden térmico. Por lo tanto, no se pueden obtener conclusiones definitivas sobre este análisis. Este estudio es puramente descriptivo y formó parte de una búsqueda de sistematización de la influencia del largo de la cadena en el proceso de transferencia de carga. Como se dijo anteriormente, resulta difícil extraer conclusiones sobre estos estudios ya que se modifican variables que tienen que ver con la estructura y morfología de los complejos estudiados. Una mejor descripción implicaría usar otro tipo de método para describir de manera correcta la morfología (como la dinámica de grano grueso utilizada por el grupo de Nikos Doltsinis [27]) pero que se encuentran fuera del alcance de esta tesis.

3.5. Influencia del desorden térmico

Para estudiar la influencia de la temperatura en el proceso se utilizó un esquema de dinámica molecular de Born-Oppenheimer (descrita en sección 2.5) para muestrear el espacio de configuración de A1+D1. De esta forma se puede analizar la dependencia con la geometría del agregado. Se simularon 25 ps con un paso de tiempo de 0,25 fs a 500 K. La desviación cuadrática media de la trayectoria (RMSD) es de 0,37 Å. La RMSD es una medida del movimiento atómico promedio con respecto a sus posiciones de equilibrio en las configuraciones obtenidas. El valor obtenido de RMSD no es muy alto debido a que los cromóforos son bastante rígidos dada su estructura plana con hibridación sp^2 . Como puede verse en la figura 3.12a, la mayor parte del movimiento térmico se da en las cadenas hidrocarbonadas y las configuraciones durante la dinámica no se alejan demasiado de la configuración optimizada. Luego, se tomaron 15 configuraciones aleatorias de la trayectoria para realizar la dinámica electrónica en cada una. Finalmente, se promediaron las dinámicas de carga de cada una de estas configuraciones y los resultados se muestran en la Figura 3.12b. Las líneas internas corresponden a la carga media del donador (azul) y la carga media del aceptor (roja). La superficie translúcida representa la desviación estándar de las medias (como $\overline{\Delta q} \pm \sigma$). Este resultado muestra claramente que hay una transferencia de carga neta desde el donante al aceptor, independientemente de la configuración molecular. Por lo tanto, los resultados mostrados no se deben a una configuración molecular particular y son independientes de la geometría de los agregados al menos dentro del muestreo realizado.

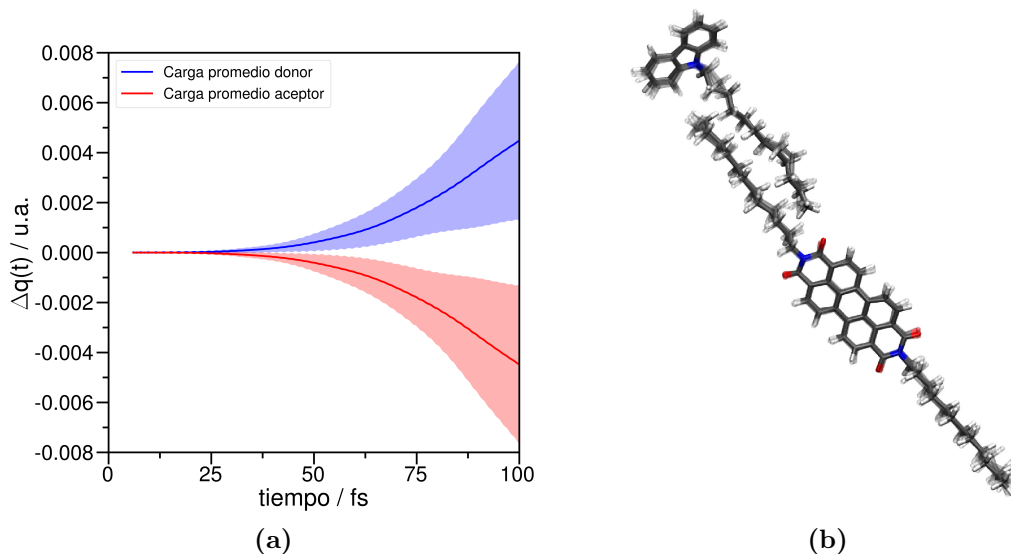


Figura 3.12: (a) Carga en función del tiempo para un conjunto de configuraciones del complejo de A1+D1 en respuesta a una iluminación láser de $0,01 \text{ V\AA}^{-1}$ sintonizada con la excitación del aceptor. Las líneas internas corresponden a la carga media del aceptor (rojo) y del donador (azul). La superficie translúcida representa la desviación estándar de la media del conjunto. (b) Representación de las configuraciones muestreadas del complejo respecto de la geometría optimizada.

3.6. Corriente π

Sabemos que en este tipo de estructuras la deslocalización de la carga entre los aceptores es de vital importancia para la fotoconducción de electrones. Con el propósito de avanzar en la comprensión de la deslocalización de carga en este tipo de agregados, extendimos el sistema incluyendo otra molécula aceptora (ver figura 3.13a). La figura 3.13b muestra la carga en función del tiempo para cada componente del sistema (A1(1), A1(2) y D1). Aquí se muestra que el proceso de transferencia de carga comienza luego de los 50 fs, un comportamiento similar al sistema anterior (figura 3.7a). Una mirada detallada de la dinámica permite distinguir cuatro etapas en dicho proceso. La primera entre $50 < t < 80$ fs, la carga comienza a fluir desde el donante (D1, línea verde) a la primera molécula aceptora (A1(1), línea negra) mientras la carga de la segunda molécula aceptora se mantiene relativamente constante (A1(2), línea roja). Luego, la segunda etapa ocurre entre $80 < t < 100$ fs, donde se evidencia un cambio en la pendiente de la carga para ambas moléculas aceptoras. La carga de A1(1) comienza a aumentar adquiriendo valores positivos, mientras que A1(2) adquiere valores negativos que indican una transferencia de carga neta de A1(1) hacia A1(2), hasta alcanzar un

máximo de transferencia a 100 fs. Para $100 < t < 118$ fs, las dinámicas se invierten, A1(1) comienza a aceptar la carga de A1(2) a $t = 118$ fs ambas moléculas tienen la misma carga. Finalmente, a $t > 118$ fs, la carga de A1(1) oscila entre valores negativos, mientras que la carga de A1(2) oscila entre valores positivos y negativos. Cuando se suman las cargas de ambos aceptores, se puede observar la transferencia de carga neta desde el donador (ver figura 3.13c). Esta es otra representación de la dinámica de carga donde se muestra una inyección de carga clara desde el donador hacia la “nanofibra”. Es importante tener en cuenta que el hueco está ubicado en el donador (D1) mientras que el electrón se deslocaliza sobre ambas moléculas aceptoras.

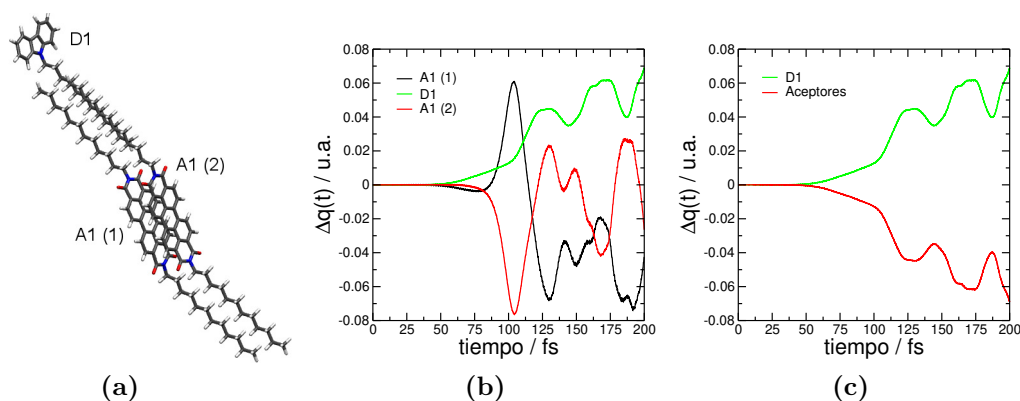


Figura 3.13: (a) Complejo A1(1)+A1(2)+D1. (b) Δq en función del tiempo para el complejo A1(1)+A1(2)+D1. (c) Se muestra la suma de la carga de los aceptores para denotar la inyección de carga total en la “nanofibrilla”.

Zang y sus colaboradores [14] informaron que un conjunto de moléculas aceptoras que interactúan por fuerzas de apilamiento π presentan una fotocorriente insignificante bajo fotoestimulación. Para estudiar la importancia de la presencia de las moléculas donoras en el mecanismo de transferencia de carga realizamos el mismo cálculo que en la dinámica anterior pero, en un sistema sin la molécula D1 (figura 3.14a). La figura 3.14a muestra que las cargas de A1(1) y A1(2) oscilan alrededor de cero y la amplitud de la oscilación aumenta con el tiempo. Este incremento de las amplitudes de oscilación se debe a la aplicación de un láser continuo con lo cual la energía total del sistema crece de forma continua. Dado que los valores de energía de los orbitales moleculares de frontera de cada molécula son similares, no existe una fuerza impulsora que favorezca algún mecanismo de transferencia de carga hacia una u otra molécula. Esto se ve reflejado en la variación cíclica de la carga a través del tiempo. Es importante señalar la observación de la recombinación de carga en este sistema, algo que no se observa en las simulaciones anteriores. Además, la magnitud de los valores de carga para este sistema son un orden de magnitud menor que para el sistema con la molécula D1. Estos

resultados implican que la molécula D1 funciona como un inyector de electrones en la “nanofibrilla” y promueve la transferencia de carga entre estas moléculas.

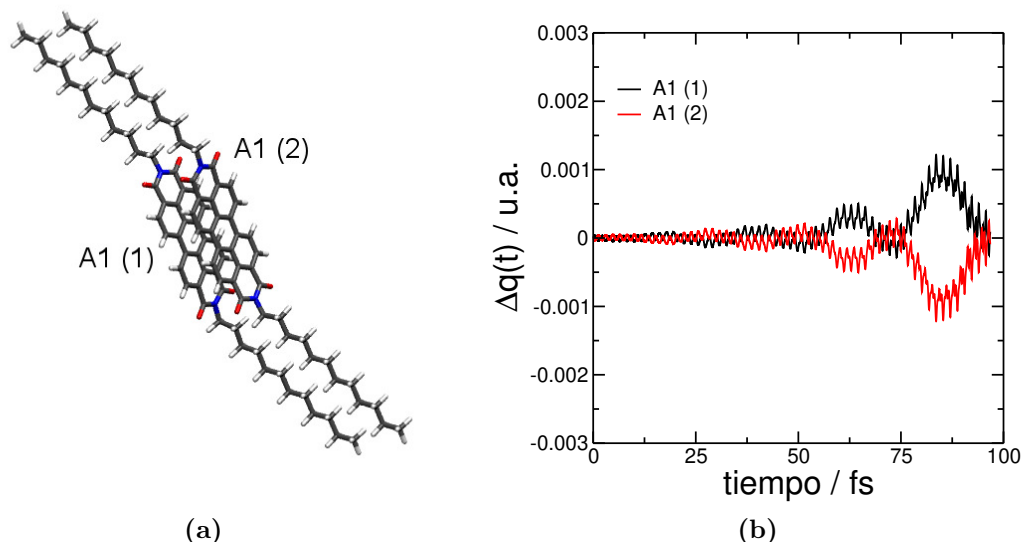


Figura 3.14: (a) Sistema A1+A1. (b) Δq en función del tiempo para el sistema A1+A1.

Para una comprensión más profunda de la influencia del donador en el mecanismo de transferencia de carga, se calculó la dinámica electrónica de una molécula D2 (figura 3.4) junto con dos moléculas A1 (figura 3.15a). La figura 3.15b muestra la variación temporal de las cargas de Mulliken para el complejo A1(1)+A1(2)+D2, donde cada molécula está interactuando por fuerzas de dispersión de London, y una comparación con el sistema A1(1)+A1(2)+D1. De esta figura, podemos observar una transferencia de carga neta a la molécula A1(2) en ambos casos, aunque el valor de carga es mayor para el complejo con el donador D2. También, podemos observar que el mecanismo de transferencia de carga en este complejo es ligeramente diferente del sistema anterior, donde se observa una inyección de carga concertada de la molécula donante al segundo aceptor A1(2). Esto se puede atribuir a las tres cadenas alquílicas del donador, que aumentan la interacción hidrofóbica con las moléculas A1. Del análisis de la suma de la carga de los aceptores (figura 3.15c) se deduce que el donante D2 inyecta más carga a la nanofibrilla en comparación con D1 (0,1 u.a. en comparación con 0,07 u.a. respectivamente). Estos resultados están de acuerdo con los resultados experimentales reportados por Zang y sus colaboradores [14].

Al aumentar el número de moléculasceptoras, podemos analizar la deslocalización de la carga a través de toda la nanofibrilla. Con esto en mente, construimos una nanofibrilla de aproximadamente 6 nm de longitud que contiene quince moléculas A1 acopladas con una única molécula D2, la estructura optimizada se muestra

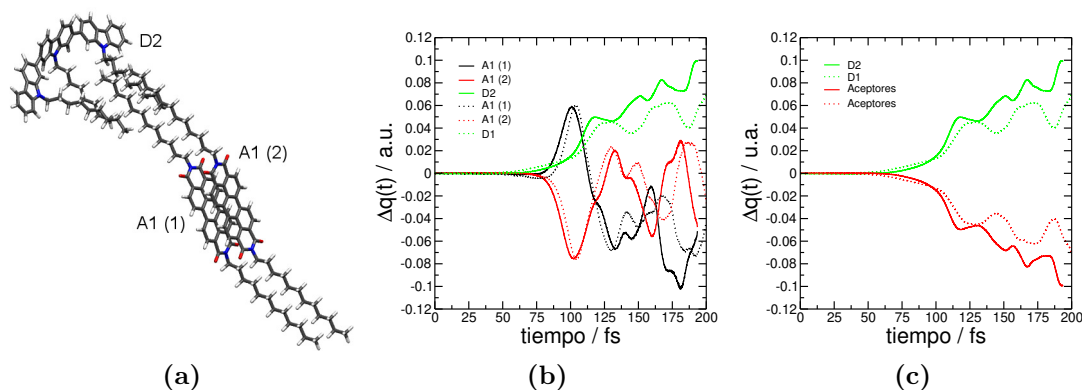


Figura 3.15: (a) Sistema A1(1)+A1(2)+D2. (b) Δq en función del tiempo para el sistema A1(1)+A1(2)+D2.

en la figura 3.16a. En la figura 3.16b se muestra la dinámica de carga del donador D2 y la suma de las cargas para las moléculas aceptoras A1. Al igual que en el sistema más pequeño, hay una transferencia de carga neta de la molécula D2 a la nanofibrilla, pero la cantidad de carga neta transferida es mayor debido al tamaño del sistema, donde esta nanofibrilla más grande formada por un mayor número de moléculas puede aceptar más carga. Se observa un comportamiento suave en la dinámica electrónica en comparación con el sistema que incluye solo dos moléculas aceptoras, que es el resultado de las excitaciones electrónicas colectivas que actúan de manera concertada entre el donador y cada una de las moléculas aceptoras.

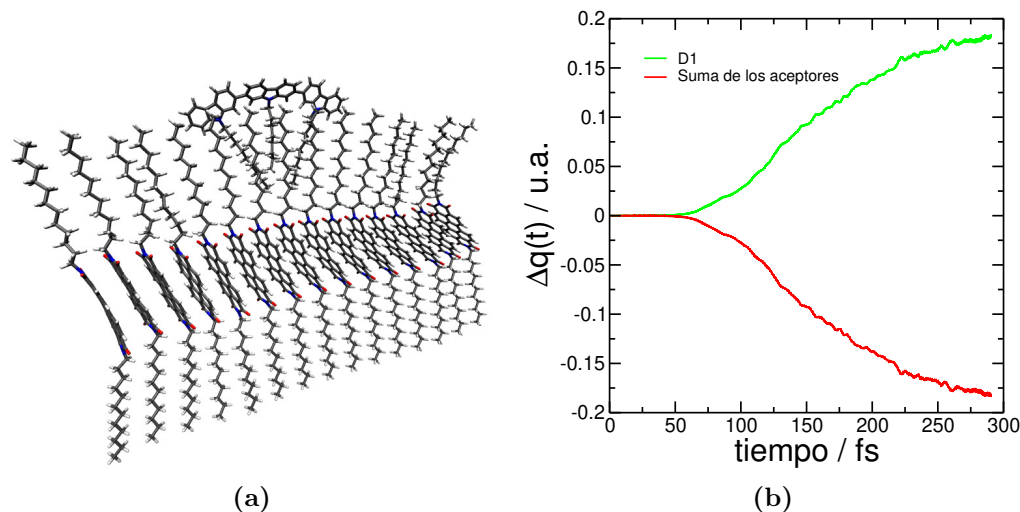


Figura 3.16: (a) Sistema nanofibrilla+D1. (b) Δq en función del tiempo para el sistema nanofibrilla+D1.

La dinámica de transferencia de carga para cada molécula se representa en la figura 3.17 para diferentes valores de tiempo. Esta figura muestra fotos instantáneas seleccionadas de la evolución de $\Delta q(t)$ durante la simulación, que va desde un valor positivo de $\Delta q(t)$ (azul) a un valor negativo (rojo). El color verde implica $\Delta q(t) = 0$. En $t = 0$ fs, todas las moléculas están coloreadas en verde, lo que muestra un sistema neutro. A medida que se aplica el campo eléctrico externo, a 78,0 fs podemos observar que una molécula de PDI (número 10) está absorbiendo la energía del campo eléctrico y recibiendo la carga de la molécula número 13. Esta respuesta es el resultado del acoplamiento entre el vector del campo eléctrico incidente y el vector del momento dipolar de transición de la molécula número 10, donde la variación de la carga en dicha molécula indica un acoplamiento mayor con el láser en comparación con las otras moléculas. Después de 100 fs, se puede notar que la carga negativa está aumentando en esta molécula, donde las PDI de arriba (número 13, 14 y 15) están transfiriendo carga a esta molécula, lo que se indica con el color azul claro. La asimetría observada en la transferencia de carga puede explicarse por el acoplamiento electrónico entre las moléculas, donde la distancia entre ellas es la más pequeña. Durante la aplicación del campo externo, el electrón se encuentra principalmente en dos PDI (número 10 y 11), mientras que el hueco se deslocaliza sobre la molécula D2 y los PDI de los extremos. Finalmente, en $t = 283,0$ fs podemos observar una transferencia de la carga negativa a la siguiente PDI (número 11), donde el electrón queda deslocalizado sobre cuatro moléculas de PDI (número 9, 10, 11 y 12). Otra observación de la figura 3.17 es la gran polarización de carga en la nanofibra, el electrón se localiza en el centro y el hueco se deslocaliza en los bordes de la nanofibra, donde se encuentra una interfaz clara creada por la presencia de moléculas neutras (verdes) que encierran el electrón. Es importante señalar que la transferencia de electrones a través de los PDI se realiza en un sistema no covalente y que los electrones π están involucrados en el proceso.

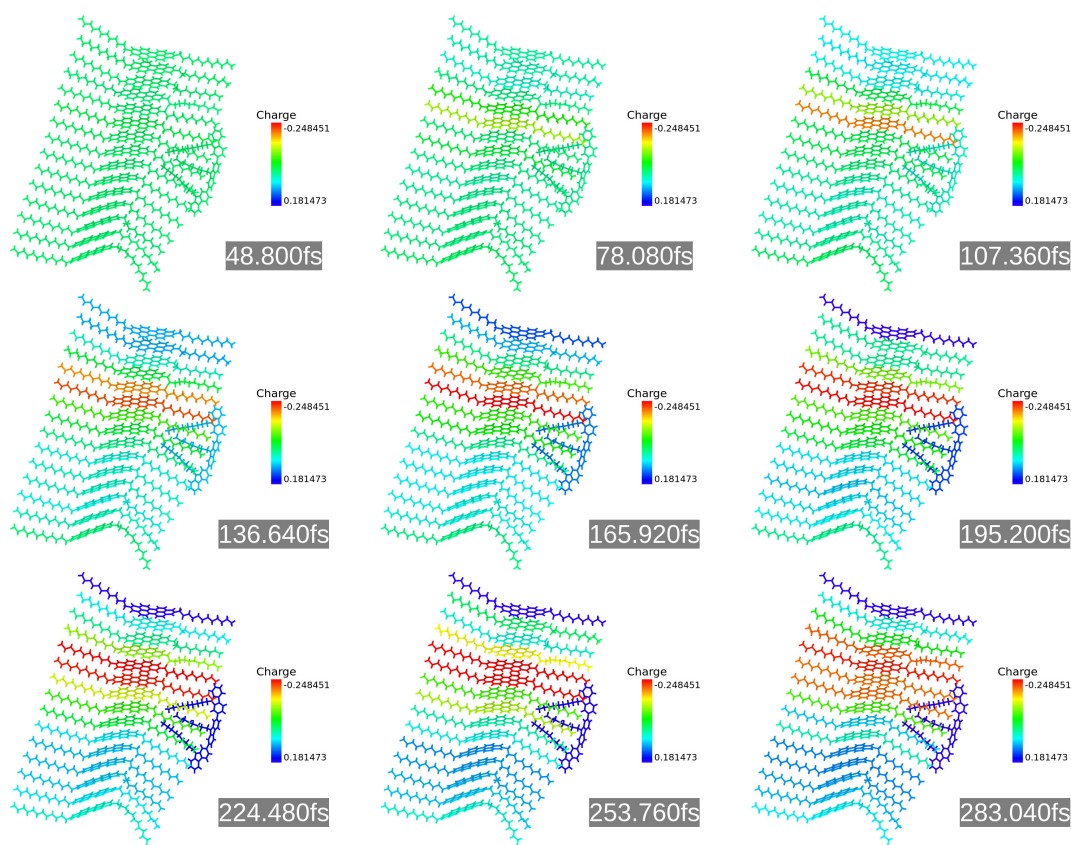


Figura 3.17: Representación en colores de la carga neta por molécula a 9 tiempos diferentes, en correspondencia con la dinámica electrónica mostrada en la figura 3.16b. Las moléculas de PDI están numeradas de abajo hacia arriba (desde el 1 al 15).

3.7. Conclusiones

En el presente capítulo hemos descrito simulaciones de dinámica cuántica en tiempo real para comprender el proceso de separación de carga primaria en agregados moleculares funcionalizados que interactúan solo por fuerzas de dispersión de van der Waals. Se proporciona así información detallada de las observaciones experimentales reportadas por Zang [14].

Al calcular directamente la evolución temporal de las cargas de Mulliken para el complejo donador-aceptor, hemos obtenido resultados no triviales para la transferencia de carga neta del donador hacia la molécula aceptora, teniendo en cuenta que ambas moléculas no están unidas covalentemente. Analizamos la estructura química de las cadenas alquílicas de las moléculas y encontramos que estos grupos alquilo funcionan como cables moleculares que modulan la transferencia intermolecular de electrones. La evidencia presentada concuerda con los hallazgos experimentales de

Che *et al.* [14].

Además, es importante mencionar que la naturaleza química de la molécula donante puede aumentar la cantidad de carga inyectada a la nanofibrilla. Al aumentar las interacciones de van der Waals entre las cadenas de hidrocarburos, la dinámica electrónica dependiente del tiempo mostró la generación de un complejo estable de transferencia de carga y se redujo la recombinación de carga. Al aumentar el número de moléculasceptoras, las simulaciones de dinámica cuántica muestran el transporte de electrones a través de la nanofibra, la localización del hueco en la molécula donante, así como en los bordes de la nanofibra.

Los resultados presentados en este capítulo están de acuerdo con la evidencia experimental reportada por Zang [14] y contribuyen a la comprensión científica del mecanismo de transporte de carga en agregados moleculares no covalentes. Por otro lado, estos resultados validan nuestro método computacional para el diseño de nuevos materiales con aplicaciones en el área de la fotovoltaica orgánica.

Bibliografía

- [1] Amaresh Mishra and Peter Bäuerle. Small molecule organic semiconductors on the move: promises for future solar energy technology. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 51(9):2020–67, 2012.
- [2] Kjell Cnops, Barry P. Rand, David Cheyns, Bregt Verreert, Max A. Empl, and Paul Heremans. 8.4 % Efficient Fullerene-Free Organic Solar Cells Exploiting Long-Range Exciton Energy Transfer. *Nature Communications*, 5:1–6, 2014.
- [3] Baobing Fan, Difei Zhang, Meijing Li, Wenkai Zhong, Zhaomiyi Zeng, Lei Ying, Fei Huang, and Yong Cao. Achieving over 16 % efficiency for single-junction organic solar cells. *Science China Chemistry*, 62(6):746–752, 2019.
- [4] F. Wudl, N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science*, 258:1474–1476, 1992.
- [5] B. Kraabel, D. McBranch, C.H. Lee, A.J. Heeger, N.S. Sariciftci, and D. Moses. Ultrafast photoinduced electron transfer in conducting polymer—buckminsterfullerene composites. *Chemical Physics Letters*, 213(3-4):389–394, 1993.
- [6] G. Yu and A. J. Heeger. Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. *Journal of Applied Physics*, 78(7):4510–4515, 1995.

-
- [7] Guofang Yang, Wei Ma, Kui Jiang, Harald Ade, Haoran Lin, Jingbo Zhao, He Yan, and Yunke Li. Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents. *Nature Energy*, 1(2):15027, 2016.
- [8] Wenchao Zhao, Sunsun Li, Huifeng Yao, Shaoqing Zhang, Yun Zhang, Bei Yang, and Jianhui Hou. Molecular Optimization Enables over 13 % Efficiency in Organic Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 139(21):7148–7151, 2017.
- [9] Yong Cui, Huifeng Yao, Bowei Gao, Yunpeng Qin, Shaoqing Zhang, Bei Yang, Chang He, Bowei Xu, and Jianhui Hou. Fine-Tuned Photoactive and Interconnection Layers for Achieving over 13 % Efficiency in a Fullerene-Free Tandem Organic Solar Cell. *Journal of the American Chemical Society*, 139(21):7302–7309, 2017.
- [10] Lingxian Meng, Yamin Zhang, Xiangjian Wan, Chenxi Li, Xin Zhang, Yanbo Wang, Xin Ke, Zuo Xiao, Liming Ding, Ruoxi Xia, Hin-lap Yip, Yong Cao, and Yongsheng Chen. Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3 % efficiency. *Science*, 361(6407):1094–1098, sep 2018.
- [11] Jun Yuan, Yunqiang Zhang, Liuyang Zhou, Guichuan Zhang, Hin-Lap Yip, Tsz-Ki Lau, Xinhui Lu, Can Zhu, Hongjian Peng, Paul A. Johnson, Mario Leclerc, Yong Cao, Jacek Ulanski, Yongfang Li, and Yingping Zou. Single-Junction Organic Solar Cell with over 15 % Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core. *Joule*, 3(4):1140–1151, apr 2019.
- [12] Serap Günes, Helmut Neugebauer, and Niyazi Serdar Sariciftci. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical Reviews*, 107(4):1324–1338, 2007.
- [13] Sarah Maria Falke, Carlo Andrea Rozzi, Daniele Brida, Margherita Maiuri, Michele Amato, Ephraim Sommer, Antonietta De Sio, Angel Rubio, Giulio Cerullo, Elisa Molinari, and Christoph Lienau. Coherent ultrafast charge transfer in an organic photovoltaic blend. *Science*, 344(6187):1001–5, 2014.
- [14] Yanke Che, Helin Huang, Miao Xu, Chengyi Zhang, Benjamin R Bunes, Xiaomei Yang, and Ling Zang. Interfacial Engineering of Organic Nanofibril Heterojunctions into Highly Photoconductive Materials. *Journal of the American Chemical Society*, 133(4):1087–1091, 2011.
- [15] Youjun He and Yongfang Li. Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:1970–1983, 2011.

- [16] Yuze Lin and Xiaowei Zhan. Non-fullerene acceptors for organic photovoltaics: an emerging horizon. *Material Horizons*, 1(5):470, 2014.
- [17] Prashant Sonar, Jacelyn Pui Fong Lim, and Khai Leok Chan. Organic non-fullerene acceptors for organic photovoltaics. *Energy Environmental Science*, 4(5):1558, 2011.
- [18] Xin Zhang, Zhenhuan Lu, Long Ye, Chuanlang Zhan, Jianhui Hou, Shaoqing Zhang, Bo Jiang, Yan Zhao, Jianhua Huang, Shanlin Zhang, Yang Liu, Qiang Shi, Yunqi Liu, and Jiannian Yao. A potential perylene diimide dimer-based acceptor material for highly efficient solution-processed non-fullerene organic solar cells with 4.03 % efficiency. *Advance Materials*, 25(40):5791–7, 2013.
- [19] Ling Zang, Yanke Che, and JS Moore. One-dimensional self-assembly of planar π -conjugated molecules: adaptable building blocks for organic nanodevices. *Accounts Chemical Research*, 41(12):1596–1608, 2008.
- [20] Felix Sunjoo Kim, Guoqiang Ren, and Samson a. Jenekhe. One-Dimensional Nanostructures of π -Conjugated Molecular Systems: Assembly, Properties, and Applications from Photovoltaics, Sensors, and Nanophotonics to Nanoelectronics †. *Chemistry of Materials*, 23(3):682–732, 2011.
- [21] June Hyoung Park, Austin R. Carter, Lynetta M. Mier, Chi-Yueh Kao, Sharlene a. M. Lewis, Raju P. Nandyala, Yong Min, and Arthur J. Epstein. Organic photovoltaic cells with nano-fabric heterojunction structure. *Applied Physics Letters*, 100(7):073301, 2012.
- [22] A. Nitzan. *Chemical Dynamics in Condensed Phases: Relaxation, Transfer, and Reactions in Condensed Molecular Systems*. Oxford University Press, 2006.
- [23] Xue Qing Li, Vladimir Stepanenko, Zhijian Chen, Paulette Prins, Laurens D.A. Siebbeles, and Frank Würthner. Functional organogels from highly efficient organogelator based on perylene bisimide semiconductor. *Chemical Communications*, (37):3871–3873, 2006.
- [24] Harold Walba and Gerald E. K. Branch. The absorption spectra of some n-substituted p-aminotriphenylmethyl ions. *Journal of the American Chemical Society*, 73(7):3341–3348, 1951.
- [25] William E. Ford and Prashant V. Kamat. Photochemistry of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride dyes. 3. singlet and triplet excited-state properties of the bis(2,5-di-tert-butylphenyl)imide derivative. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(25):6373–6380, 1987.

- [26] S. Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, 1995.
- [27] Thorsten Winands, Marcus Böckmann, Thomas Schemme, Phong-Minh Timmy Ly, Djurre H. de Jong, Zhaohui Wang, Cornelia Denz, Andreas Heuer, and Nikos L. Doltsinis. P3HT:DiPBI bulk heterojunction solar cells: morphology and electronic structure probed by multiscale simulation and UV/vis spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(8):6217–6227, 2016.

Capítulo 4

Estudio de la transferencia de carga ultrarrápida en un complejo nanodiamante-aceptor

La transferencia de carga inducida por luz y la posterior separación de carga son procesos fundamentales para una variedad de fenómenos que incluyen la fotosíntesis artificial y natural y la conversión de energía solar en celdas fotovoltaicas. Es bien sabido que la excitación del “par especial” de clorofilas en el centro de reacción y el proceso primario en la fotosíntesis son seguidos por una serie de reacciones secundarias que involucran la transferencia de electrones. Estas reacciones secundarias son más rápidas que los procesos de recombinación de carga, lo que permite una separación eficiente. Como resultado de este proceso, los organismos fotosintéticos pueden obtener energía química redox útil a partir de la excitación electrónica en el centro de reacción [1].

Siguiendo la estrategia de la naturaleza, se han sintetizado y estudiado varias díadas y tríadas basadas en derivados de porfirina. Desde las primeras díadas, basadas en porfirina unidas covalentemente a derivados de quinonas, C_{60} , carotenoides o imidas aromáticas [2, 3, 4, 5, 6], hasta tríadas basadas en las estructuras carotenoide-porfirina-quinona o carotenoide-porfirina- C_{60} [7, 8] (ver figura 4.1).

El primer evento de separación de carga en estos sistemas ocurre entre 40 fs a aproximadamente 3 ps [9, 10, 11, 12, 13]. Este tipo de estructuras supramoleculares se han utilizado para fabricar celdas solares orgánicas de un solo material (SMOCS por sus siglas en inglés), para aplicaciones de conversión de luz a electricidad [14] pero con bajas eficiencias de conversión de potencia (PCE, récord de 2.2% [15]),

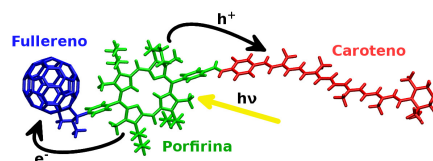


Figura 4.1: Esquema de separación de carga en una triada.

probablemente debido a que la recombinación de carga que presentan estos sistemas es muy rápida [16].

Otro tipo de arquitecturas de celdas solares orgánicas son las PHJ y las BHJ (ver capítulo 3), donde la capa activa está formada por una mezcla de materiales donores y aceptores. Hoy en día, los materiales aceptores más comúnmente utilizado en las celdas tipo BHJ son los derivados de fulereno (como [6,6]fenil-C₆₁-ácido butírico metil éster, PC₆₁BM) [17], en conjunción con un polímero conjugado aceptor como poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). Resultados experimentales utilizando espectroscopía de absorción de transiente para el estudio del proceso de transferencia de carga en estos materiales muestran que los portadores de carga se generan dentro de la resolución de tiempo del instrumento (~ 100 fs) [18]. Brabec *et al.*, han descrito el proceso de transferencia de carga ultrarrápida en una BHJ con una constante de tiempo de alrededor de 45 fs, utilizando técnicas espectroscópicas ultrarrápidas [19]. En ambos casos, la naturaleza coherente de las oscilaciones está asociada con los modos de fonón acoplados a la excitación electrónica del polímero conjugado (lo que evidencia la formación de polarones). Recientes estudios experimentales y teóricos confirman que el acoplamiento vibrónico coherente entre electrones y núcleos es de importancia clave para los primeros pasos de la separación de carga en sistemas orgánicos covalentes [20], no covalentes [21] y también en materiales inorgánicos como los dicalcogenuros de metales de transición [22, 23].

En este capítulo se presenta un estudio computacional de una disposición supramolecular compuesta por un nanodiamante hidrogenado que interactúa con una molécula de PDI. El sistema muestra una transferencia de carga ultrarrápida en la escala de unas pocas decenas de fs después de la fotoexcitación del aceptor. Este sistema es análogo a las díadas, tríadas y demás materiales mencionados anteriormente. Después del proceso de transferencia de carga, el sistema alcanza un estado estacionario estable que muestra una separación de carga extremadamente eficiente, evitando los procesos de recombinación de carga en la ventana de tiempo estudiada. Dada la rapidez con la que se alcanza un estado de separación de carga en el proceso y que el método no contempla el movimiento nuclear, se propone un mecanismo nuevo de transferencia de carga en el que se encuentra involucrado un reordenamiento puramente electrónico sin necesidad de formación de polarones. Al final del capítulo se muestran algunos cálculos preliminares con movimiento nuclear que demuestran que la relajación nuclear no interviene en el mecanismo propuesto.

Un componente novedoso del sistema que se muestra es el aceptor de huecos, que es una partícula de diamante de tamaño nanométrico. Los nanodiamantes (ND) son materiales excepcionales con propiedades especiales como alta relación superficie/volumen, estructura de la superficie modificable, excelentes propiedades mecánicas y ópticas, biocompatibilidad y estabilidad química [24]. La química de la

superficie de los nanodiamantes permite unir muchos grupos funcionales diferentes a su superficie en comparación con otros materiales basados en carbono como los nanotubos. Por ejemplo, se pueden obtener nanodiamantes hidrogenados [25], así como superficies reactivas C-F y C-Cl para la funcionalización mediante química húmeda [26]. Esta versatilidad química permitiría profundizar en la estructura básica que se muestra para garantizar una separación de carga eficiente y estable en el tiempo. En cuanto a la captación de luz, los nanodiamantes han atraído un interés considerable como material para celdas solares [27], incluidas aplicaciones como ánodos [28], semiconductor de tipo p [29] en OSC y material de dispersión de luz [30] en celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC).

4.1. Nanodiamantes: Historia, estructura y propiedades



Figura 4.2: Danilenko Vyacheslav Vasilievich, uno de los científicos involucrados en el descubrimiento de la síntesis de nanodiamantes en 1963 en la ex URSS.

La historia del descubrimiento de la síntesis de nanodiamantes se encuentra íntimamente relacionada con la historia del desarrollo de explosivos en la síntesis de materiales superduros y se remonta a la segunda mitad del siglo XX en la ex URSS (Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas) [31]. Esta historia es muy peculiar, ya que la síntesis de nanodiamantes fue descubierta 3 veces en 19 años: la primera por K.V. Volkov, V.V. Danilenko (figura 4.2), y V.I. Elin en el Instituto nacional de Investigación de Física Técnica (VNIITF) de Snézhinsk en 1963 y luego, en 1982, por A.M. Staver y A.I. Lyamkin en el Instituto de Hidrodinámica de Novosibirsk, y casi simultáneamente por G.I. Savvakín en el Instituto de Problemáticas de Ciencia de Materiales de Kiev. El hecho de que el VNIITF fuese un instituto de desarrollo de armamento nuclear y por tanto, sometido a las estrictas medidas de seguridad que la URSS aplicaba a cualquier tipo de trabajo de investigación, hizo que aquel primer

descubrimiento realizado por Danilenko no trascendiera más allá del instituto durante más de 20 años. Esto, y la falta de preparación del sector industrial en el desarrollo de nanomateriales durante los años 60, explica el re-descubrimiento realizado en 1982 en otros dos institutos distintos dentro del mismo país, así como también la falta de interés y mayor desarrollo de estas tecnologías durante las décadas del 60 y 70. Básicamente, los nanodiamantes permanecieron desconocidos para el resto del mundo hasta el año 1988 en el que fue reportada su síntesis en

EEUU (Estados Unidos) por N. Roy Greiner del Los Alamos National Laboratory en Nuevo México [32].

Es sabido que la forma más estable del carbono en condiciones normales de presión y temperatura es el grafito, donde la hibridación de los átomos de carbono es sp^2 . También es conocido que bajo estas mismas condiciones el diamante (con hibridación de C sp^3) es metaestable. A pesar de que la diferencia de energía entre ambas fases es de solo 0,02 eV por átomo (1,9 kJ/mol), las mismas están separadas por una barrera energética muy alta de $\sim 0,4$ eV por átomo (más de 38 kJ/mol) lo que hace necesario el uso de altas presiones y temperaturas (o incluso catalizadores) para su síntesis. En la nanoescala, sin embargo, el diagrama de fases del carbono debe tener en cuenta el tamaño del cluster como tercera variable (además de la presión y la temperatura), debido a que la energía libre de Gibbs depende de la energía de superficie, lo que produce que la fase líquida del carbono se encuentre a menores temperaturas [33]. Durante una detonación, la presión y la temperatura crecen repentinamente, alcanzando lo que se conoce como punto de Jouguet, que en el caso de clusters de entre 1 y 2 nm se encuentra en la región de carbono líquido. A medida que decrece la presión y la temperatura en un proceso isoentrópico los átomos de carbono condensan en nanoclusteres dentro de nanogotas de carbono líquido [34]. Una vez por debajo de la línea de equilibrio entre diamante-grafito, el crecimiento de diamante es reemplazado por la formación de grafito (ver figura 4.3).

En lo que respecta a estudios teóricos y computacionales la estabilidad de varias fases de carbono nanométrico ha sido objeto de numerosos estudios. Modelos atómicos han demostrado que el C sp^3 es más estable que el C sp^2 para tamaños de partículas menores a 3-5 nm [35] así como también estudios *ab initio* usando DFT han mostrado el importante rol que cumple la grafitización de la superficie en la estabilidad de los nanodiamantes octaédricos, cuboctaédricos y esféricos [36]. Este proceso de reconstrucción de la superficie produce los denominados endofulerenos (en el caso de decenas de átomos) o las estructuras con capas tipo cebolla con corazon de diamante (*buckydiamonds*, en el caso de centenas de átomos). Para partículas de mayor tamaño (entre 1 y 3,3 nm), estudios realizados con el método SCC-DFTB prueban que la estructura de diamante es estable cuando posee una capa gráfica simple o doble [37]. Está claro que para trabajar con nanodiamantes y conservar su estructura sp^3 en la superficie, se debe estabilizar la misma median-

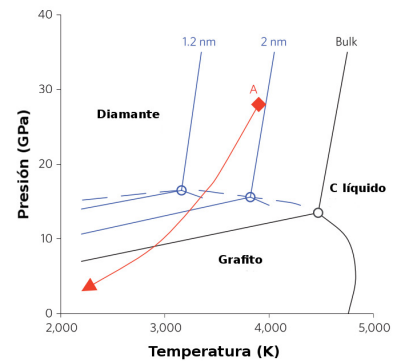


Figura 4.3: Diagrama de fases del carbono, en rojo una línea isoentrópica. Adaptado de [24].

te grupos funcionales, de lo contrario esta última se reconstruirá a carbono sp^2 . Los nanodiamantes pasivados con hidrógeno con tamaños menores a 1,5 nm (también conocidos como *diamondoids*) se encuentran de manera natural y pueden ser obtenidos a partir del petróleo crudo [38]. Según estudios de primeros principios [39], los nanodiamantes pasivados con hidrógeno son estables hasta que el tamaño supera los 3 nm, donde los *buckydiamonds* están favorecidos energéticamente.

4.2. Cálculo de energías de superficie

Para poder realizar simulaciones de dinámica cuántica confiables, es necesario probar primero que el método SCC-DFTB logra reproducir las propiedades estructurales y energéticas de los nanodiamantes pasivados con hidrógeno. En particular, poder reproducir las energías de superficie calculadas y descritas en biografía con métodos basados en la DFT es un primer paso para la construcción de estos sistemas. Siguiendo la estrategia propuesta por Kern y Hafner [40] se calcularon las energías de superficie del diamante usando estructuras tipo loza (*slab*) periódicas. El método usado por Kern consiste en construir un *slab* de 16 átomos de carbono de alto y dejar relajar las 6 capas más cercanas a la superficie de cada lado (dejando las capas centrales fijas). La figura 4.4 muestra las estructuras de los distintos *slabs* construidos y los índices de Miller de cada superficie que representan, así como también la estructura del diamante masivo. En color cián se destacan las celdas unidades utilizadas para realizar los cálculos. Cada uno de estos sistemas fue relajado para obtener las estructuras optimizadas en el mínimo de energía. A partir de los datos de energía total obtenidos y mediante la ecuación 4.1 se puede calcular la energía de superficie por sitio para un *slab* determinado:

$$E_{sup} = \frac{E_{slab}N E_{bulk}}{2n_{atsup}} \quad (4.1)$$

Donde E_{slab} es la energía total del *slab*, N el número de átomos del *slab*, E_{bulk} la energía del bulk por átomo, n_{atsup} el número de átomos superficiales y E_{sup} la energía de superficie por sitio. En la tabla 4.1 se resumen los datos obtenidos. Se puede observar una buena concordancia con los resultados *ab initio* presentes en bibliografía, lo que demuestra que el método DFTB es capaz de reproducir las estructuras y energías correctas.

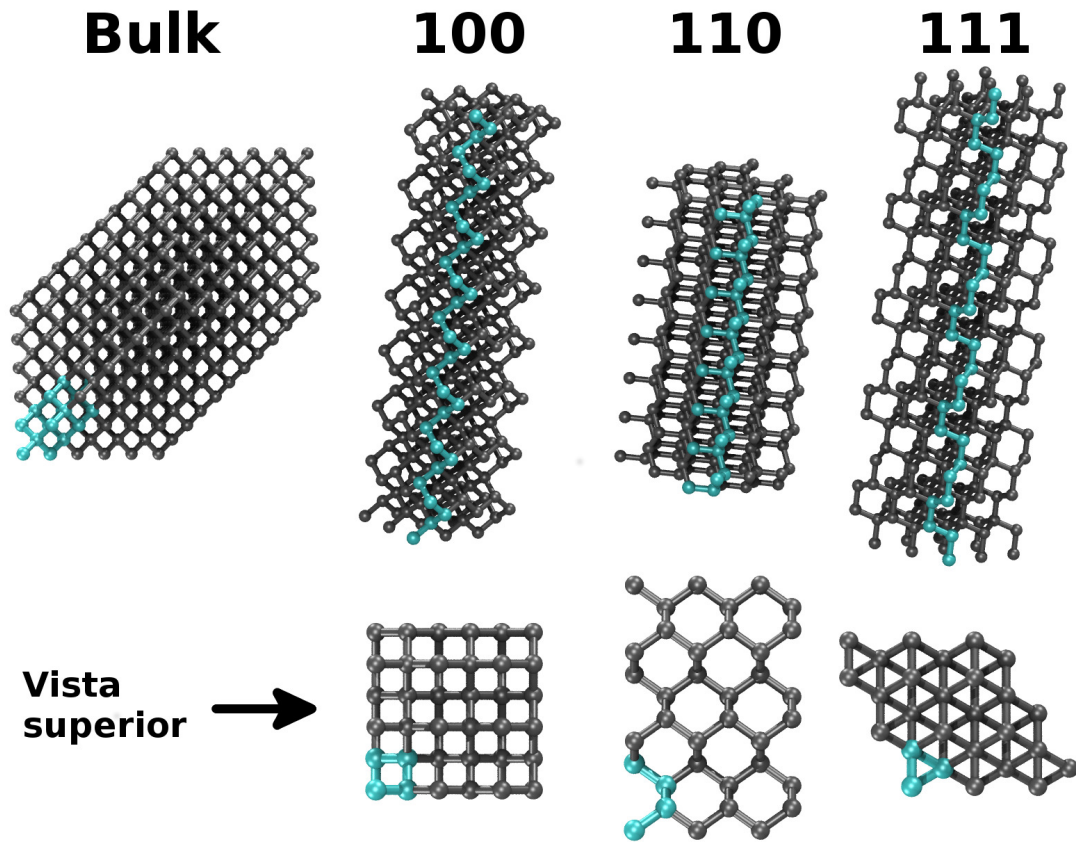


Figura 4.4: Slabs de diamante con superficies de bajo índice: 100, 110 y 111. En la figura se puede apreciar la vista desde arriba de los *slabs* así como también el diamante bulk. En color cian se destaca la celda unidad utilizada para realizar los cálculos.

Tabla 4.1: Energías de superficie de superficies de diamante de bajo índice (expresadas en eV por sitio de superficie y calculadas con el modelo DFTB). Los valores obtenidos están comparados con los presentes en bibliografía.

Estruct.	N_{at}	n_{atsup}	DB ^a	E_{total}	$E_{p/at}$	E_{bulk}	E_{sup}	Biblio. ^b
<i>slab</i> ₁₀₀	32	1	1	-1480	-46,26	-1487	3,46	3,63
<i>slab</i> ₁₁₀	32	2	2	-1481	-46,26	-1487	1,68	1,66
<i>slab</i> ₁₁₁	30	1	3	-1386	-46,21	-1394	4,03	4,63
<i>bulk</i>	16			-743	-46,47			

^apor *Dangling bonds* en inglés. ^bG. Kern and J. Hafner [40].

4.3. Propiedades ópticas y electrónicas de nanodiamantes

En la tabla 4.1, se puede observar que la menor energía de superficie corresponde a la cara 110 del diamante (1,68 eV por sitio). Teniendo este hecho en cuenta,

se construyeron estructuras de nanodiamante de distintos tamaños, maximizando la cara 110 en la superficie expuesta, debido a que se había observado inestabilidad previamente en estructuras que presentan múltiples caras en su superficie (probablemente debido a altas energías de borde entre las caras para cristales de este tamaño). Estas estructuras fueron pasivadas con átomos de hidrógeno en su superficie, obteniendo nanodiamantes hidrogenados estables con forma de octaedros irregulares, similares a estructuras reportadas en literatura [41, 42] (ver figura 4.5a). A fin de estudiar las propiedades electrónicas, se calcularon las densidades

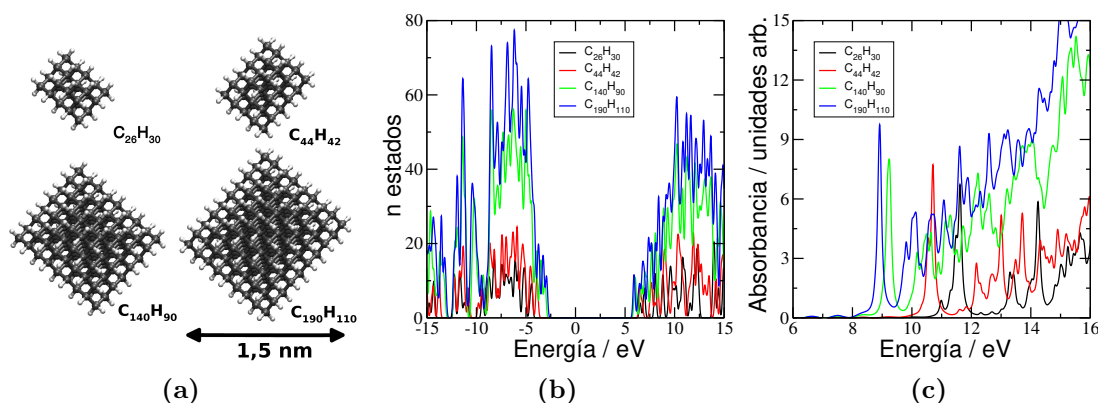


Figura 4.5: (a) Nanodiamantes hidrogenados de distintos tamaños con forma octédrica irregular. (b) Densidades de estado para los distintos tamaños (referenciadas al nivel de fermi). (c) Espectros de absorción calculados para los distintos tamaños.

de estados (DOS) de los nanodiamantes que muestran en todos los casos altos *band gaps*, característica típica de materiales aislantes (ver figura 4.5b). Al igual que en los cálculos de *band gap* de nanodiamantes hidrogenados realizados por Fokin, *et al.* [42], se observa el efecto de confinamiento cuántico. A medida que aumenta el tamaño del nanodiamante, se achica la energía del *band gap*. Desde 10,9 eV para el ND más pequeño ($C_{26}H_{30}$) hasta 8,7 eV para el ND más grande ($C_{190}H_{110}$) estudiado. En cuanto a las propiedades ópticas de los ND, se simularon los espectros de absorción, mostrados en la figura 4.5c. Acorde al efecto de confinamiento cuántico en la nanoescala y a la tendencia ya observada en el *band gap*, se observa una disminución de la energía de la excitación de menor energía del ND con el tamaño.

4.4. Transferencia de carga ultrarrápida

Se construyó un complejo donador+aceptor compuesto por el ND $C_{190}H_{110}$ interaccionando con una molécula de di-imida de perileno (PDI) por medio de fuerzas de van der Waals (ver figura 4.6a). La figura 4.6b muestra la evolución de la dis-

tribución de las cargas de Mulliken en el ND (donor) y la PDI (aceptor), bajo foto-estimulación del complejo. La estimulación se llevó a cabo mediante un pulso tipo seno cuadrado como perturbación externa, en resonancia con la excitación de menor energía de la molécula (2.2 eV ó 564 nm, ver espectro de absorción figura 4.7a) y con una intensidad de 0.1 V\AA^{-1} (equivalentes a $1,35 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$). En la figura se puede ver claramente cómo la PDI (curva azul) se va cargando negativamente en función del tiempo durante el pulso. Este proceso, continúa por un corto período luego del pulso, alcanzando luego de los 90 fs un estado estacionario. Como es de esperar por simetría del sistema, el proceso opuesto de cargado se observa para el donador (curva negra). Se transfiere una carga neta de un electrón

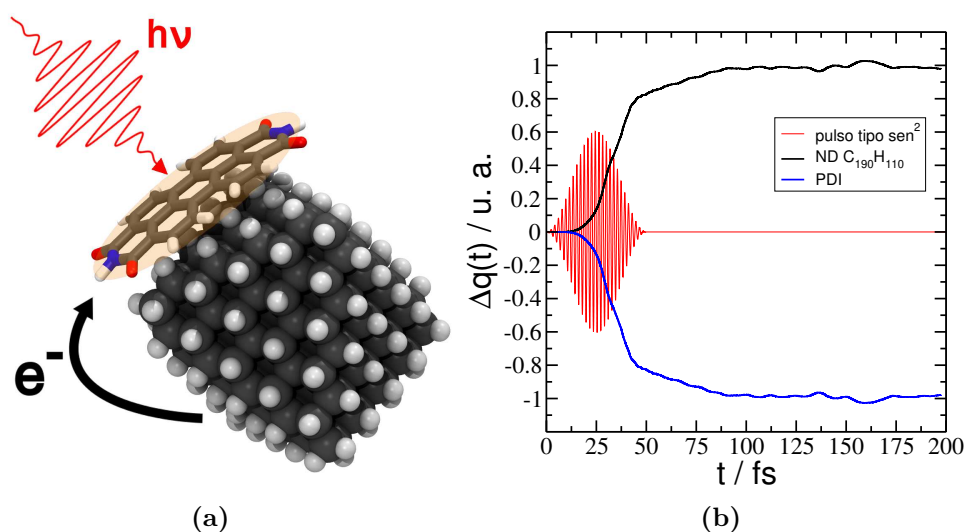


Figura 4.6: (a) Complejo donador-aceptor ND+PDI junto con esquema de la perturbación láser y la transferencia de carga. (b) Δq en función del tiempo para el donador (curva negra) y el aceptor (curva azul). La perturbación tipo pulso seno cuadrado en sintonía con la transición HOMO-LUMO del aceptor se encuentra representada en rojo.

desde el ND hacia la PDI. Un proceso similar se observa en un sistema análogo unido covalentemente mediante un grupo metileno (apéndice A, figura A.1b). Se descarta la posibilidad de que el fenómeno se deba a una excitación de transferencia de carga debido a que, de existir una excitación de este tipo, debería aparecer una nueva banda de absorción en el espectro del complejo a bajas energías, lo que no se ve en la figura 4.7a que muestra el espectro de absorción del complejo y de sus componentes por separado. Es necesario hacer esta aclaración debido a que el método DFTB está basado en la aproximación de gradiente generalizado (GGA) de la DFT, por lo que hereda todas sus desventajas, entre ellas, graves problemas para describir este tipo de excitaciones debido a una sobreestabilización del estado excitado [43, 44]. Se debe enfatizar también que el proceso de transferencia de

carga descripto ocurre una vez que una población significativa ha sido transferida del orbital HOMO al orbital LUMO de la PDI. La evidencia muestra entonces que el proceso no corresponde a una excitación de transferencia de carga sino a un proceso dinámico de reorganización de la energía, que ocurre luego de la excitación y por lo tanto fuera del alcance de la respuesta lineal. También se puede ver que el

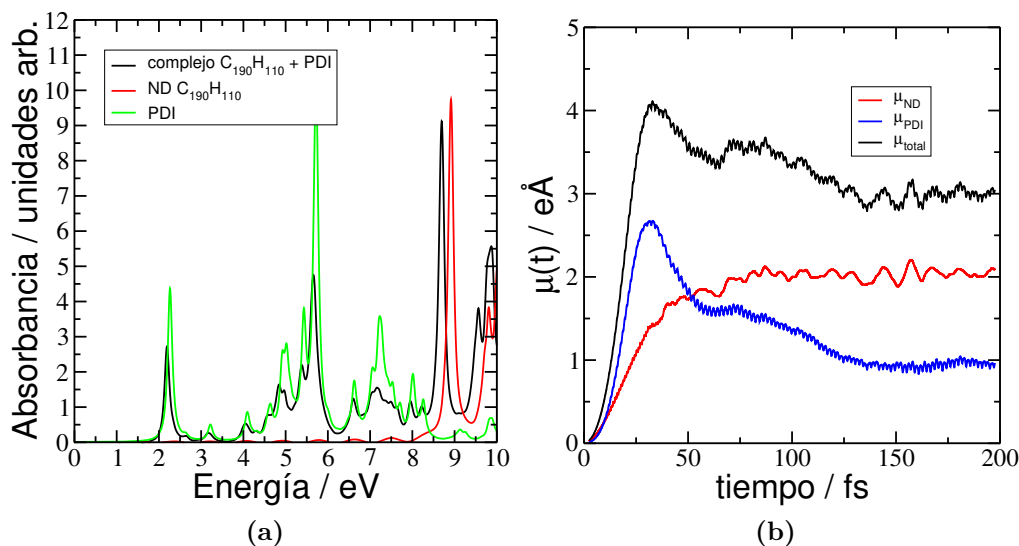


Figura 4.7: (a) Espectro de absorción simulado para el complejo (curva negra), el donador (ND, curva roja), y el aceptor (PDI, curva verde). (b) Momentos dipolares en función del tiempo para el complejo. Están graficados el momento dipolar total (curva negra) y los momentos dipolares por fragmento (donor y aceptor, en rojo y verde respectivamente).

estado estacionario alcanzado es dinámico. Cuando se monitorean los momentos dipolares del donador y el aceptor, como muestra la figura 4.7b, el momento dipolar de la PDI se mantiene oscilando luego de que el proceso de transferencia de carga se completó.

Tres aspectos son notables en este proceso. El primero es la cantidad de carga transferida: un electrón. El segundo es la escala de tiempo del proceso: se necesitan menos de 90 fs para completar la transferencia y el 80% de la carga se transfiere en un lapso de tiempo menor a 50 fs. Tercero, después de que finaliza la perturbación, el sistema alcanza un estado estacionario estable que se mantiene durante toda la ventana de simulación. En otras palabras, la separación de carga parece ser extremadamente eficiente en el sistema propuesto, evitando cualquier proceso de recombinación en esta escala de tiempo. La evidencia descarta una excitación de transferencia de carga, ya que en la energía de excitación a la que se sintoniza el pulso, la única excitación activa es la excitación HOMO-LUMO del aceptor (y la escala de tiempo de una excitación de transferencia de carga sería del orden

de unos pocos femtosegundos). La escala de tiempo del proceso y el hecho de que el movimiento nuclear no se toma en cuenta apuntan a un nuevo mecanismo de transferencia de carga fotoinducido. Los datos obtenidos llevan a pensar que debe haber un **reordenamiento puramente electrónico** de la estructura electrónica del sistema, que mejora la separación de carga evitando la recombinación y conduciendo a un estado estacionario estable en un mecanismo similar al de una “puerta trampa”.

También se estudió la dependencia del proceso con la intensidad del campo y la duración del pulso. A medida que aumenta la intensidad de campo, aumenta la carga positiva alcanzada por el donante en el estado estacionario (apéndice A, figura A.2a). A medida que aumenta el ancho del pulso, la carga positiva alcanzada por el donante en el estado estacionario aumenta, pero se necesita más tiempo para alcanzarlo (apéndice A, figura A.2b). La cantidad de carga transferida depende exponencialmente de la distancia entre el donante y el aceptor como se puede esperar de la disminución en el acoplamiento electrónico entre ambos (apéndice A, figura A.3a). La dependencia del proceso con el tamaño del nanodiamante muestra una disminución de la carga del estado estacionario a medida que disminuye el tamaño de los nanodiamantes (apéndice A, figura A.3b). Esta tendencia está relacionada con la menor densidad de estados donantes del ND dentro del *gap* óptico para estructuras más pequeñas.

4.5. Mecanismo “puerta trampa”

Para investigar más a fondo el mecanismo de transferencia de carga, estudiamos la evolución de la matriz densidad en el conjunto base de orbitales moleculares del estado fundamental. Este estudio proporciona una comprensión más detallada de la naturaleza de la excitación. En el grupo se ha utilizado este método en trabajos anteriores para una caracterización completa del tipo de mecanismo de inyección en DSSC [45], y para una comprensión más profunda de los orbitales moleculares involucrados en la excitación de pigmentos fotosintéticos fuera del alcance de la regla de oro de Fermi [46]. La figura 4.8 (gráfico inferior) muestra las poblaciones en los orbitales moleculares dependientes del tiempo para el complejo donador+aceptor (figura 4.6a) cuando se aplica una perturbación del tipo pulso sintonizado con la energía de excitación del aceptor. El gráfico superior en la figura 4.8 muestra la evolución de la carga del donador (ND). Analizando la figura 4.8 podemos dividir el proceso en 3 etapas. La primera, es una etapa de preparación (de 0 a 20 fs), la carga del donador permanece cercana a cero durante esta etapa (parte superior de la figura), pero se puede observar la transferencia de población desde el HOMO al LUMO del aceptor (curvas roja y negra de la parte inferior de la figura). Luego, comienza una reorganización completa de varios estados en la etapa de

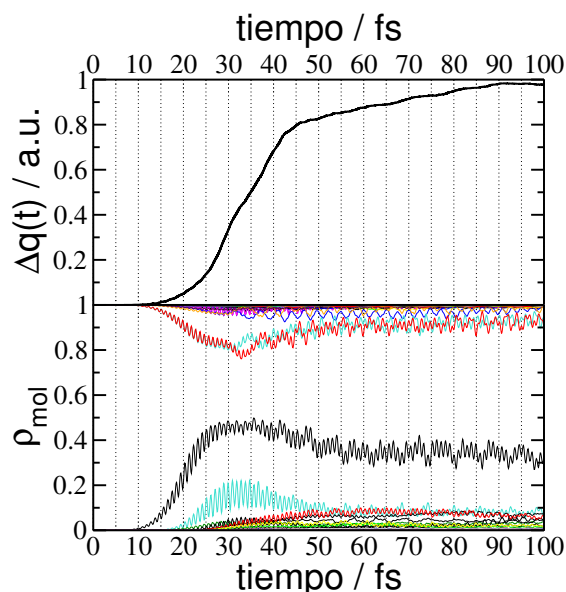


Figura 4.8: (arriba) Carga del donador en función del tiempo. (abajo) Poblaciones de los orbitales moleculares del estado fundamental en función del tiempo para el complejo donador-aceptor. Curvas roja y negra son los HOMO y LUMO del aceptor, respectivamente.

transferencia de carga (de 20 a 50 fs). Muchos estados están involucrados en este proceso. Finalmente, encontramos la etapa de estabilización, en la que la carga del donador alcanza un estado estacionario, acompañado por un cambio en una amplia variedad de orbitales moleculares. Una vez que se alcanza el estado estacionario, las poblaciones orbitales moleculares permanecen estables alrededor de un valor promedio, con oscilaciones rápidas que corresponden a la frecuencia portadora del pulso (no se muestra en la figura).

Para comprender mejor la naturaleza electrónica del proceso, se calculó la Densidad de Estados Proyectada (PDOS) del estado fundamental y los estados catiónicos y aniónicos correspondientes del sistema. Las figuras 4.9a y 4.9b muestran la evolución de la PDOS a medida que la carga negativa y positiva del sistema incrementa, respectivamente. En el estado neutro, el nanodiamante tiene muchos estados electrónicos capaces de donar carga, ubicados en el *gap* óptico del aceptor, lo que promueve el proceso de transferencia de carga. A medida que el sistema se carga, se produce un reordenamiento electrónico, que conduce a un cambio de energía de los estados. Los estados del nanodiamante cambian sus energías, alejándose del *gap* óptico. El número de estados que deja el *gap* para el sistema más grande estudiado es 45 para el caso del cargado negativo y 13 para el caso del cargado positivo. Esta reducción en el número de estados dentro del *gap* evita el proceso de transferencia inverso, alcanzando rápida e irreversiblemente el estado estacionario que hemos visto en la figura 4.6b. En otras palabras, estos estados

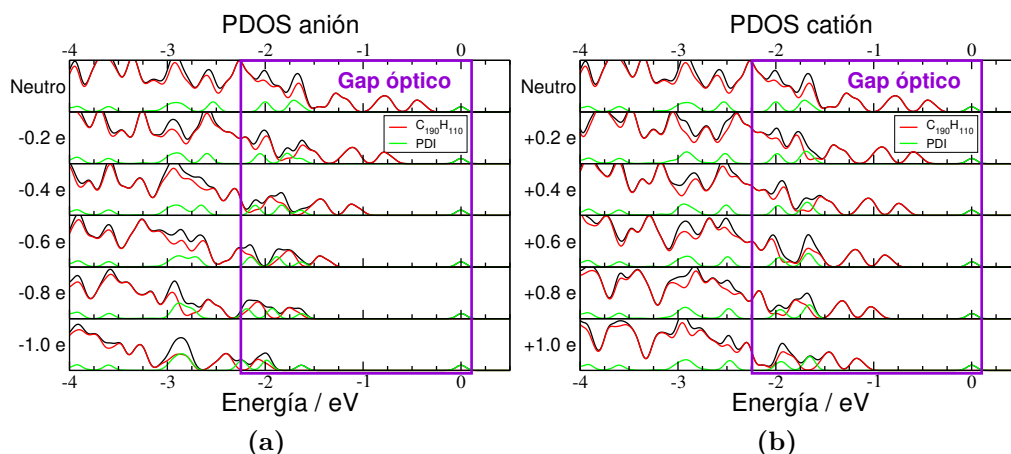


Figura 4.9: Densidades de estados proyectadas (PDOS) para el complejo donador-aceptor para distintos cargados parciales: (a) Cargado negativo. (b) Cargado positivo. En rojo ND, en verde PDI y la densidad de estados total en negro. La carga se va incrementando en pasos de 0,2 e. El rectángulo violeta representa el *gap* óptico de la molécula ($\sim 2,2$ eV). En todos los casos, las PDOS están referenciadas al LUMO del sistema.

pueden transferir carga al aceptor hasta que se desintonizan del *gap* óptico.

4.6. Influencia del desorden térmico

Para descartar la posibilidad de que el proceso de transferencia observado fuese consecuencia de un arreglo geométrico particular entre el donador y el aceptor se estudió el espacio de configuraciones del sistema. Para ello se llevó a cabo una dinámica molecular de Born-Oppenheimer (descrita en la sección 2.5) del complejo donador aceptor más pequeño estudiado ($C_{26}H_{30}+PDI$). Se simuló 25 ps con un paso de tiempo de 0,25 fs a 500 K, usando el código DFTB+. La desviación cuadrática media de la trayectoria (RMSD) es de $(3,4 \pm 0,4)$ Å. La RMSD proporciona información del movimiento atómico promedio con respecto a sus posiciones promedio en la trayectoria de la dinámica. Este RMSD es grande debido al hecho de que los fragmentos del sistema interactúan a través de fuerzas de dispersión (no hay enlace covalente) y la molécula de PDI puede recorrer la superficie del ND con mucha libertad. La figura 4.10a muestra la configuración inicial de la dinámica y en tonos translúcidos algunas configuraciones de la trayectoria, buscando mostrar el espacio de configuraciones estudiado. Luego se tomaron 15 configuraciones aleatorias de la trayectoria para realizar la dinámica electrónica en cada una. La evolución de la carga promediada de los resultados obtenidos para cada configuración se muestra en 4.10b. Las líneas internas corresponden a la carga media del donador (azul) y la

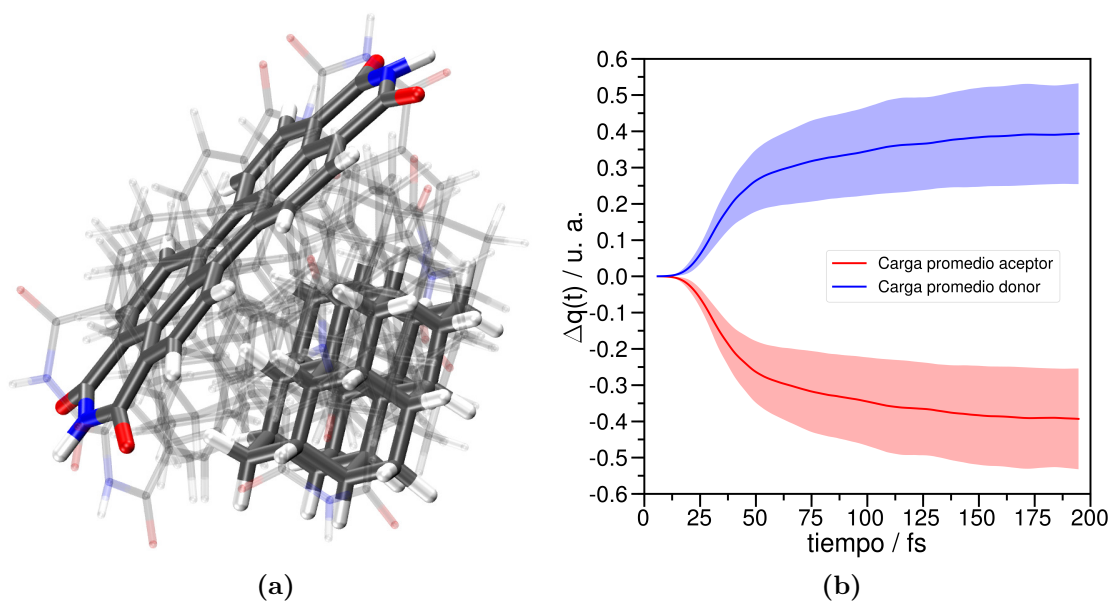


Figura 4.10: (a) Algunas configuraciones muestreadas del complejo. (b) Carga en función del tiempo para un conjunto de configuraciones del complejo de $C_{26}H_{30}+PDI$ en respuesta a una iluminación láser de $0,1 \text{ V\AA}^{-1}$ sintonizada con la excitación del aceptor. Las líneas internas corresponden a la carga media del aceptor (rojo) y del donador (azul). La superficie translúcida representa la desviación estándar de la media del conjunto.

carga media del aceptor (rojo). La superficie translúcida representa la desviación estándar de las medias (como $\overline{\Delta q} \pm \sigma$). Se puede ver claramente en la figura que el proceso de transferencia de carga es independiente de la geometría del complejo y no depende de alguna configuración en particular. Existen algunas configuraciones que resultan más ó menos favorables para el fenómeno estudiado, pero en todos los casos se observa la transferencia de carga y la formación del estado estacionario antes descrito.

4.7. Influencia de la naturaleza química de la superficie

Hemos visto en la introducción y primera sección de este capítulo que la superficie de los nanodiamantes es muy importante a la hora de comprender y conocer sus propiedades. Dado el tamaño de estas partículas, su gran superficie expuesta y la versatilidad que nos otorga la química del carbono, es posible modificar las propiedades masivas de estos materiales a través de la modificación de su superficie. Para estudiar entonces el efecto de la superficie de los nanodiamantes en el

proceso de transferencia de carga y su mecanismo se construyeron nuevas estructuras con distintos porcentajes de flúor e hidrógeno en la superficie. La superficie de estas estructuras con un 0%, 30%, 60% y 100% de F fueron construídas de manera aleatoria y se muestran en la figura 4.11. Luego se construyeron los corres-

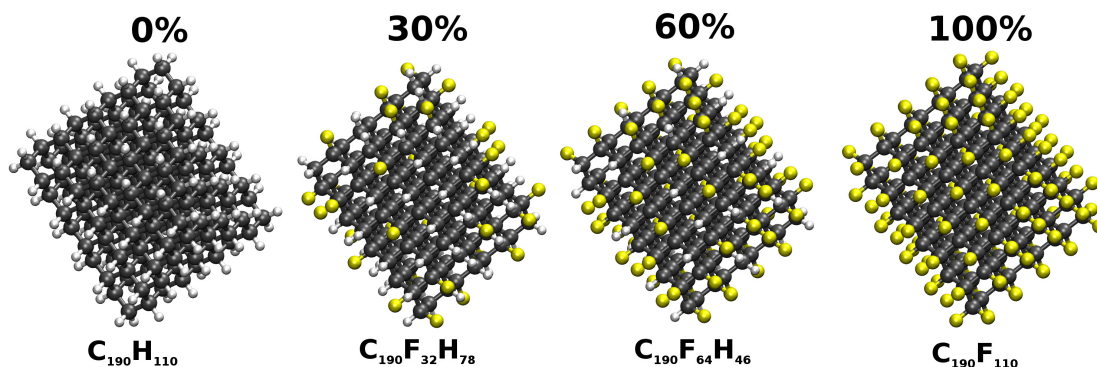


Figura 4.11: Estructuras de nanodiamante con diferentes porcentajes de flúor en su estructura

pondientes complejos ND+PDI usando fuerzas de dispersión para la optimización de las estructuras. Una vez obtenidos los complejos se realizaron las dinámicas electrónicas para cada uno y se compararon con los resultados obtenidos anteriormente, lo que se puede ver en la figura 4.12. Se puede ver que la cantidad de carga

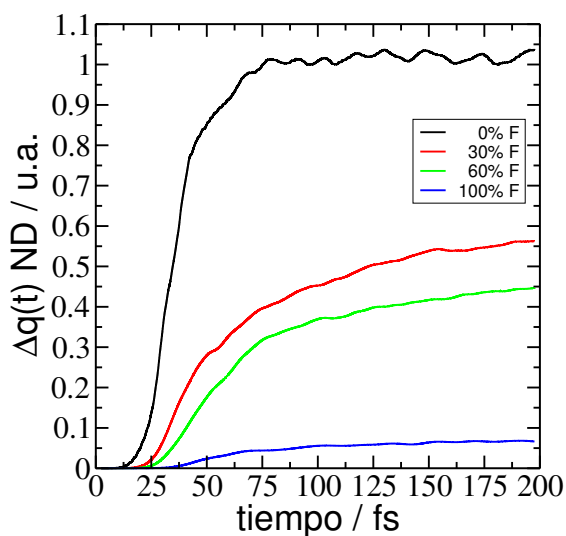


Figura 4.12: Carga del donador en función del tiempo para diferentes porcentajes de F en la superficie del ND del complejo.

neta transferida decrece fuertemente con el porcentaje de fluor en la superficie del nanodiamante, alcanzando una diferencia de prácticamente un orden de magnitud

entre el sistema totalmente hidrogenado y el sistema totalmente fluorado. Además de la diferencia de la cantidad de carga transferida, se observa también que los complejos con nanodiamantes con presencia de fluor en la superficie no alcanzan un estado estacionario dentro de la ventana de simulación (200 fs). En la figura 4.13 las densidades de estados muestran el efecto de la fluoración de la superficie en las propiedades electrónicas de los ND. La fuerte electronegatividad del F mueve los estados superficiales del ND a energías más negativas como muestra la figura 4.13 (que es un estudio análogo al presentado en la sección 4.5). Se observa también que

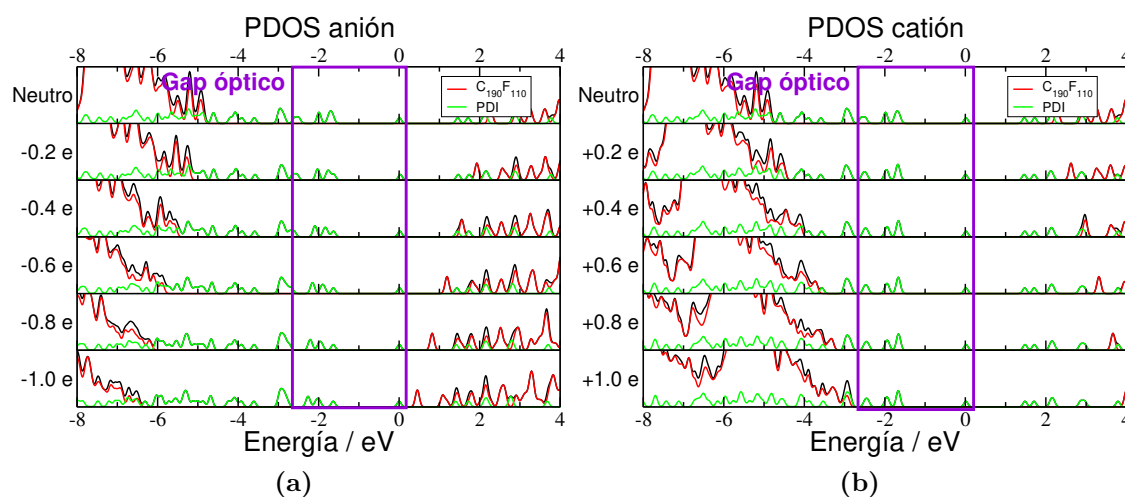


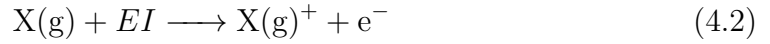
Figura 4.13: Densidades de estados proyectadas (PDOS) para el complejo ND-F+PDI para distintos cargados parciales- (a) Cargado negativo. (b) Cargado positivo. En rojo ND.F, en verde PDI y la densidad de estados total en negro. La carga se incrementa en pasos de 0,2 e. El rectángulo violeta representa el *gap* óptico de la molécula ($\sim 2,2$ eV). En todos los casos, las PDOS están referenciadas al orbital LUMO del sistema.

en el estado neutro del complejo no hay estados del ND dentro del *gap* óptico de la molécula. Este hecho impide el mecanismo descrito anteriormente, mostrando una dinámica de transferencia de carga completamente distinta. En consecuencia el sistema no es capaz de alcanzar el mencionado estado estacionario además de disminuir significativamente la cantidad de carga que puede transferirse.

4.8. Cálculos de energía de ionización, afinidad electrónica y dureza química

La evidencia mostrada hasta aquí nos permite proponer un mecanismo de transferencia de carga de 3 etapas irreversible del tipo “puerta trampa”, en el que inicialmente se forma un par electrón-hueco en la PDI, luego el hueco es rellenado

por electrones disponibles desde estados de la banda de valencia del ND cercanos en energía hasta que estos se desintonizan. El proceso de desintonización posterior a la transferencia de carga es la clave del mecanismo tipo “puerta trampa“. El principio de funcionamiento requiere que el donador y el aceptor posean una adecuada energía de ionización (EI) y afinidad electrónica (EAE) respectivamente, para asegurar la direccionalidad de la transferencia de carga. Se define la EI como la energía necesaria para que la especie $X(g)$ libere un electrón para formar $X(g)^+$ (ecuación 4.2) y a la EAE como la energía que se libera cuando la especie $X(g)$ acepta un electrón para formar $X(g)^-$ (ecuación 4.3).



Las EI y EAE verticales se pueden calcular a partir de la diferencia entre la energía electrónica total de la molécula neutra optimizada, y la energía total de los iones correspondientes en las geometrías optimizadas de la molécula neutra [47] como:

$$EI_V = E(\text{catión en la geometría optimizada del neutro}) - E(\text{neutro optimizado}) \quad (4.4)$$

$$EAE_V = E(\text{neutro optimizado}) - E(\text{anión en la geometría optimizada del neutro}) \quad (4.5)$$

En la tabla 4.2 se muestran los valores calculados para la molécula de PDI y el ND $C_{190}H_{110}$. Se observa la alta energía de ionización y afinidad electrónica positiva de

Tabla 4.2: Energías de ionización, afinidades electrónicas y durezas verticales para la PDI y ND. Todos los valores están expresado en eV.

Molécula	E_{neutro}	$E_{\text{catión}}$	$E_{\text{anión}}$	EI_V	EAE_V	η_V
PDI	-1789,7	-1781,7	-1792,5	7,99	2,78	2,60
$C_{190}H_{110}$	-10323,3	-10317,3	-10318,4	5,99	-4,92	5,46

la PDI, típicas de una molécula que funciona como aceptor en OSC y es capaz de formar aniones con facilidad [48]. Por otro lado, el ND presenta alta EI_V y EAE_V (negativa). Una medida de la resistencia al cambio del estado de carga es la dureza química (η), proporcional a la derivada del potencial químico μ respecto al cambio en el número de electrones N . Esta puede ser calculada como la diferencia entre la energía de ionización y la afinidad electrónica sobre dos [49]:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right) \approx \frac{EI_V - EAE_V}{2} \quad (4.6)$$

La alta dureza del donador (5,46eV) y la diferencia con el aceptor (2,6eV) producen un gran cambio en las energías relativas entre ellos en el proceso de cargado. Esto promueve la desintonización repentina de los estados, lo que causa la observada irreversibilidad del proceso, apoyando la hipótesis del mecanismo propuesto.

4.9. Dependencia con el movimiento nuclear

Hasta el momento, las simulaciones presentadas no han tenido en cuenta la posibilidad del movimiento nuclear y por lo tanto no es posible conocer la influencia del mismo en el proceso. Dado que la mayor parte de la transferencia de carga se produce en un período muy corto de tiempo se podrían esperar, según la experiencia del grupo en cómo reaccionan los sistemas ante cambios tan repentinos en la estructura electrónica, oscilaciones del tipo respiración (*breathing*) coherentes en ambos sistemas [50]. Este efecto incrementaría la desintonización, debido al movimiento nuclear repentino que agrega un grado de libertad sobre el cual el sistema puede relajarse. Esto debería observarse como una disminución de la transferencia de carga transferida. En la figura 4.14b se muestra la $\Delta q(t)$ para el nanodiamante cuando se encuentran los núcleos fijos (rojo) y cuando se permite el movimiento nuclear mediante dinámica de Ehrenfest (azul). Los resultados muestran un gran

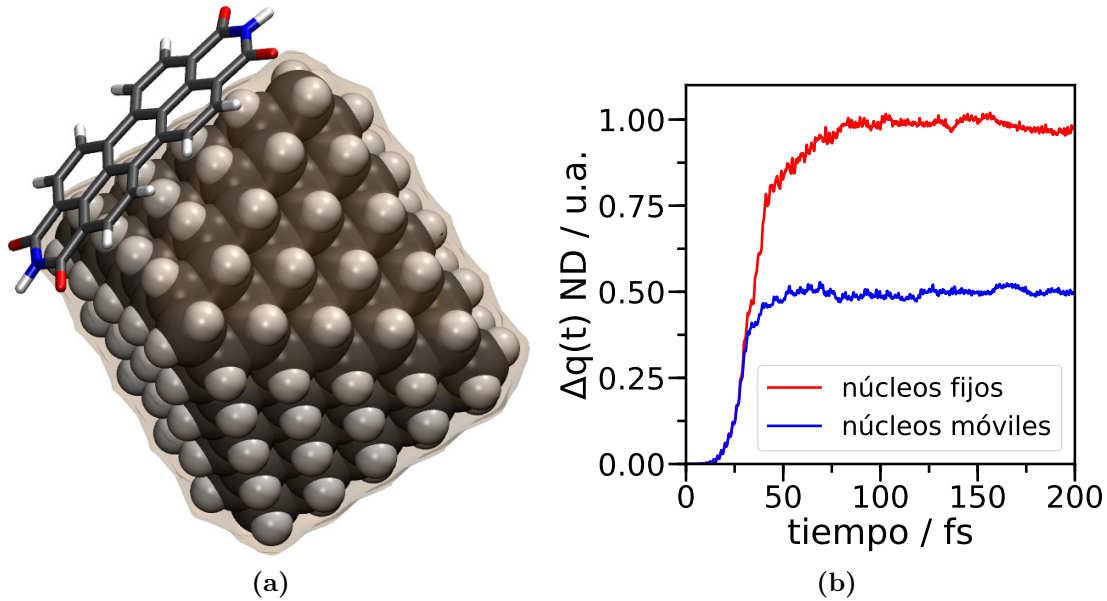


Figura 4.14: (a) Representación del movimiento nuclear en el nanodiamante. (b) Δq del ND en función del tiempo para el sistema con núcleos fijos (en rojo) y con núcleos móviles (en azul).

impacto en la cantidad de carga transferida cuando se permite la relajación nuclear,

cayendo prácticamente a la mitad cuando se mantienen todas las demás variables constantes. Sin embargo, puede verse que el movimiento nuclear no afecta al mecanismo de transferencia, ya que el sistema llega también al estado estacionario antes descrito luego de la aplicación del pulso. Se observa también (ver figura A.4) que al aumentar la intensidad del campo aplicado la cantidad de carga aumenta, por lo que es posible obtener los mismos valores de separación de carga que para el caso de núcleos fijos sólo aumentando la intensidad del campo. Estos resultados preliminares son muy importantes ya que en la escala de tiempo del proceso de transferencia de carga, el movimiento nuclear no es despreciable y podría tener un rol activo cambiando el mecanismo propuesto. Sin embargo, como ya se dijo, el movimiento nuclear sólo impacta en la cantidad de carga que se transfiere debido a que el sistema presenta un nuevo grado de libertad para relajarse. En principio esto sería una nueva validación del mecanismo.

4.10. Conclusiones

En el presente capítulo hemos presentado el proceso de transferencia de carga entre una estructura de nanodiamante con forma de octaedro irregular (como donador) y un colorante orgánico típico (como aceptor) a través de la evolución de la estructura electrónica bajo iluminación visible. El resultado principal es una transferencia de carga ultrarrápida entre el complejo ND pasivado con H + PDI. El sistema alcanza un estado estacionario estable en menos de 90 fs transfiriendo un electrón desde el donador hacia el aceptor luego de un pulso de irradiación. La separación de carga es extremadamente rápida y eficiente en este sistema. Estas características están relacionadas a la resonancia y subsecuente separación de estados. Estos resultados muestran que es posible generar un estado de separación de cargas estable, debido a una reorganización puramente electrónica del sistema, sin formación de polarones y/o relajación nuclear. A través de un mecanismo tipo “puerta trampa” en el que los estados del donador y del aceptor responden dinámicamente a la carga transferida, desintonizándose repentinamente evitando la recombinación. Según nuestro conocimiento, esta es la primera vez que se describe un fenómeno de este tipo.

Con lo que sabemos hasta el momento, limitados por la ventana de simulación estudiada y el tamaño del sistema, no podemos evaluar la importancia de procesos como la recombinación de carga, que debería ocurrir en la escala de los pico o nanosegundos. Creemos que este sistema (como en el caso de las díadas, tríadas y demás ejemplos descritos en la introducción al capítulo) es solo un posible componente dentro de una estructura mayor, capaz de seguir con el proceso de estabilización, separación y recolección de las cargas generadas a través de otros mecanismos como en las celdas solares sensibilizadas por colorantes o las celdas

solares orgánicas.

Se propone un mecanismo tipo “puerta trampa” por el cual el estado de transferencia de carga se estabiliza electrostáticamente de una manera dinámica mediante la desintonización producida por la separación de carga entre los estados del donador y del aceptor. En el caso estudiado, la molécula de PDI es químicamente blanda, puede acomodar carga fácilmente. Mientras que el nanodiamante es mucho más duro y sus estados responden fuertemente al cargado. Esta diferencia en la respuesta ante el cargado del sistema provee la fuerza motriz de la estabilización puramente electrónica del estado de transferencia de carga. Otro requisito, es que el donador tenga un conjunto de estados en sintonía con el HOMO del aceptor capaces de transferir carga. Este conjunto de estados actúa como un reservorio capaz de llenar el hueco mientras se produce la desintonización (un sólo estado se desintonizaría inmediatamente). Esto último sugiere que el sistema duro tiene que ser un nanosistema con una gran densidad de estados en sintonía con el aceptor.

Los resultados preliminares sobre la influencia del movimiento nuclear en el proceso muestran que el mecanismo es independiente de la relajación nuclear, pero también que la carga transferida decrece respecto del caso con núcleos fijos debido justamente a este nuevo grado de libertad para la relajación. Se puede realizar un estudio posterior en el que se plantee estudiar la dependencia de la frecuencia de oscilación con el tamaño de los nanodiamantes para confirmar que el modo excitado es el modo de *breathing*.

El fenómeno estudiado podría ser extremadamente útil en aplicaciones electrónicas donde una separación de carga eficiente e irreversible sea crítica, como los dispositivos captadores de luz. Se demostró que el proceso depende fuertemente de la estructura de la superficie del nanodiamante, mostrando que los ND recubiertos con flúor no alcanzan el estado estacionario y la cantidad de carga transferida es un orden de magnitud menor que para el sistema análogo con hidrógeno. Se podría entonces regular la eficiencia del material a través de la modificación química de la superficie del nanodiamante.

Bibliografía

- [1] Robert E. Blankenship. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. Blackwell Science Ltd, Oxford, UK, 2002.
- [2] Iwao Tabushi and Mitsuhiro Yanagita. Efficient Intramolecular Quenching and Electron Transfer in Tetraphenylporphyrin Attached with Benzoquinone or Hydroquinone as a Photosystem Model. *Tetrahedron Letters*, (3):257–260, 1979.
- [3] Josephine L. Y. Kong and Paul A. Loach. Syntheses of covalently-linked

- porphyrin-quinone complexes. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 17(4):737–744, 1980.
- [4] Paul a Liddell, John P Sumida, Alisdair N Macpherson, Lori Noss, Gilbert R Seely, Kristine N Clark, Ana L. Moore, Thomas a Moore, and Devens Gust. Preparation and Photophysical Studies of Porphyrin-C 60 Dyads. *Photochemistry and Photobiology*, 60(6):537–541, 1994.
- [5] Roel M. Hermant, Paul A. Liddell, Su Lin, Rhett G. Alden, Ho Kwon Kang, Ana L. Moore, Thomas A. Moore, and Devens Gust. Mimicking Carotenoid Quenching of Chlorophyll Fluorescence. *Journal of the American Chemical Society*, 115(5):2080–2081, 1993.
- [6] James A. Cowan and Jeremy K. M. Sanders. Pyromellitimide-bridged porphyrins as model photosynthetic systems. 1. synthesis and steady state fluorescence properties. *Journal of the Chemical Society, Perkin Trans. 1*, pages 2435–2437, 1985.
- [7] Thomas A. Moore, Devens Gust, Paul Mathis, Jean Claude Mialocq, Claude Chachaty, René V. Bensasson, Edward J. Land, Denis Doizi, Paul A. Liddell, William R. Lehman, Gregory A. Nemeth, and Ana L. Moore. Photodriven charge separation in a carotenoporphyrin-quinone triad. *Nature*, 307(5952):630–632, 1984.
- [8] Donatella Carbonera, Marilena Di Valentin, Carlo Corvaja, Giancarlo Agostini, Giovanni Giacometti, Paul A. Liddell, Darius Kuciauskas, Ana L. Moore, Thomas A. Moore, and Devens Gust. EPR investigation of photoinduced radical pair formation and decay to a triple state in a carotene-porphyrin-fullerene triad. *Journal of the American Chemical Society*, 120(18):4398–4405, 1998.
- [9] D. Gust, T. A. Moore, and A. L. Moore. Mimicking photosynthetic solar energy transduction. *Accounts of Chemical Research*, 34(1):40–48, 2001.
- [10] Gerdenis Kodis, Paul a. Liddell, Ana L. Moore, Thomas a. Moore, and Devens Gust. Synthesis and photochemistry of a carotene–porphyrin–fullerene model photosynthetic reaction center. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 17(9):724–734, 2004.
- [11] Darius Kuciauskas, Paul A. Liddell, Su Lin, Thomas E. Johnson, Steven J. Weghorn, Jonathan S. Lindsey, Ana L. Moore, Thomas A. Moore, and Devens Gust. An artificial photosynthetic antenna-reaction center complex. *Journal of the American Chemical Society*, 121(37):8604–8614, 1999.

-
- [12] F DSouza, Raghu Chitta, Kei Ohkubo, and Shunichi Fukuzumi. Corrole- Fullerene Dyads: Formation of Long- Lived charge- Separated States in Nonpolar Solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 130(c):14263, 2008.
- [13] D. Kuciauskas, P. Liddell, S. Lin, S. Stone, A. Moore, T. Moore, and D. Gust. Photoinduced Electron Transfer in Carotenoporphyrin-Fullerene Triads: Temperature and Solvent Effects. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(18):4307–4321, 2000.
- [14] Jean Roncali. Single material solar cells: The next frontier for organic photovoltaics? *Advanced Energy Materials*, 1(2):147–160, 2011.
- [15] K. Narayanaswamy, A. Venkateswararao, P. Nagarjuna, Swati Bishnoi, Vinay Gupta, Suresh Chand, and Surya Prakash Singh. An Organic Dyad Composed of Diathiafulvalene-Functionalized Diketopyrrolopyrrole–Fullerene for Single-Component High-Efficiency Organic Solar Cells. *Angewandte Chemie - International Edition*, 55(40):12334–12337, 2016.
- [16] Yuze Lin, Yongfang Li, and Xiaowei Zhan. Small molecule semiconductors for high-efficiency organic photovoltaics. *Chemical Society Reviews*, 41(11):4245, 2012.
- [17] Wangqiao Chen and Qichun Zhang. Recent progress in non-fullerene small molecule acceptors in organic solar cells (OSCs). *Journal of Materials Chemistry C*, 5(6):1275–1302, 2017.
- [18] Loren G. Kaake, Daniel Moses, and Alan J. Heeger. Coherence and uncertainty in nanostructured organic photovoltaics. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(14):2264–2268, 2013.
- [19] Christoph J. Brabec, Gerald Zerza, Giulio Cerullo, Sandro De Silvestri, Silvia Luzzati, Jan C. Hummelen, and Serdar Sariciftci. Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. *Chemical Physics Letters*, 340(3-4):232–236, 2001.
- [20] Carlo Andrea Rozzi, Sarah Maria Falke, Nicola Spallanzani, Angel Rubio, Elisa Molinari, Daniele Brida, Margherita Maiuri, Giulio Cerullo, Heiko Schramm, Jens Christoffers, and Christoph Lienau. Quantum coherence controls the charge separation in a prototypical artificial light-harvesting system. *Nature Communications*, 4:1602, 2013.
- [21] Sarah Maria Falke, Carlo Andrea Rozzi, Daniele Brida, Margherita Maiuri, Michele Amato, Ephraim Sommer, Antonietta De Sio, Angel Rubio, Giulio

- Cerullo, Elisa Molinari, and Christoph Lienau. Coherent ultrafast charge transfer in an organic photovoltaic blend. *Science*, 344(6187):1001–1005, 2014.
- [22] Run Long and Oleg V. Prezhdo. Quantum Coherence Facilitates Efficient Charge Separation at a MoS₂ /MoSe₂ van der Waals Junction. *Nano Letters*, 16(3):1996–2003, 2016.
- [23] Qijing Zheng, Wissam A. Saidi, Yu Xie, Zhenggang Lan, Oleg V. Prezhdo, Hrvoje Petek, and Jin Zhao. Phonon-Assisted Ultrafast Charge Transfer at van der Waals Heterostructure Interface. *Nano Letters*, 17(10):6435–6442, 2017.
- [24] Vadym N Mochalin, Olga Shenderova, Dean Ho, and Yury Gogotsi. The properties and applications of nanodiamonds. *Nature nanotechnology*, 7(1):11–23, 2012.
- [25] Jean-Charles Arnault, Tristan Petit, Hugues Girard, Anthony Chavanne, Celine Gesset, Mohamed Sennour, and Marc Chaigneau. Surface chemical modifications and surface reactivity of nanodiamonds hydrogenated by cvd plasma. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:11481–11487, 2011.
- [26] Yu Liu, Zhenning Gu, John L Margrave, and Valery N Khabashesku. Functionalization of Nanoscale Diamond Powder: Fluoro-, Alkyl-, Amino-, and Amino Acid-Nanodiamond Derivatives. *Chemistry of Materials*, 16(20):3924–3930, oct 2004.
- [27] Ayesha Kausar. Nanodiamond: a multitalented material for cutting edge solar cell application. *Materials Research Innovations*, 8917(May):1–13, 2017.
- [28] Candy Haley Yi Xuan Lim, Yu Lin Zhong, Stoffel Janssens, Milos Nesladek, and Kian Ping Loh. Oxygen-terminated nanocrystalline diamond film as an efficient anode in photovoltaics. *Advanced Functional Materials*, 20(8):1313–1318, 2010.
- [29] Akihiko Nagata, Takeo Oku, Kenji Kikuchi, Atsushi Suzuki, Yasuhiro Yamasaki, and Eiji Osawa. Fabrication, nanostructures and electronic properties of nanodiamond-based solar cells. *Progress in Natural Science: Materials International*, 20:38–43, 2010.
- [30] Mohammad Hadi Karimi Tafti and Seyed Mohammad Sadeghzadeh. Novel use of nanodiamonds as light-scattering material in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(5):5225–5232, 2016.

-
- [31] V. V. Danilenko. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. *Physics of the Solid State*, 46(4):595–599, 2004.
- [32] N. Roy Greiner, D. S. Phillips, J. D. Johnson, and Fred Volk. Diamonds in detonation soot. *Nature*, 333(6172):440–442, jun 1988.
- [33] J. A. Viecelli, S. Bastea, J. N. Glosli, and F. H. Ree. Phase transformations of nanometer size carbon particles in shocked hydrocarbons and explosives. *Journal of Chemical Physics*, 115(6):2730–2736, 2001.
- [34] V. V. in Danilenko. *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond (NATO Science Series)*. 2005.
- [35] P. Badziag, W. S. Verwoerd, W. P. Ellis, and N. R. Greiner. Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite. *Nature*, 343(6255):244–245, 1990.
- [36] A. S. Barnard, S. P. Russo, and I. K. Snook. Structural relaxation and relative stability of nanodiamond morphologies. *Diamond and Related Materials*, 12(10-11):1867–1872, 2003.
- [37] Amanda S. Barnard and Michael Sternberg. Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, 17(45):4811–4819, 2007.
- [38] Alan P. Marchand. Chemistry: Diamondoid hydrocarbons - Delving into nature's bounty. *Science*, 299(5603):52–53, 2003.
- [39] Jean Yves Raty and Giulia Galli. Ultradispersity of diamond at the nanoscale. *Nature Materials*, 2(12):792–795, 2003.
- [40] G. Kern and J. Hafner. Ab initio calculations of the atomic and electronic structure of clean and hydrogenated diamond (110) surfaces. *Physical Review B*, 56(7):4203–4210, 1997.
- [41] D. A. Areshkin, O. A. Shenderova, S. P. Adiga, and D. W. Brenner. Electronic properties of diamond clusters: Self-consistent tight binding simulation. *Diamond and Related Materials*, 13(10):1826–1833, 2004.
- [42] Andrey A Fokin and Peter R Schreiner. Band gap tuning in nanodiamonds: first principle computational studies. *Molecular Physics*, 107(8-12):823–830, 2009.
- [43] David J. Tozer. Relationship between long-range charge-transfer excitation energy error and integer discontinuity in Kohn-Sham theory. *Journal of Chemical Physics*, 119(24):12697–12699, 2003.

- [44] a Dreuw and M Head-Gordon. Failure of time-dependent density functional theory for long-range charge-transfer excited states: the zincbacteriochlorin-bacteriochlorin and bacteriochlorophyll-spheroidene complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(12):4007–4016, 2004.
- [45] María Belén Oviedo, Ximena Zarate, Christian F. A. Negre, Eduardo Schott, Ramiro Arratia-Pérez, and Cristián G. Sánchez. Quantum Dynamical Simulations as a Tool for Predicting Photoinjection Mechanisms in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3:2548–2555, 2012.
- [46] M. Belén Oviedo and Cristián G. Sánchez. Transition dipole moments of the Qy band in photosynthetic pigments. *Journal of Physical Chemistry A*, 115(44):12280–12285, 2011.
- [47] D. Mariano A. Vera and Adriana B. Pierini. Species with negative electron affinity and standard DFT methods. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(10):2899–2903, 2004.
- [48] Christian B. Nielsen, Sarah Holliday, Hung Yang Chen, Samuel J. Cryer, and Iain McCulloch. Non-Fullerene Electron Acceptors for Use in Organic Solar Cells. *Accounts of Chemical Research*, 48(11):2803–2812, 2015.
- [49] Yang Weitao Robert G. Parr. *Density-functional theory of atoms and molecules*. International series of monographs on chemistry 16. Oxford University Press; Clarendon Press, 1994.
- [50] Franco P. Bonafé, Bálint Aradi, Mengxue Guan, Oscar A. Douglas-Gallardo, Chao Lian, Sheng Meng, Thomas Frauenheim, and Cristián G. Sánchez. Plasmon-driven sub-picosecond breathing of metal nanoparticles. *Nanoscale*, 9(34):12391–12397, 2017.

Capítulo 5

Transferencia de carga en nanocintas de grafeno sensibilizadas con colorantes

En los últimos 15 años, la eficiencia de conversión de potencia (PCE) para las celdas solares orgánicas tipo BHJ ha sido mejorada a través de:

- el desarrollo de polímeros semiconductores tipo p con alta absorptividad molar y movilidad de portadores de carga [1, 2].
- el diseño y síntesis de aceptores no derivados de fullereno [3, 4, 5].
- la fabricación de mezclas ternarias [6, 7].
- un cierto control de la morfología de la capa activa mediante templado térmico o solvente [8, 9].
- el desarrollo de la geometría del dispositivo invertido para mejorar la estabilidad del mismo y la separación de la capa activa [10, 11].
- el desarrollo de las estructuras en tandem para aumentar la eficiencia en la captación de los fotones disponibles en el espectro solar [12, 13].

Siguiendo todas estas estrategias, se ha conseguido alcanzar altas PCEs de aproximadamente 11,5% [14], 16% [15] y 17% [16] para celdas simples basadas en fulerenos, celdas simples sin fulerenos, y celdas tipo tandem, respectivamente.

Más allá de este avance en la eficiencia de las celdas orgánicas tipo BHJ, es bien sabido que la nanomorfología de la capa activa es crítica para el rendimiento fotovoltaico. Esto se debe a dos factores muy importantes:

- como la longitud de recombinación de la fotoexcitación en materiales desordenados se encuentra alrededor de los 10 nm, se necesita que el autoensamblado de las moléculas genere nanomorfologías con fases separadas con una longitud de entre 10 y 20 nm.
- para obtener una alta movilidad de los transportadores de carga, se requiere de la separación de fases y generación de caminos conectados para maximizar la carga colectada por sobre la recombinación electrón-hueco.

El hecho de que a lo largo de todos estos años, la separación de fases en la capa activa ocurra aproximadamente con la longitud adecuada, sin importar los nuevos aceptores y donores sintetizados, es completamente fortuito. No ha sido demostrado aún en la actualidad ningún método para controlar la nanomorfología de la capa activa [17]. Esto convierte a la morfología de la capa activa de las BHJ en un factor limitante pero también intrínseco e inevitable para la eficiencia de este tipo de celdas. Por eso es que, para la transición hacia una segunda generación de dispositivos fotovoltaicos orgánicos, es necesario que sus componentes sean fabricados no solo con un alto control químico e interfacial, sino también con una impecable precisión hétéromolecular espacio-temporal, donde se pueda controlar y conocer a priori la ubicación absoluta de los diferentes componentes moleculares.

5.1. Grafeno en futuras aplicaciones fotovoltaicas

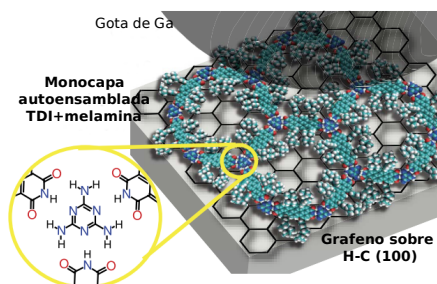


Figura 5.1: Esquema del arreglo experimental propuesto por Palma. Adaptado de [18].

En el año 2016, Carlos A. Palma (figura 5.2) y sus colaboradores demostraron propiedades optoelectrónicas en una novedosa arquitectura bidimensional basada en grafeno [18]. En esta estructura, la capa activa se conforma de una red supramolecular autoensamblada de dos componentes: di-imida de terrileno (TDI) y melamina (ver figura 5.1). Esta red se deposita mediante el método conocido como *drop-casting* sobre un sustrato de diamante pasivado con grafeno (fotoánodo) y una gota de galio funciona como contraelectrodo (cátodo). Luego de las medidas realizadas bajo radiación a

710 nm, Palma y sus colaboradores encontraron eficiencias de conversión de fotones incidentes a corriente de $(0,6 \pm 0,25) \%$, abriendo un nuevo e interesante campo de investigación sobre la fabricación *bottom-up* (de abajo hacia arriba) de dispositivos optoelectrónicos con precisión molecular. En particular, estos dispositivos

conforman la base para una segunda generación de celdas solares orgánicas donde es posible el control nanomorfológico de la capa activa. Además, esta nueva arquitectura posee una serie de ventajas interesantes. Al ser la capa activa una capa autoensamblada sobre el sustrato, la inyección de portadores de carga es directa al ánodo (grafeno). No se requiere de la difusión excitónica y posterior separación de carga en la interfaz D-A para llevar los portadores de carga hacia los electrodos como en el caso de las BHJ. Por otro lado, el grafeno es un material de muy baja densidad óptica lo que permite su uso como electrodo transparente (similar al uso del óxido de Indio y Titanio, conocido como ITO, utilizado en otro tipo de celdas) y permite el contacto directo con la capa activa. Todo esto hace que la arquitectura sea extremadamente mas simple y controlada que la de las celdas tipo BHJ. También existe la posibilidad de generar multicapas en este tipo de estructuras aprovechando las interacciones de van der Waals entre anillos aromáticos [19]. Todo esto sin abandonar la versatilidad de la síntesis y química orgánica para diseñar los materiales adecuados para sensibilizar al sustrato.

Con esta evidencia experimental sobre la sensibilización óptica de grafeno se abre un campo de investigación sobre nuevas celdas solares orgánicas de segunda generación y con ello la urgencia de comprender los mecanismos a partir de los cuales se produce la fotoinyección de electrones y/o huecos en este tipo de materiales. Esta tarea puede ser abordada mediante la simulación computacional y de esta manera acompañar el desarrollo experimental y realizar predicciones sobre las futuras eficiencias de estos dispositivos. Ahora bien, para poder realizar este tipo de simulaciones mediante dinámica cuántica, tenemos que ser capaces de simular el grafeno. La teoría de polarización en sistemas periódicos es muy compleja y, al momento de la realización de esta tesis, no era posible simularlo con las herramientas descritas en el capítulo 2. Sin embargo, se puede optar por un formalismo híbrido, en el que algunas direcciones del eje cartesiano son periódicas y otras no. Siguiendo esta estrategia, se puede cambiar el sustrato grafeno por materiales unidimensionales como las nanocintas de grafeno que sean capaces de reproducir las propiedades electrónicas y ópticas del grafeno en la región de interés del experimento.



Figura 5.2: Carlos A. Palma.

5.2. Grafeno y nanocintas de carbono

Grafeno es el nombre que se le da a una lámina plana infinita idealmente perfecta, de un átomo de espesor, de átomos de carbono con hibridación sp^2 , densamente empaquetados en una red cristalina hexagonal tipo panal de abejas [20] (ver figura

5.3). En realidad, siempre se creyó que el grafeno plano en sí no existía, dada su inestabilidad respecto de sus estructuras curvadas, como los fullerenos y nanotubos. Sin embargo, en el año 2004, los científicos ruso-británicos Konstantin Novoselov y Andre Geim obtuvieron por primera vez muestras de grafeno por exfoliación mecánica (“método de la cinta scotch“) de grafito [21, 22] y midieron las primeras propiedades electrónicas de este material como su alta movilidad de carga a temperatura ambiente ($10^5 \frac{cm^2}{Vs}$). Estos experimentos les valió el premio Nobel de física en el año 2010.

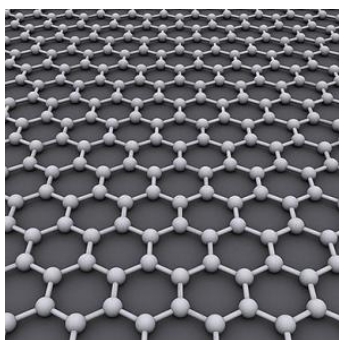


Figura 5.3: Representación esquemática de una lámina de grafeno.

En el año 2008, mediante experimentos de absorción óptica, se logró medir la transmitancia (T) de una lámina de grafeno y con ello se determinó que la absorción del 2,3% de la luz incidente es independiente de la frecuencia y está relacionada con la constante de estructura fina (α) mediante $(1 - T) \simeq \pi\alpha$ [23] y además, que la opacidad crece linealmente con el número de láminas de grafeno. Estos experimentos demuestran la transparencia del grafeno, lo cual resulta de vital importancia para su uso en las arquitecturas de celdas solares propuestas en la sección anterior y abre la posibilidad de pensar en celdas multicapas. Cuando un cristal perfecto infinito de grafeno se hace finito, aparecen límites que implican la presencia de átomos de carbono con un número de coordinación menor a 3 en los bordes (usualmente pasivados por átomos de H). Entre estas estructuras, se encuentran las nanocintas de carbono (también llamados *nanoribbons*).

Los *nanoribbons* se definen como materiales 1D (unidimensionales) de carbono con hibridación sp^2 con una gran relación de aspecto entre sus bordes. Según la forma que adoptan las terminaciones los *nanoribbons* de grafeno (GNRs por sus siglas en inglés) pueden ser *armchair*, *zigzag* o *cove* (ver figura 5.4). Los GNRs pueden obtenerse mediante dos estrategias, denominadas “*top-down*” ó “*bottom-up*”. Con los métodos “*top-down*”, como el corte de grafeno, la extracción sonoquímica de grafito expandido y la apertura de nanotubos de carbono, se ha logrado obtener GNRs de anchos menores a los 10 nm [25, 26, 27, 28, 29], mostrando su naturaleza semiconductor y excelentes propiedades de transporte. Sin embargo, los métodos “*top-down*” sufren de un bajo rendimiento y pureza. Por el otro lado, los métodos “*bottom-up*” a través

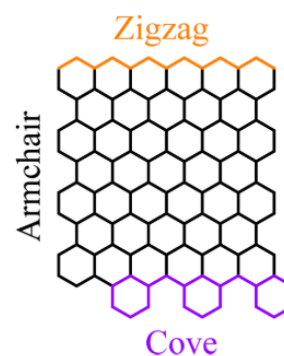


Figura 5.4: Diferentes formas de borde de *nanoribbons* de grafeno. Adaptado de [24].

de síntesis química producen GNRs con estructuras bien definidas y mejores rendimientos. La síntesis se basa en la ciclodehidrogenación en solución o asistida por superficie y la “planarización” de precursores de polifenileno tridimensionales. Los precursores de polifenileno están diseñados y sintetizados a partir de pequeñas moléculas orgánicas, proporcionando acceso a GNRs con diferentes anchos y estructuras de borde. Hasta ahora, la síntesis “*bottom-up*” se ha centrado principalmente en los *armchair* GNRs (AGNRs) [30, 31, 32, 33], con avances en los últimos años en las terminaciones tipo *cove* [24]. Se ha demostrado también que las estructuras con bordes *zigzag* son magnéticas [34, 35, 36], ya que la conjugación de los enlaces π en los bordes se ve frustrada por la geometría de los mismos. Esto lleva a que en dichos sitios existan estados localizados con espín neto. Por otra parte las estructuras con borde *armchair* poseen todos sus enlaces conjugados y como consecuencia no presentan espín neto en los bordes.

5.3. Convergencia de propiedades ópticas y electrónicas de nanocintas de grafeno

Debido a que el método utilizado sólo permite trabajar con sistemas periódicos en el punto gamma (Γ) resulta necesario estudiar la convergencia de las propiedades electrónicas y ópticas de estas nanocintas como una forma de validación del método. Las propiedades electrónicas de los AGNRs quedan determinadas por el ancho (W) de los mismos, que es proporcional al número de carbonos (N) como se muestra en la figura 5.5a. De esta manera, los AGNRs de distintos anchos pueden diferenciarse entre sí usando la nomenclatura N -AGNR, donde, como ya dijimos antes, N es el número de carbonos que define su ancho. Existe evidencia tanto teórica [35] como experimental [37] de que los AGNRs son semiconductores con gaps que decrecen a medida que aumenta el ancho del *ribbon*. Se calculó la energía del *gap* para distintos anchos de AGNR, desde 3 hasta 30 átomos de carbono. Para estos cálculos se usaron superceldas compuestas por 20 celdas unidad. La figura 5.5b muestra los resultados obtenidos. Se observa que la energía del *gap* del *ribbon* disminuye en función del ancho del mismo. Además, se observa la existencia de tres familias con comportamientos bien diferenciados. Para un *ribbon* N -AGNR, este es metálico (o presenta un *gap* muy pequeño) si $N = 3p + 2$ con $p \in \{\mathbb{Z} > 0\}$, caso contrario, es semimetálico y pertenece a la familia $N = 3p$ ó $N = 3p + 1$. Estos resultados se encuentran en concordancia con lo que predice el modelo de *tight-binding* simple utilizado por Son [35] y los recientes resultados experimentales mostrados por Wang en las 3 familias de AGNRs estudiadas [37]. Este estudio demuestra que el modelo es capaz de describir la estructura electrónica de estos sistemas cuando se utiliza una supercelda lo suficientemente grande muestreando

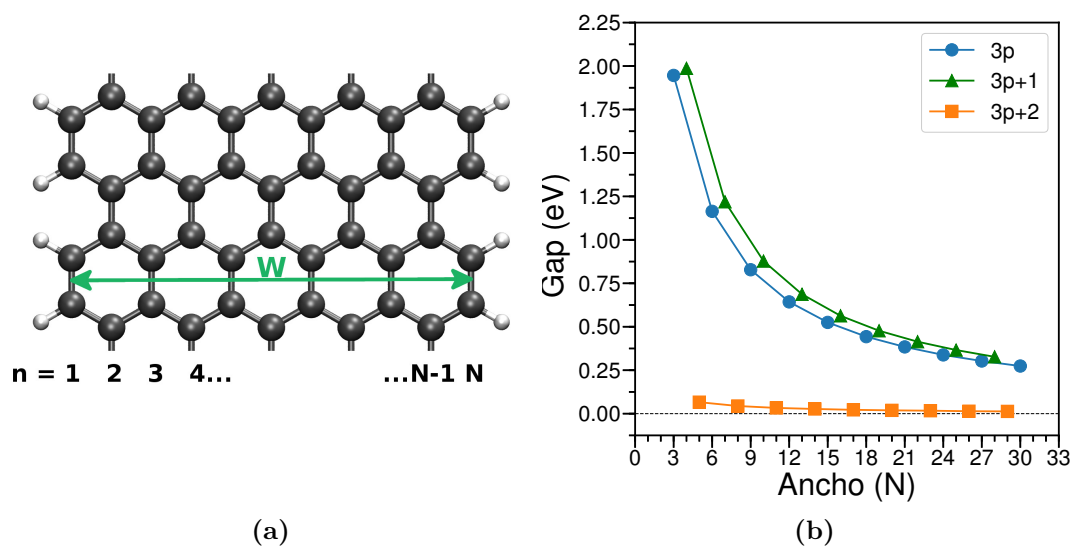


Figura 5.5: (a) Esquema de un 11-AGNR (de once átomos de carbono de ancho). (b) Energía del band gap para distintos anchos de ARGNR. En todos los casos se usaron superceldas compuestas por 20 celdas unidad (largo de la supercelda del *ribbon*).

la primera zona de Brillouin con el punto Γ .

A partir de estos resultados se decidió comenzar a estudiar las propiedades ópticas de estas nanocintas para distintos anchos. Se estudió la convergencia del espectro de absorción óptica para el 46-AGNR a medida que se aumenta el tamaño de la celda simulada. En la figura 5.6a se representa el ancho de la nanocinta y los distintos largos estudiados (representados por el número de celdas unidad que componen la supercelda). En la figura 5.6b se muestran los espectros de absorción óptica (normalizados por el área de la celda) para algunos de los largos estudiados. Se puede ver que las transiciones discretas de los sistemas más pequeños se van tornando continuas con un máximo de absorción alrededor de 5 eV a medida que aumenta el tamaño de la celda simulada. Estos resultados están de acuerdo con los cálculos TD-DFT obtenidos por el grupo de Sheng Meng para este mismo tipo de nanocintas [38]. En la figura 5.6b se observa también la comparación con el espectro de absorción obtenido para la celda unidad utilizando 200 puntos k (con el método que se mencionará en el capítulo de conclusiones y proyecciones 6.2. Es importante aclarar que esta herramienta es resultado de un nuevo desarrollo con el que no contábamos en el momento de realización de la tesis (por esto es que no se muestran más cálculos con puntos k). La comparación nos permite demostrar que las propiedades ópticas de estos *ribbons* pueden ser simuladas a partir de la simulación de celdas lo suficientemente grandes realizando un muestreo sólo con el punto Γ , ya que con este largo de celda el espectro obtenido es prácticamente

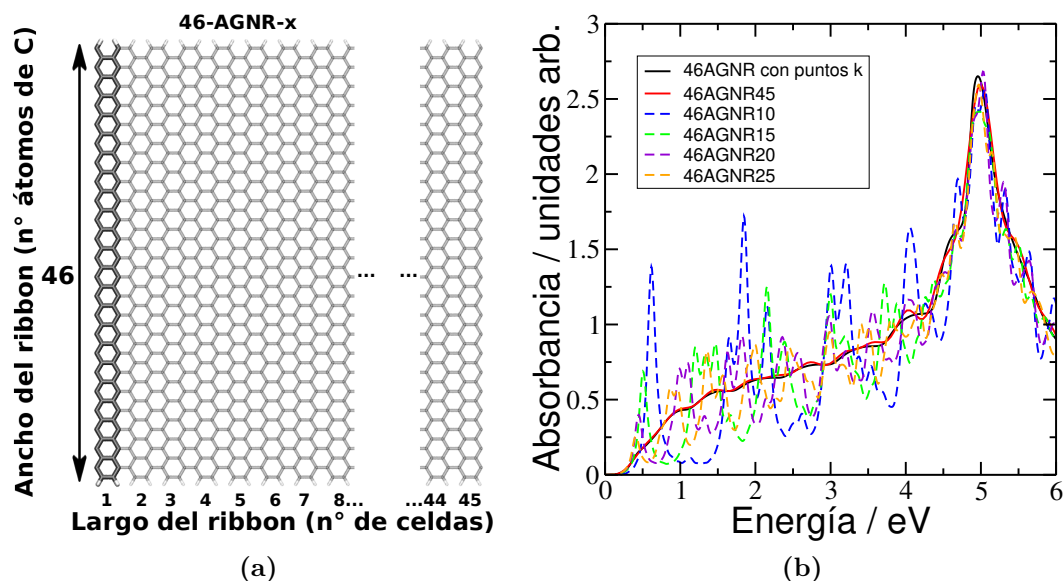


Figura 5.6: (a) Representación esquemática de la celda unidad y superceldas del 46AGNR. Se muestra el ancho del *ribbon* (46) dado por el número de átomos de carbono y el largo (x) del *ribbon* dado por la cantidad de celdas unidad que forman la supercelda. (b) Convergencia del espectro de absorción óptica del 46AGNR a medida que aumenta el tamaño de la supercelda. Se compara con el espectro obtenido usando 200 puntos k (con el método actualmente en desarrollo que se mencionará en el capítulo 6 de conclusiones y proyecciones).

igual.

Como anticipamos en la sección 5.1, podemos cambiar el sustrato grafeno por un *nanoribbon* para simular los resultados experimentales informados por Palma [18], siempre y cuando estemos reproduciendo las propiedades ópticas y electrónicas en la región de interés. Podemos definir esta “región de interés” como el intervalo de energías entre 1,5 y 4 eV ya que es la región donde queremos sensibilizar al sustrato y donde las moléculas orgánicas absorben. Comparando el espectro convergido de la figura 5.6b con el espectro obtenido por Louie a partir de cálculos de primeros principios de la respuesta óptica de grafeno considerando efectos de muchos cuerpos que se muestra en la figura 5.7, podemos ver que difieren en dos regiones. Por debajo de 1,5 eV la absorbancia cae rápidamente hasta llegar a cero en aproximadamente 0,25 eV. Esto es así ya que a diferencia del grafeno, el *ribbon* es un semiconductor y presenta un gap, por lo que la absorbancia del material es estrictamente cero cuando la frecuencia es cero. Además, se puede ver que el máximo de la banda π - π está a mayor energía (cerca de 5 eV) que para el grafeno, que se encuentra a aproximadamente 4,5 eV. Este efecto se puede atribuir a la falta

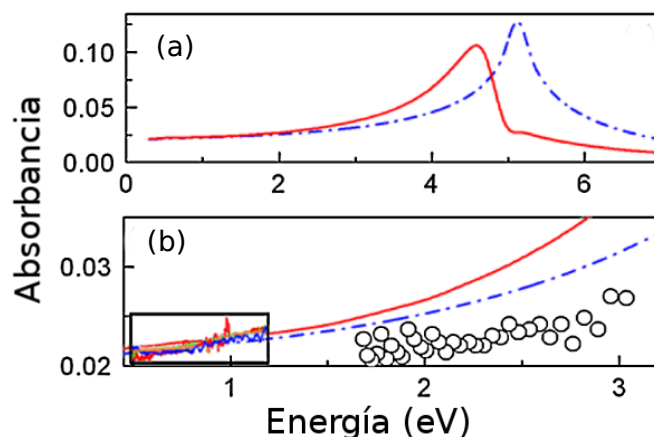


Figura 5.7: (a) Espectro de absorción óptica simulado para el grafeno con (rojo) y sin (azul) interacción electrón-hueco, respectivamente. Estos cálculos fueron obtenidos por Louie y sus colaboradores usando un método de primeros principios considerando efectos de muchos cuerpos descrito en la referencia [40]. (b) Comparación con medidas experimentales. En círculos valores tomados de la referencia [23]. Dentro del rectángulo están las mediciones tomadas por Mak y sus colaboradores en la referencia [39]. Figura adaptada de la referencia [40].

de una buena descripción de la interacción electrón hueco intrínseca de nuestro método como marca Louie en la referencia [40]. Esta interacción electrón hueco es importante solo en la región de alta energía. Sin embargo, en nuestra región de interés, se observa una absorción relativamente continua y constante dada por una gran densidad de transiciones que se asemejan a la absorción del grafeno en la misma región. Con esta evidencia concluimos que es posible utilizar el 46AGNR como modelo de sustrato para las simulaciones.

5.4. Sistemas propuestos y propiedades ópticas

Como se mencionó en la sección anterior, el 46AGNR reproduce bien las propiedades ópticas del grafeno entre 1,5 y 4 eV. Además, este ancho de *ribbon* nos permite trabajar con dos tipos de monocapas de colorantes propuestas por Palma. La primera de ellas se muestra en la figura 5.8a y está compuesta por moléculas de TDI enlazadas por puente hidrógeno en la dirección del ancho del *ribbon*. Esta monocapa representa un sistema análogo a la red bi-dimensional utilizada por Palma y fue ideada en conjunto en una estadía en Berlín. La segunda monocapa está compuesta por una molécula absorbente de banda ancha derivada de *ribbons* tipo *cove*, el 6CGNR (ver figura 5.8c). Esta estructura representa un sistema de prueba ya que en los experimentos aún no se ha demostrado la sensibilización de

grafeno con esta molécula.

Calculamos los espectros de absorción óptica de cada sistema. Los cálculos se hicieron tanto para la supercelda entera, como para la celda que contiene sólo a la plataforma (46AGNR), y la celda que contiene solo la monocapa del colorante. Los espectros de absorción se muestran en las figuras 5.8b y 5.8d. Además, se muestra la suma algebraica de las curvas correspondientes al sustrato y la monocapa de colorante por separado. Comparando esta suma con la absorción del sistema completo se puede observar el efecto de la interacción π stacking de las monocapas con la plataforma de *nanoribbon*. En la figura 5.8b se observa una disminución de la absorción de los colorantes cuando se encuentran sobre el sustrato, en concordancia con lo que se observa en el experimento (donde la reducción en la absorción respecto del colorante en solución es adjudicada al empaquetamiento en la red bidimensional y la interacción π -stacking con el grafeno). En el caso del sistema propuesto por la monocapa de 6CGNR (figura 5.8d) se observa el mismo efecto en la reducción de la absorción, lo cual es esperable siendo que la interacción de este tipo de moléculas con la plataforma es fundamentalmente debida a los anillos aromáticos.

Otro efecto que se puede ver en el espectro 5.8b es la reducción de la absorción del *ribbon* a frecuencias menores que el máximo de absorción de las moléculas y un aparente aumento de la absorción a frecuencias mayores. Esta asimetría surge en el sistema compuesto (puede observarse al comparar lo que sería la suma algebraica de las partes por separado y el sistema conjunto) y sería un indicio de la formación de excitaciones combinadas entre el sustrato y la monocapa, cuya existencia se confirma más adelante en los cálculos de transferencia de carga. El mismo efecto se puede observar en el caso de la monocapa de 6CGNR (ver figura 5.8d). Aquí cabe aclarar el costo computacional y la dimensión real de los sistemas con los que estamos trabajando. En el caso del sistema 46AGNR36+6CGNR_MonLay estamos considerando 5706 átomos, lo que representa 20826 orbitales y en el caso del sistema 46AGNR45+TDI_MonLay 7236 átomos y por lo tanto 26136 orbitales. Estos sistemas son los más grandes que se han simulado en el grupo hasta el momento y tuvieron que ser corridos con recursos computacionales excepcionales de Amazon Web Services con 96 cores y 768 Gigabytes de memoria RAM. Por ello, la ventana de simulación es un orden de magnitud menor que lo usado usualmente, 2000 pasos con un paso de tiempo de 0,2 (en unidades atómicas), lo que se traduce en aproximadamente 10 fs. Esto limita considerablemente la resolución del espectro dada la incertidumbre intrínseca de la transformada de Fourier que se utiliza para obtenerlo (mientras menor el tiempo de simulación, mayor es el error en la frecuencia). Probablemente este efecto podría observarse con mayor precisión cuando se disponga de la herramienta de cálculo con la implementación sobre puntos k (esto se discutirá más adelante en la proyecciones de la tesis).

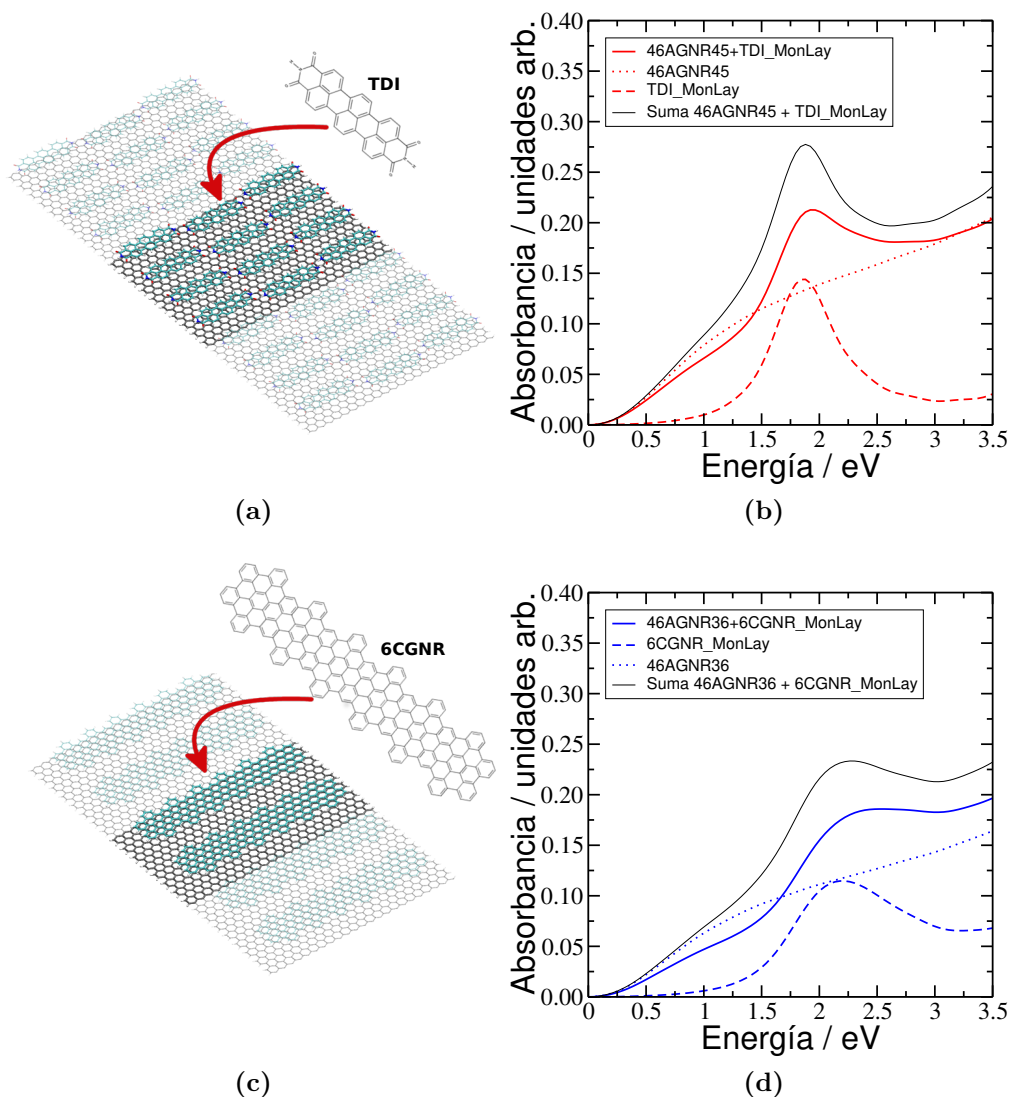


Figura 5.8: (a) y (c) Representaciones esquemáticas de las monocapa de TDI y 6CGNR sobre 46AGNR10 y 46AGNR8 respectivamente (tener en cuenta que el cálculo del espectro se realiza sobre sistemas 4,5 veces más grandes que estos). (b) y (d) Espectros de absorción correspondientes para los sistemas propuestos. Las figuras muestran los espectros de absorción para el sistema conjunto (línea llena), el sustrato (línea punteada) y la monocapa de colorante correspondiente (línea segmentada). Además en negro se representa la suma algebraica del sustrato y la monocapa por separado.

Por otro lado, se calculó el espectro de absorción para la TDI aislada y su correspondiente monocapa en una celda más pequeña (correspondiente al 46AGNR10), los resultados se muestran en la figura 5.9. Se puede observar un corrimiento ba-

toacrómico (a menores energías) de aproximadamente 5 nm entre la molécula aislada y la monocapa. Se puede inferir que el corrimiento está dominado por las interacciones NH–O de puentes hidrógeno ($d_{\text{NHO}} = 1,8 \text{ \AA}$). Este corrimiento batocrómico se observa también en los experimentos, aunque en mayor magnitud (66 nm). La diferencia entre estos resultados y el experimento puede deberse a la diferencias respecto a la red bidimensional de la figura 5.1, donde la disposición de las moléculas no es la misma. Además, existe una interacción de la TDI con otra molécula y una mayor cantidad de puentes H por molécula.

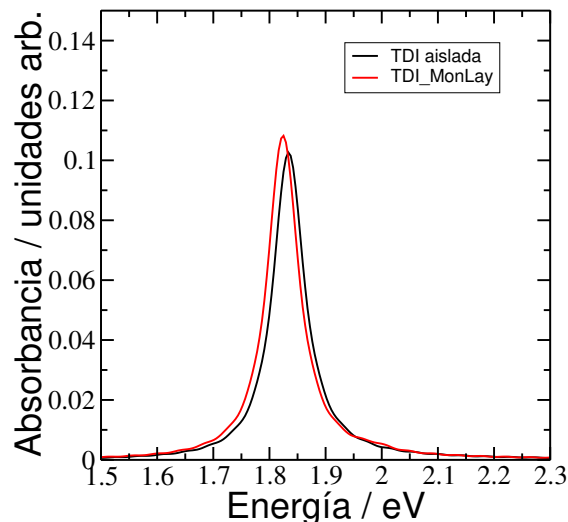


Figura 5.9: Espectros de absorción para la molécula de TDI aislada y su correspondiente monocapa con la estructura mostrada en la figura 5.8a.

5.5. Transferencia de carga en sistemas nanocinta y monocapa

Una vez estudiadas las propiedades ópticas de los sistemas propuestos, se continuó con el estudio de los posibles procesos de transferencia de carga de los mismos. Como las simulaciones de transferencia de carga son computacionalmente mucho más caras que los espectros de absorción, disminuimos drásticamente el tamaño de los sistemas para hacer factible estas simulaciones. En la figura 5.10 se muestran las celdas de las configuraciones estudiadas: una monocapa (figura 5.10a) y una subcapa (figura 5.10c) de TDI y una monocapa (figura 5.10b) y una subcapa (figura 5.10d) de la molécula 6CGNR.

En la figura 5.11 (arriba) se puede ver la carga de los colorantes en función del tiempo para cada simulación cuando se aplica una perturbación con un láser

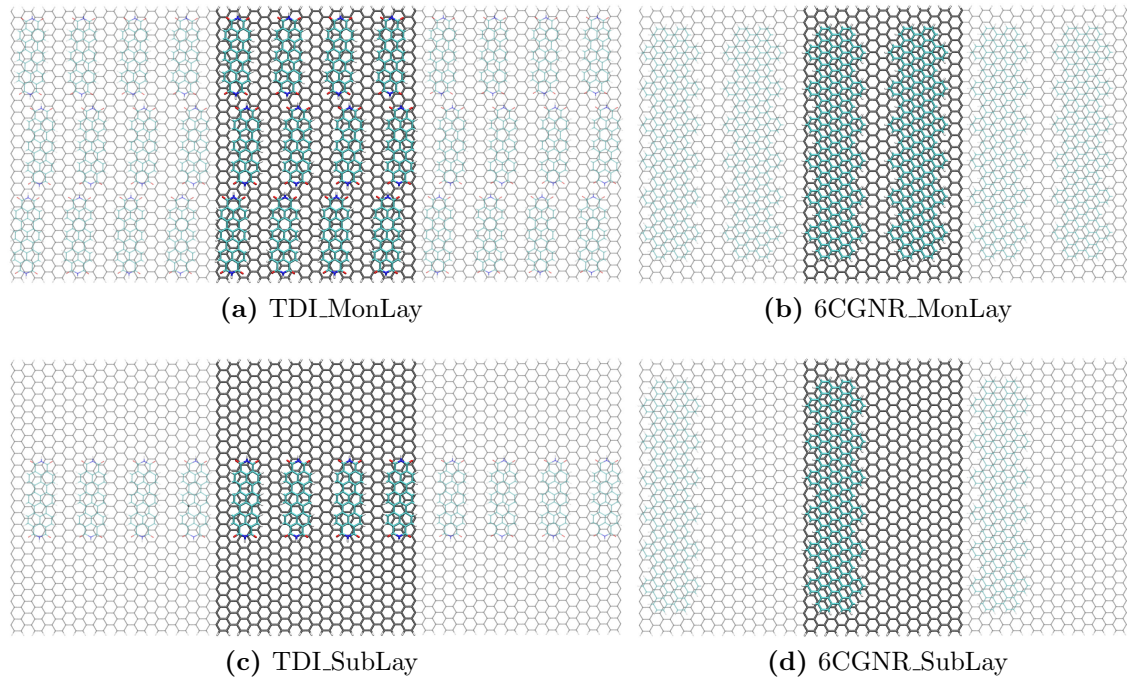


Figura 5.10: Representaciones de las celdas unidad utilizadas para cada una de las monocapas y subcapas de colorantes sobre 46-AGNR estudiadas.

sintonizado con la transición de menor energía del colorante polarizado en la dirección del plano del *ribbon* normal a la dirección periódica. En este caso la carga se presenta en unidades de nCW^{-1} , debido a que se dividió la carga por el área de la celda y a su vez por la fluencia del láser utilizado como perturbación externa ($0,001 \text{ V}/\text{Å}$ que corresponden a $1,35 \cdot 10^9 \text{ Wcm}^{-2}$). Lo primero que se observa es que la monocapa de TDI actúa como aceptora de electrones (adopta valores negativos) en concordancia con la evidencia experimental y con lo que se espera de este tipo de moléculas con gran capacidad de captar electrones. A su vez, la monocapa de 6CGNR actúa como donora de electrones a la plataforma, lo que era una hipótesis a probar previo a las simulaciones, dada la naturaleza donora de electrones de este tipo de moléculas. Además, se observa que la subcapa de TDI no presenta una transferencia de carga neta (a diferencia de su análoga monocapa), sin embargo la subcapa de 6CGNR se sigue comportando como su análoga monocapa aunque alcanzando un valor máximo menor (aproximadamente la mitad respecto de la monocapa, lo cual sería esperable en términos de capacidad de transferencia de carga por molécula). Estos resultados preliminares sobre las subcapas indican una dependencia del proceso de transferencia de carga con el grado de cubrimiento de la superficie y abren una nueva rama de investigación que será abordada en el

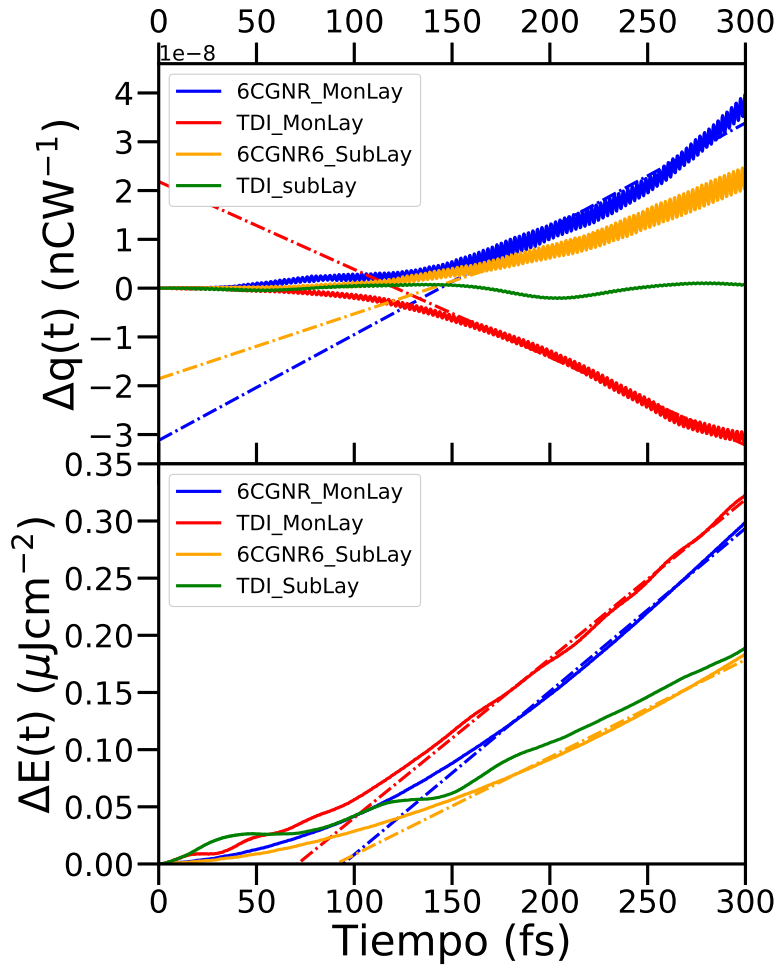


Figura 5.11: (Arriba) $\Delta q(t)$ de las moléculas en función del tiempo para cada uno de los sistemas estudiados. (Abajo) Energía total del sistema en función del tiempo.

futuro.

Cuando se monitorea la energía total del sistema por unidad de área en función del tiempo (ver figura 5.11 abajo), se observa un crecimiento lineal en la segunda mitad de la ventana de simulación (>150 fs) para todos sistemas estudiados. Comparando las curvas de transferencia de carga (arriba) y de absorción de energía (abajo) se ve que el sistema con la monocapa de 6CGNR transfiere una mayor cantidad de carga en valor absoluto mientras que absorbe una menor energía comparado con la monocapa de TDI. Esto parece insinuar una mayor eficiencia en la sensibilización de la plataforma cuando se utiliza una monocapa de 6CGNR. Una manera de estimar una eficiencia cuántica (QE) del proceso de transferencia

de carga es de la siguiente forma:

$$QE = \frac{\text{número de transportadores de carga por unidad de tiempo}}{\text{flujo de fotones absorbidos}} \quad (5.1)$$

Donde el número de transportadores de carga por unidad de tiempo se puede aproximar a la pendiente de la parte lineal de la curva de transferencia de carga. El flujo de fotones absorbidos se puede obtener a partir de la potencia absorbida. Es decir, de la pendiente de la curva de la energía total en función del tiempo, dividida por la energía del fotón ($h\nu$) con el que se está iluminando el sistema. En la tabla 5.1 se pueden ver estos parámetros calculados para algunos de los sistemas estudiados. Se observa que el valor absoluto de la pendiente de la carga transferida calculada para los sistemas TDI_MonLay y 6CGNR_MonLay ($\frac{\Delta q}{\Delta t}$ en la tabla 5.1) son prácticamente iguales, mientras que se diferencian en las pendientes de la energía ($\frac{\Delta E}{\Delta t}$). Esto se ve reflejado en una mayor eficiencia cuántica calculada para el sistema 6CGNR_MonLay de 0,37 comparada con 0,30 obtenida para la TDI_MonLay.

Tabla 5.1: Eficiencias cuánticas de los procesos de transferencia de carga.

Sistema	E_{exc} (eV)	$\frac{\Delta q}{\Delta t}$ ($\frac{e}{fs}$)	$\frac{\Delta E}{\Delta t}$ ($\frac{eV}{fs}$)	QE
TDI_MonLay	1,74	$-3,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,30
6CGNR_MonLay	1,80	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,37

Los resultados obtenidos en esta sección proponen un origen para la fotocorriente observada experimentalmente por Palma y colaboradores [18].

5.6. Mecanismo

Para entender el mecanismo por el cual se producen estas transferencias de carga se estudiaron las DOS de los sistemas monocapas (5.10b y 5.10a) junto con las poblaciones de los estados resueltas en energía y en el tiempo, obtenidos de las dinámicas electrónicas mostradas en la sección anterior. En la figura 5.12 se resume esta información. Las densidades de estado proyectadas (arriba) están referenciadas al nivel de Fermi de cada sistema. En la figura 5.12 (abajo) se muestra la evolución de las poblaciones de los orbitales moleculares respecto del estado fundamental, durante la dinámica electrónica fotoestimulada. Esto provee una representación 2D útil de la dinámica subyacente del proceso de absorción de luz y transferencia de carga. El mapa de colores representa el cambio relativo en la población de cada estado en función del tiempo, comparado con la correspondiente población en el estado fundamental sin perturbar. Esta representación 2D junto con las densidades

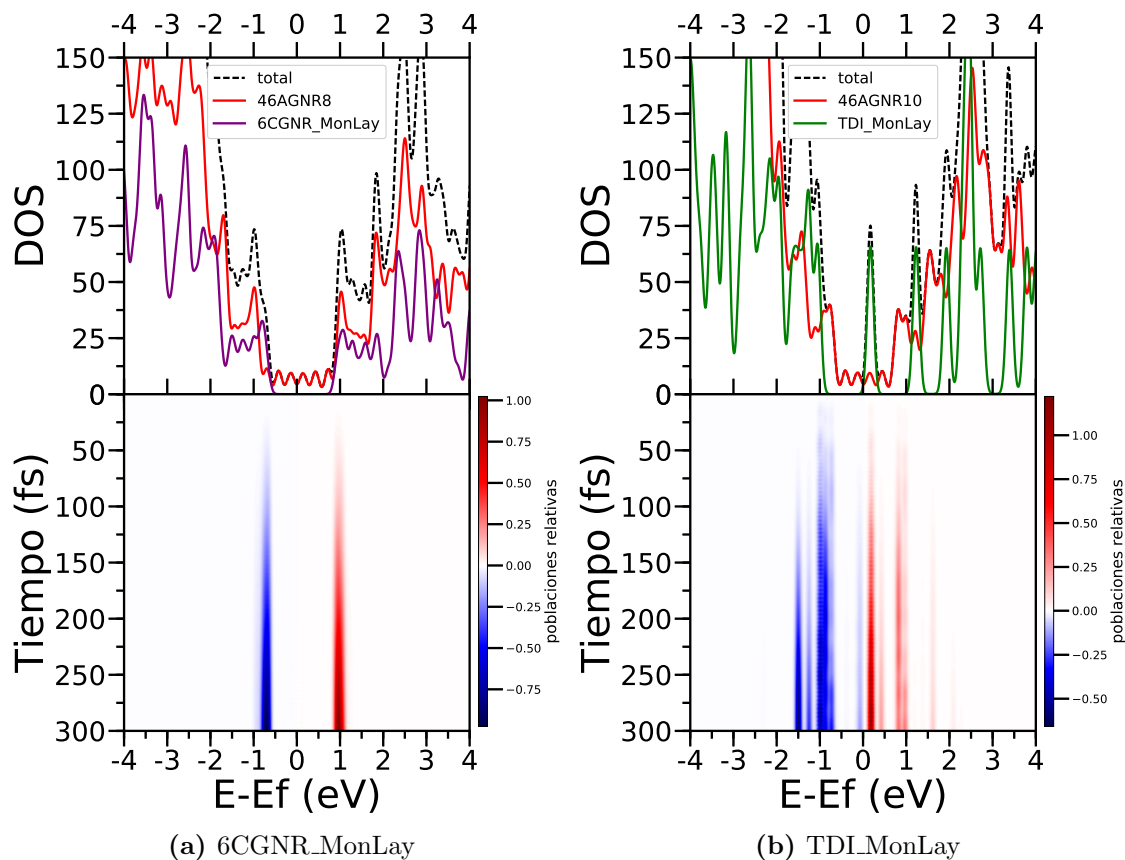


Figura 5.12: (Arriba) Densidades de estado totales para cada sistema y densidades proyectadas para la plataforma y la monocapa de colorantes correspondiente. (Abajo) Poblaciones relativas de los estados resueltas en energía y tiempo que dura la dinámica. En azul los estados que se despueblan, en rojo los estados que se pueblan.

de estado proyectadas pueden aportar información valiosa sobre los mecanismos involucrados en los procesos de transferencia de carga.

En los gráficos de la evolución de las poblaciones en el tiempo se grafican en color azul los estados que se despueblan y en rojo aquellos estados que se pueblan durante la dinámica. Se puede ver que para el caso de la monocapa de 6CGNR (figura 5.12a) los electrones salen de estados mayoritariamente del colorante y llegan a estados desocupados que tienen aporte tanto del *ribbon* como de las moléculas. Esto confirma nuevamente la naturaleza donora del colorante. En el caso de la monocapa de TDI (figura 5.12b) se despueblan mayoritariamente los estados de la banda de valencia de la nanocinta y se pueblan estados desocupados de la monocapa de TDI cercanos al nivel de Fermi a tiempos cortos. Aquí se confirma nuevamente el carácter aceptor de electrones característico de esta molécula. Ob-

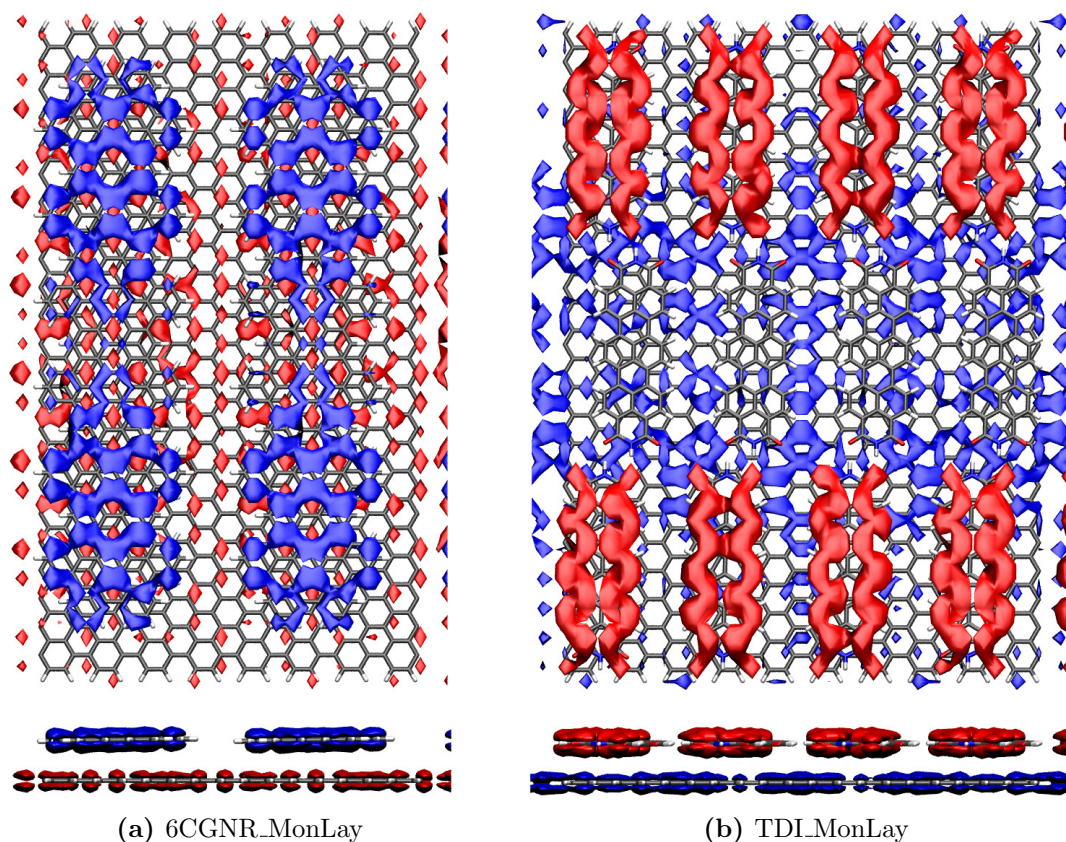


Figura 5.13: Representación de la combinación de los orbitales involucrados en las transferencias de carga estudiadas. (Arriba) Vista por encima de la plataforma. (Abajo) Vista lateral. Se aprecia la separación de los orbitales entre el sustrato y la monocapa.

servando más en detalle las dinámicas se ve que en el caso de la monocapa de 6CGNR, los estados involucrados en el proceso de transferencia de carga están bien acotados en energía, asemejándose a lo que sería una excitación molecular. Esto sugiere la formación de excitones inter capa entre el sustrato y la monocapa de colorante. A diferencia del caso anterior, el mecanismo que interviene en el caso de la monocapa de TDI involucra una mayor cantidad de estados distribuidos en diferentes energías. Esto puede deberse a que estamos excitando varias transiciones a la energía del láser utilizado, incluyendo transiciones propias del *ribbon*. Sin embargo, pueden distinguirse dentro de los primeros 50 fs los estados involucrados en la TC.

En la figura 5.13 se encuentran graficados los orbitales involucrados en la transferencia de carga en cada uno de los sistemas estudiados. Se puede ver en ambos casos que los orbitales intervinientes están bien separados espacialmente. En el ca-

so de la monocapa de 6CGNR (figura 5.13a) se ve claramente que los orbitales que se despueblan (en azul) pertenecen a las moléculas, mientras que en rojo se ven los orbitales que se pueblan, que se encuentran en la plataforma. Exactamente lo opuesto se observa en el caso de la monocapa de TDI (figura 5.13b) ya que en este caso la molécula es aceptora. Los orbitales que se desocupan (en azul) se encuentran en el sustrato, mientras que los que se van llenando están en las moléculas que componen la monocapa. La evidencia mostrada en esta sección, sumada a la evolución del momento dipolar no nulo fuera del plano (ver figura 5.14), característico de excitones entre-capas en hétero-estructuras de van der Waals [41, 42], nos hace pensar que estamos frente a un fenómeno de transferencia de carga directo favorecido por la formación de excitones entre-capas en las estructuras estudiadas.

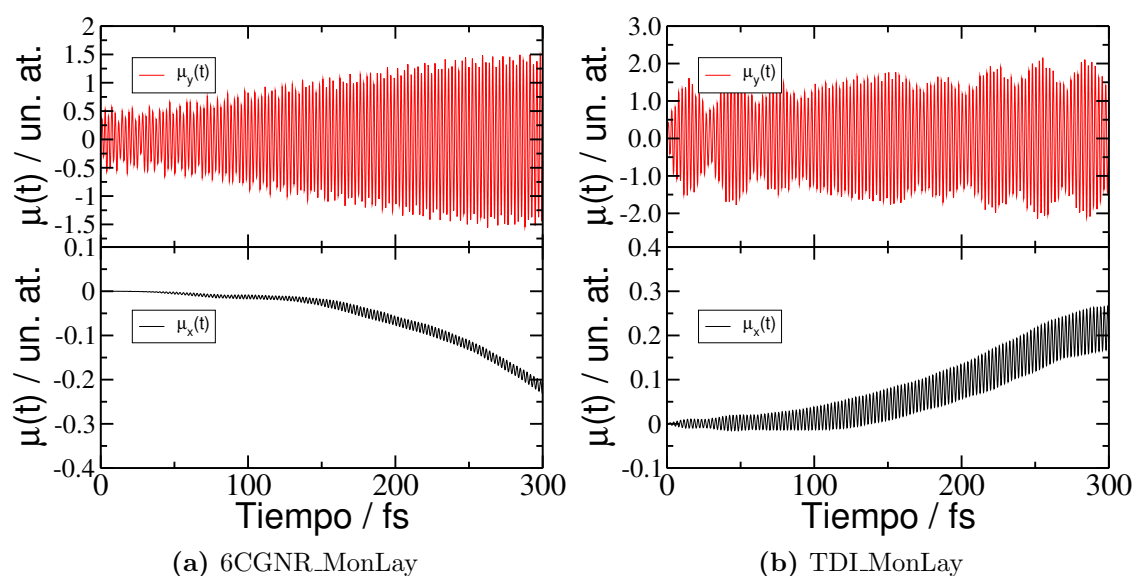


Figura 5.14: Momentos dipolares en función del tiempo durante la dinámica de transferencia de carga de los sistemas monocapa de 6CGNR (a) y TDI (b). El μ_y es paralelo al plano del *ribbon* y es perpendicular a la dirección periódica (largo) del *ribbon*. El μ_x es normal al plano del sustrato.

5.7. Conclusiones

En el presente capítulo se realizaron simulaciones de dinámica electrónica en sistemas periódicos por primera vez en el grupo. La motivación fue reproducir los experimentos de Palma sobre sensibilización de grafeno con monocapas de colorantes. Estos sistemas representan una nueva arquitectura de celdas solares orgánicas en las que es posible el control nanomorfológico de la capa activa, rompiendo así

con el paradigma de las mezclas donador-aceptor en las arquitecturas tipo bulk (hasta ahora, las más eficientes dentro de las celdas solares orgánicas).

Debido a las limitaciones del método, se propuso trabajar con nanocintas de carbono tipo *armchair* con un ancho adecuado que permita imitar las propiedades ópticas del grafeno en la zona de energías de interés. Se estudiaron las propiedades electrónicas de todas las familias de *ribbons* tipo *armchair* encontrando una buena concordancia con lo descrito en literatura. Se estudió la convergencia del espectro de absorción para el 46AGNR y se lo propuso como un *ribbon* adecuado como sustrato para el posterior estudio.

Se propuso la monocapa de TDI como un sistema análogo a la red bidimensional utilizada por Palma en sus experimentos y a su vez una monocapa de 6CGNR como sistema de prueba. Se calcularon los espectros de absorción tanto de las monocapas y sustratos aislados como de los sistemas conjuntos. En ambos casos se observó la disminución de la absorción producida por la interacción con el sustrato como se observa en el experimento. Se ve también una deformación en el espectro, indicio de posible formación de nuevas bandas entre el sustrato y las moléculas, lo que se pone en evidencia más tarde en los estudios de transferencia de carga. Además, en el caso de la monocapa de TDI se observó el corrimiento batocrómico de la monocapa respecto de la molécula aislada. Este corrimiento es adjudicado a la interacción puente Hidrógeno entre las moléculas. Estas simulaciones son las más caras computacionalmente hasta el momento realizadas en el grupo, llegando a simular 7236 átomos y 26136 orbitales.

Se realizaron también simulaciones del proceso de transferencia de carga fotoinducida entre las monocapas y el 46AGNR. Estas simulaciones están de acuerdo con la evidencia experimental en el caso de la monocapa de TDI, mostrando su carácter aceptor de electrones, y predicen el carácter donador de la monocapa del 6CGNR (sistema de estudio propuesto). Además, se calcularon las eficiencias cuánticas de estos procesos encontrando que el 6CGNR resulta más eficiente que su análogo TDI, ya que es capaz de transferir aproximadamente la misma carga absorbiendo menos energía.

Se estudiaron los mecanismos de transferencia de carga en ambos sistemas encontrando evidencia de la formación de excitaciones entre las capas que involucran estados bien localizados de la plataforma con estados localizados de las monocapas. Estas simulaciones representan una nueva y excitante rama de investigación en sistemas periódicos, marcando el rumbo a seguir en la implementación futura de puntos k y perturbación periódica.

Bibliografía

- [1] Zhicai He, Biao Xiao, Feng Liu, Hongbin Wu, Yali Yang, Steven Xiao, Cheng Wang, Thomas P. Russell, and Yong Cao. Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage. *Nature Photonics*, 9(3):174–179, 2015.
- [2] Sih Hao Liao, Hong Jyun Jhuo, Po Nan Yeh, Yu Shan Cheng, Yi Lun Li, Yu Hsuan Lee, Sunil Sharma, and Show An Chen. Single junction inverted polymer solar cell reaching power conversion efficiency 10.31 % by employing dual-doped zinc oxide nano-film as cathode interlayer. *Scientific Reports*, 4:4–10, 2014.
- [3] Wangqiao Chen and Qichun Zhang. Recent progress in non-fullerene small molecule acceptors in organic solar cells (OSCs). *Journal of Materials Chemistry C C*, 5(6):1275–1302, 2017.
- [4] Shuixing Li, Wenqing Liu, Chang Zhi Li, Minmin Shi, and Hongzheng Chen. Efficient Organic Solar Cells with Non-Fullerene Acceptors. *Small*, 13(37):1–15, 2017.
- [5] Pei Cheng, Gang Li, Xiaowei Zhan, and Yang Yang. Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors. *Nature Photonics*, 12(3):131–142, 2018.
- [6] Petr P Khlyabich, Beate Burkhart, and Barry C Thompson. Efficient Ternary Blend Bulk Heterojunction Solar Cells with Tunable Open-Circuit Voltage. *Journal of the American Chemical Society*, 133(37):14534–14537, 2011.
- [7] Brion Bob, Hsin-Sheng Duan, Gang Li, Wei Chen, Wei-Hsuan Chang, Letian Dou, and Yang Yang. High-performance multiple-donor bulk heterojunction solar cells. *Nature Photonics*, 9(3):190–198, 2015.
- [8] Wanli Ma, Cuiying Yang, Xiong Gong, Kwanghee Lee, and Alan J. Heeger. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Advanced Functional Materials*, 15(10):1617–1622, 2005.
- [9] Keith Emery, Yang Yang, Vishal Shrotriya, Tom Moriarty, Yan Yao, Jinsong Huang, and Gang Li. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nature Materials*, 4(11):864–868, 2005.
- [10] Kai Wang, Chang Liu, Tianyu Meng, Chao Yi, and Xiong Gong. Inverted organic photovoltaic cells. *Chemical Society Reviews*, 45(10):2937–2975, 2016.

- [11] G. Li, C. W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang, and Y. Yang. Efficient inverted polymer solar cells. *Applied Physics Letters*, 88(25):1–4, 2006.
- [12] T.-Q. Nguyen, K. Lee, A. J. Heeger, N. E. Coates, D. Moses, J. Y. Kim, and M. Dante. Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing. *Science*, 317(5835):222–225, 2007.
- [13] Letian Dou, Yang Yang, Jingbi You, Ziruo Hong, and Gang Li. Recent trends in polymer tandem solar cells research. *Progress in Polymer Science*, 38(12):1909–1928, 2013.
- [14] Guofang Yang, Wei Ma, Kui Jiang, Harald Ade, Haoran Lin, Jingbo Zhao, He Yan, and Yunke Li. Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents. *Nature Energy*, 1(2):15027, 2016.
- [15] Baobing Fan, Difei Zhang, Meijing Li, Wenkai Zhong, Zhaomiyi Zeng, Lei Ying, Fei Huang, and Yong Cao. Achieving over 16 % efficiency for single-junction organic solar cells. *Science China Chemistry*, 62(6):746–752, 2019.
- [16] Lingxian Meng, Yamin Zhang, Xiangjian Wan, Chenxi Li, Xin Zhang, Yanbo Wang, Xin Ke, Zuo Xiao, Liming Ding, Ruoxi Xia, Hin-lap Yip, Yong Cao, and Yongsheng Chen. Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3 % efficiency. *Science*, 361(6407):1094–1098, sep 2018.
- [17] Alan J. Heeger. 25th anniversary article: Bulk heterojunction solar cells: Understanding the mechanism of operation. *Advanced Materials*, 26(1):10–28, 2014.
- [18] Sarah Wieghold, Juan Li, Patrick Simon, Maximilian Krause, Yuri Avlasevich, Chen Li, Jose A. Garrido, Ueli Heiz, Paolo Samorì, Klaus Müllen, Friedrich Esch, Johannes V. Barth, and Carlos Andres Palma. Photoresponse of supramolecular self-assembled networks on graphene-diamond interfaces. *Nature Communications*, 7:1–8, 2016.
- [19] Juan Li, Sarah Wieghold, Murat Anil Öner, Patrick Simon, Moritz V Hauf, Emanuela Margapoti, Jose A Garrido, Friedrich Esch, Carlos-Andres Palma, and Johannes V Barth. Three-Dimensional Bicomponent Supramolecular Nanoporous Self-Assembly on a Hybrid All-Carbon Atomically Flat and Transparent Platform. *Nano Letters*, 14(8):4486–4492, 2014.
- [20] H P Boehm, A Clauss, G O Fischer, and U Hofmann. Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 316(34):119–127, 1962.

-
- [21] K. S. Novoselov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [22] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065):197–200, 2005.
- [23] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M R Peres, and A. K. Geim. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, 320(5881):1308–1308, 2008.
- [24] Junzhi Liu, Bo Wei Li, Yuan Zhi Tan, Angelos Giannakopoulos, Carlos Sanchez-Sanchez, David Beljonne, Pascal Ruffieux, Roman Fasel, Xinliang Feng, and Klaus Müllen. Toward Cove-Edged Low Band Gap Graphene Nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 137(18):6097–6103, 2015.
- [25] Sujit S Datta, Douglas R Strachan, Samuel M Khamis, and A T Charlie Johnson. Crystallographic Etching of Few-Layer Graphene. *Nano Letters*, 8(7):1912–1915, 2008.
- [26] Jessica Campos-Delgado, José Manuel Romo-Herrera, Xiaoting Jia, David A Cullen, Hiroyuki Muramatsu, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi, Zhifeng Ren, David J Smith, Yu Okuno, Tomonori Ohba, Hirofumi Kanoh, Katsumi Kaneko, Morinobu Endo, Humberto Terrones, Mildred S Dresselhaus, and Mauricio Terrones. Bulk Production of a New Form of sp² Carbon: Crystalline Graphene Nanoribbons. *Nano Letters*, 8(9):2773–2778, 2008.
- [27] Ana Laura Elías, Andrés R Botello-Méndez, David Meneses-Rodríguez, Viviana Jehová González, Daniel Ramírez-González, Lijie Ci, Emilio Muñoz-Sandoval, Pulickel M Ajayan, Humberto Terrones, and Mauricio Terrones. Longitudinal Cutting of Pure and Doped Carbon Nanotubes to Form Graphitic Nanoribbons Using Metal Clusters as Nanoscalpels. *Nano Letters*, 10(2):366–372, 2010.
- [28] Joonwon Lim, Uday Narayan Maiti, Na Young Kim, Rekha Narayan, Won Jun Lee, Dong Sung Choi, Youngtak Oh, Ju Min Lee, Gil Yong Lee, Seok Hun Kang, Hyunwoo Kim, Yong Hyun Kim, and Sang Ouk Kim. Dopant-specific unzipping of carbon nanotubes for intact crystalline graphene nanostructures. *Nature Communications*, 7(May):1–9, 2016.
- [29] Zhong-Shuai Wu, Wencai Ren, Libo Gao, Bilu Liu, Jinping Zhao, and Hui-Ming Cheng. Efficient synthesis of graphene nanoribbons sonochemically cut from graphene sheets. *Nano Research*, 3(1):16–22, 2010.

- [30] Jinming Cai, Pascal Ruffieux, Rached Jaafar, Marco Bieri, Thomas Braun, Stephan Blankenburg, Matthias Muoth, Ari P. Seitsonen, Moussa Saleh, Xinliang Feng, Klaus Müllen, and Roman Fasel. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 466(7305):470–473, 2010.
- [31] Xiaoyin Yang, Xi Dou, Ali Rouhanipour, Linjie Zhi, Hans Joachim Räder, and Klaus Müllen. Two-Dimensional Graphene Nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 130(13):4216–4217, 2008.
- [32] Matthias Georg Schwab, Akimitsu Narita, Yenny Hernandez, Tatyana Balandina, Kunal S Mali, Steven De Feyter, Xinliang Feng, and Klaus Müllen. Structurally Defined Graphene Nanoribbons with High Lateral Extension. *Journal of the American Chemical Society*, 134(44):18169–18172, 2012.
- [33] Timothy H. Vo, Mikhail Shekhirev, Donna A. Kunkel, Martha D. Morton, Eric Berglund, Lingmei Kong, Peter M. Wilson, Peter A. Dowben, Axel Enders, and Alexander Sinitskii. Large-scale solution synthesis of narrow graphene nanoribbons. *Nature Communications*, 5:1–8, 2014.
- [34] Carlos Andres Palma, Manohar Awasthi, Yenny Hernandez, Xinliang Feng, Klaus Müllen, Thomas A. Niehaus, and Johannes V. Barth. Sub-Nanometer Width Armchair Graphene Nanoribbon Energy Gap Atlas. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(16):3228–3235, 2015.
- [35] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Energy Gaps in Graphene Nanoribbons. *Physical review letters*, 97(November):216803, 2006.
- [36] J. Fernández-Rossier and J. J. Palacios. Magnetism in graphene nanoislands. *Phys. Rev. Lett.*, 99:177204, 2007.
- [37] Wen-Xiao Wang, Mei Zhou, Xinqi Li, Si-Yu Li, Xiaosong Wu, Wenhui Duan, and Lin He. Energy gaps of atomically precise armchair graphene sidewall nanoribbons. *Physical Review B*, 93(24):241403, jun 2016.
- [38] Chao Lian, Mengxue Guan, Jin Zhang, Shiqi Hu, and Sheng Meng. Photoexcitation in Solids: First-Principles Quantum Simulations by Real-Time TDDFT. *Advanced Theory and Simulations*, 1(8):1800055, 2018.
- [39] Kin Fai Mak, Matthew Y. Sfeir, Yang Wu, Chun Hung Lui, James A. Misewich, and Tony F. Heinz. Measurement of the Optical Conductivity of Graphene. *Physical Review Letters*, 101(19):196405, 2008.
- [40] Li Yang, Jack Deslippe, Cheol Hwan Park, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Excitonic Effects on the Optical Response of Graphene and Bilayer Graphene. *Physical Review Letters*, 103(18):1–4, 2009.

- [41] H. Fang, C. Battaglia, C. Carraro, S. Nemsak, B. Ozdol, J. S. Kang, H. A. Bechtel, S. B. Desai, F. Kronast, A. A. Unal, G. Conti, C. Conlon, G. K. Palsson, M. C. Martin, A. M. Minor, C. S. Fadley, E. Yablonovitch, R. Maboudian, and A. Javey. Strong interlayer coupling in van der Waals heterostructures built from single-layer chalcogenides. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(17):6198–6202, 2014.
- [42] E. V. Calman, M. M. Fogler, L. V. Butov, S. Hu, A. Mishchenko, and A. K. Geim. Indirect excitons in van der Waals heterostructures at room temperature. *Nature Communications*, 9(1):1–5, 2018.

Capítulo 6

Conclusiones generales y proyecciones

6.1. Conclusiones

En el desarrollo del presente trabajo de tesis se han presentado resultados para la transferencia de carga fotoinducida en una serie de sistemas. En cada capítulo se describieron conclusiones específicas al sistema correspondiente. En el presente capítulo se presenta un modelo simplificado que puede servir como un unificador transversal al poder describir las características de cada uno de los sistemas descritos anteriormente de una manera más intuitiva. Si bien los sistemas estudiados presentan estructuras atomísticas muy diferentes, su estructura electrónica es similar. En todos los casos están formados por un colorante que se fotoexcita y actúa como donador o aceptor de carga hacia un material nanoestructurado como son las nanofibrillas presentadas en el capítulo 3, el nanodiamante presentado en el capítulo 4 o la nanocinta de carbono en el capítulo 5. El colorante que es fotoexcitado presenta estados localizados y energías de HOMO y LUMO bien definidas. Los materiales nanoestructurados (que llamaremos *sustrato* en adelante) presentan una alta densidad de estados que puede estar dividida por un *gap* (como es el caso de las nanofibrillas o el nanodiamante) o ser metálico (o con un *gap* muy pequeño) como es el caso de las nanocintas de carbono.

En la figura 6.1 se describe en forma esquemática un modelo simple para la estructura electrónica de los sistemas estudiados. Los estados HOMO y LUMO de la molécula tienen energías bien definidas y están representados por líneas denotadas como $|g\rangle$ y $|e\rangle$ respectivamente. La posibilidad de fotoexcitación resonante a una energía determinada implica la existencia de un acoplamiento dipolar entre los estados dado por el momento dipolar de transición μ_{ge} . Se describen tres situaciones posibles. En la figura 6.1a el LUMO está acoplado a un cuasicontinuo de estados

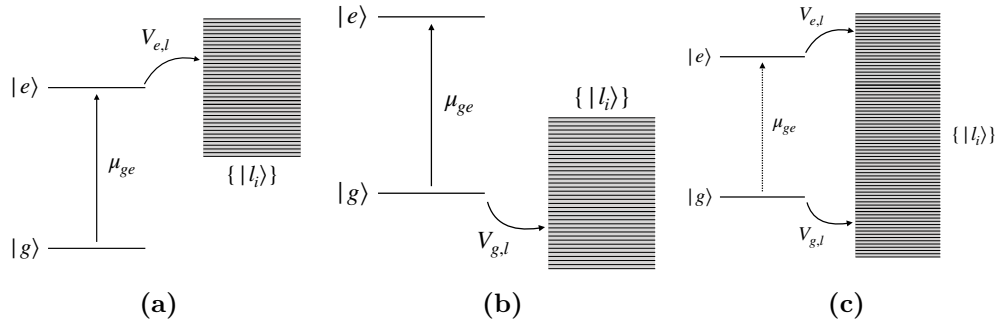


Figura 6.1: Modelos posibles para un colorante acoplado a un cuasicontinuo o continuo. En el caso (a) el cuasicontinuo está desocupado, en el caso (b) ocupado. El caso (c) representa un continuo metálico que se encuentra ocupado hasta un nivel intermedio entre los estados fundamental y excitado molecular.

del *sustrato*, en la figura 6.1b es el HOMO el que se encuentra acoplado. Estos esquemas corresponden a las situaciones en las que el colorante está acoplado a una nanofibrilla o nanodiamante. En la figura 6.1c ambos orbitales HOMO y LUMO están acoplados al continuo. La magnitud del acoplamiento está dada por el elemento de matriz $V_{g,l}$ o $V_{e,l}$ según corresponda, entre el estado fundamental o excitado y un estado electrónico $|l\rangle$ perteneciente al cuasicontinuo o continuo. Un modelo similar al que aquí se describe es utilizado para modelar el ensanchamiento espectral de moléculas en solventes [1].

Estos diagramas representan situaciones muy generales que no sólo describen los sistemas estudiados en esta tesis sino también sistemas colorante-nanopartícula en donde el sustrato es un óxido metálico [2, 3, 4, 5], un complejo de una doble hebra de DNA que se encuentra enlazada por un hilo de plata [6, 7] y otros que han sido estudiados en el grupo de trabajo en el que se desarrolló esta tesis. En todos estos sistemas se observa que la fotoexcitación del colorante produce una transferencia de carga que se manifiesta como un cambio sostenido de las cargas del sustrato que crece en forma aproximadamente lineal en el tiempo. La escala de tiempo en la que se da la transferencia de carga es desde algunas decenas a algunos cientos de femtosegundos. Si bien en todos los casos la transferencia de carga puede ser catalogada como “ultrarrápida”, en los hechos se observa que estas escalas difieren en aproximadamente dos órdenes de magnitud. Esta escala de tiempo es, sin embargo, mucho mayor a la escala de tiempo de oscilación del campo eléctrico que fotoexcita al sistema, y que corresponde a la diferencia de energía entre HOMO y LUMO. Esta afirmación no es del todo correcta ya que en TD-DFTB, existe una renormalización dinámica de la energía de excitación por la interacción electrón-electrón que hace que la energía de la excitación no corresponda a la diferencia

de energía entre el HOMO y el LUMO, sin embargo, podemos pensar que existen dos autoestados del sistema que corresponden al fundamental y excitado de la molécula y que son los que están representados en los diagramas de la figura 6.1.

En la figura 6.1 se representa la estructura electrónica del sistema no perturbado, es decir, sin tener en cuenta el efecto de la interacción colorante-sustrato. Aún en esta figura no perturbada es posible ya sacar algunas conclusiones. En la figura 6.1a el estado fundamental molecular está ocupado y tanto el estado excitado como el cuasicontinuo están desocupados. Una excitación promueve electrones desde el estado $|g\rangle$ al estado $|e\rangle$. El cuasicontinuo desocupado puede actuar como aceptor de los electrones que se promueven al estado excitado. De esta manera se transferirán electrones al *sustrato*. Este es el caso de las DSSC estudiadas en las referencias [2, 3, 4, 5] donde se produce la fotoinyección de electrones a nanopartículas de óxidos metálicos. En la figura 6.1b el estado fundamental molecular está ocupado y el estado excitado desocupado pero el cuasicontinuo está ocupado. Cuando se produce una excitación de electrones desde el estado $|g\rangle$ al estado $|e\rangle$ el cuasicontinuo ocupado puede actuar como donador de electrones que se transfieren al estado fundamental $|g\rangle$. De esta manera se transferirán huecos al *sustrato*. Este es el caso de los sistemas estudiados en esta tesis, donde la fotoexcitación de los cromóforos aceptores, produce la fotoinyección de huecos en el sustrato (ya sean las nanofibrillas, los nanodiamantes o las nanocintas de carbono). Esta es una primera conclusión general que el modelo descrito en la figura 6.1 provee y nos permite una interpretación transversal a todos los sistemas estudiados. En el caso descrito por la figura 6.1c la transferencia de huecos o electrones estará determinada por la importancia relativa del acoplamiento de los estados fundamental y excitado. Por ejemplo, el caso del sistema nanocinta de carbono sensibilizada con 6CGNR del capítulo 5. En este sistema, tanto el estado fundamental $|g\rangle$ como el estado excitado $|e\rangle$ se encuentran acoplados con el sustrato. Sin embargo, se observa fotoinyección de electrones al sustrato debido seguramente a una mayor interacción del estado $|e\rangle$ con el mismo. Lo que coincide con la naturaleza química del cromóforo donador.

Si se diagonaliza el Hamiltoniano del sistema incluyendo la perturbación de los elementos de matriz V_{el} en el modelo presentado en la figura 6.1a, el estado $|e\rangle$ se mezcla con los estados $|l\rangle$ y adquiere un ancho en energía. Una situación similar puede plantearse para los otros dos modelos presentados en la figura 6.1. La transición fotoinducida por el campo, cuya probabilidad está determinada por el elemento de matriz de momento dipolar μ_{ge} , ahora se distribuye sobre el conjunto de estados $|e, l\rangle$. Esto ocasiona una disminución de la intensidad del pico de absorción molecular y un ensanchamiento. Estos efectos serán más o menos importantes de acuerdo a la magnitud del acoplamiento entre el estado molecular y el cuasicontinuo o continuo. En todos los sistemas estudiados en esta tesis el

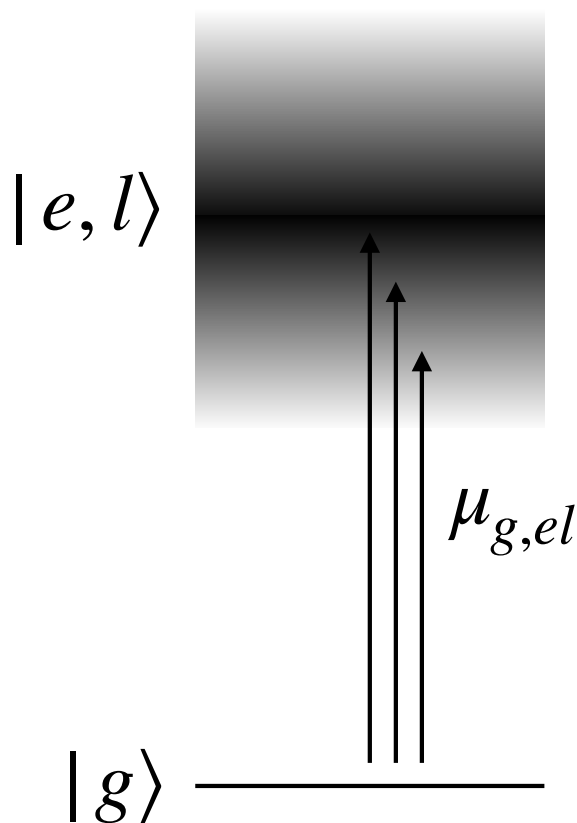


Figura 6.2: Estructura electrónica del sistema mostrado en la figura 6.1a una vez tenida en cuenta la perturbación representada por los elementos de matriz V_{el}

acoplamiento entre el colorante y el *sustrato* se debe a interacciones débiles, de van der Waals. La interacción electrónica es por lo tanto muy baja y, si bien se observan disminuciones de intensidad y corrimientos en todos los casos, se conserva la identidad del estado molecular como se desprende de los espectros de absorción obtenidos.

La interacción con el sustrato genera una pérdida de identidad del estado molecular que se acopla y se transforma a su vez al cuasicontinuo o continuo. Esta pérdida de identidad es la responsable de la existencia del proceso de transferencia de carga. La fotoexcitación ahora no se puede ver como una única excitación sino como un cuasicontinuo o continuo de excitaciones desde el estado fundamental a un conjunto de estados excitados. En cada uno de estos estados excitados, los estados $|l\rangle$ del sustrato tienen una participación y por lo tanto la excitación directa de electrones desde el estado fundamental a cada uno de estos estados provoca una

probabilidad no nula de encontrar al electrón excitado en un estado del sustrato. Es ésta la causa de la transferencia de carga, una transferencia directa de probabilidad de encontrar electrones desde el estado fundamental a estados del sustrato a través de su acoplamiento con el colorante. La velocidad de transferencia de carga estará determinada por la probabilidad de excitación (relacionada con la intensidad luminosa y el momento dipolar de transición de la excitación molecular) pero también por el acoplamiento colorante sustrato.

Como se enunció más arriba, la escala de tiempo de la transferencia de carga es mucho menor a la del proceso de fotoexcitación. Esto se debe a que la interacción entre el sustrato y el colorante es débil. Esta característica de la interacción es fundamental para asegurar un proceso de transferencia de carga efectivo. Si la interacción entre ambos componentes fuera fuerte, la transferencia de carga aumentaría su velocidad, pero también lo haría el proceso inverso. El hecho de que la velocidad de transferencia sea lenta, acoplada a la alta densidad de estados provista por el sustrato permite que este actúe como un sumidero para la carga fotoexcitada. Claramente las situaciones descritas en las figuras 6.1b y 6.1c pueden razonarse de forma análoga.

En el caso de carga transferencia al nanodiamante, tal y como se describió en el capítulo correspondiente, la situación agrega una nueva dimensión. Al ser el sustrato un material de extrema dureza química, su respuesta al cargado es muy fuerte. Lo que causa una desintonización que da lugar al efecto “puerta trampa” allí descrito y que provee una fuente adicional de irreversibilidad e incremento de la eficiencia.

En síntesis, es posible encontrar una figura esquemática de la estructura electrónica que permite explicar los resultados expuestos a lo largo del presente trabajo de tesis. La transferencia de carga fotoinducida, al menos en los sistemas estudiados, requiere de un colorante acoplado débilmente a un continuo o cuasicontinuo. Las energías relativas entre el HOMO y LUMO en relación al sustrato determinan la dirección de la transferencia de carga. La interacción débil es necesaria para que el sustrato actúe de forma efectiva como un sumidero.

6.2. Proyecciones

A partir de los experimentos publicados por Carlos A. Palma en el año 2016 sobre sensibilización de grafeno a partir de redes supramoleculares autoensambladas, se generó una nueva rama de investigación en este tipo de materiales fotoactivos con potencial aplicación en el campo de las celdas solares orgánicas. La principal novedad de los experimentos reside en el control molecular de la nanomorfología de la capa activa (algo incontrolable en las OSC tipo BHJ que se utilizan actualmente). Además, el sustrato (grafeno) donde se depositan las monocapas sensibilizantes

tiene propiedades conductoras, ahorrando pasos en la recolección de los portadores de carga, y es transparente, lo que permite pensar en arquitecturas tipo tandem apilando capas de distintos materiales para aumentar la eficiencia de las celdas. En este contexto, las simulaciones TD-DFTB de sistemas periódicos y la experiencia del grupo en simulaciones fotodinámicas presentan una oportunidad invaluable en la comprensión del funcionamiento de este nuevo tipo de arquitectura de OSC. Por un lado, el reciente desarrollo e implementación de sistemas periódicos en la dinámica electrónica en el código DFTB+ permite el estudio de este tipo de sistemas desde un enfoque híbrido, donde algunas direcciones son tratadas como periódicas y otras no. Este enfoque tiene la desventaja de requerir superceldas muy grandes para poder describir correctamente las propiedades del sistema, aumentando el costo computacional con N^3 . Por ello, para disminuir este costo y poder simular estos sistemas, será necesaria la implementación completa de los puntos k en el código, sumada al cambio de “*gauge*” de distancia a velocidad. Este último requisito es necesario para el adecuado tratamiento de la electrodinámica en sistemas infinitos. De esta manera, se podrán simular estos materiales con una descripción acertada de sus propiedades optoelectrónicas utilizando celdas unidad con condiciones periódicas de contorno en lugar de superceldas, bajando considerablemente los tiempos de cálculo considerablemente. Estos desarrollos y simulaciones están planteados a realizarse en un futuro en conjunto con el grupo de Bremen desarrollador del código DFTB+. Por otro lado, la arquitectura que plantean este nuevo tipo de celdas implican una ventaja para la simulación desde el punto de vista práctico. El hecho de que las moléculas sensibilizadoras estén en contacto directo con la plataforma conductora, implica que no se requiere de la difusión excitónica y subsiguientes etapas descripta en el capítulo 3 para la colección de los portadores de carga. Las moléculas están inyectando carga directamente en el ánodo. A nivel computacional, esto significa que se podrían calcular parámetros de generación de corriente fotoinducida comparables directamente con el experimento, ya que la generación de corriente solo dependería de una etapa.

Bibliografía

- [1] A. Nitzan. *Chemical Dynamics in Condensed Phases: Relaxation, Transfer, and Reactions in Condensed Molecular Systems*. Oxford University Press, 2006.
- [2] Candela Mansilla Wettstein and Cristián G. Sánchez. Characterization of ZnO as substrate for DSSC. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(34):21910–21916, 2018.
- [3] Dalma M Marquez and Cristián G. Sánchez. Quantum efficiency of the photo-

-
- induced electronic transfer in dye–TiO₂ complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(41):26280–26287, 2018.
- [4] Christian F. a. Negre, Valeria C. Fuertes, M. Belén Oviedo, Fabiana Y. Oliva, and Cristián G. Sánchez. Quantum Dynamics of Light-Induced Charge Injection in a Model Dye–Nanoparticle Complex. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(28):14748–14753, 2012.
- [5] María Belén Oviedo, Ximena Zarate, Christian F. A. Negre, Eduardo Schott, Ramiro Arratia-Pérez, and Cristián G. Sánchez. Quantum Dynamical Simulations as a Tool for Predicting Photoinjection Mechanisms in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3:2548–2555, 2012.
- [6] Matías Berdakin, Martín Taccone, Kranz J. Julian, Gustavo Pino, and Cristián G. Sánchez. Disentangling the Photophysics of DNA-Stabilized Silver Nanocluster Emitters. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(42):24409–24416, 2016.
- [7] Matías Berdakin, Martin I. Taccone, Gustavo A. Pino, and Cristián G. Sánchez. DNA-protected silver emitters: Charge dependent switching of fluorescence. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(8):5721–5726, 2017.

Apéndice A

Cálculos adicionales del capítulo 4

A.1. Sistema nanodiamante+PDI covalente

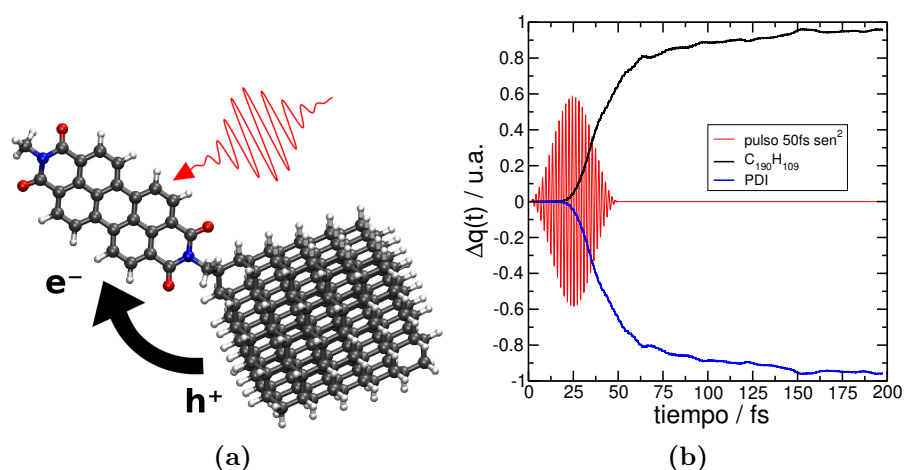


Figura A.1: (a) Sistema donador-aceptor ND+PDI covalente junto con esquema de la perturbación láser y la transferencia de carga. (b) Δq en función del tiempo para el donador (curva negra) y el aceptor (curva azul). La perturbación tipo pulso seno cuadrado en sintonía con la transición HOMO-LUMO del aceptor se encuentra representada en rojo.

A.2. Dependencia de la TC con la intensidad del campo y el ancho del pulso

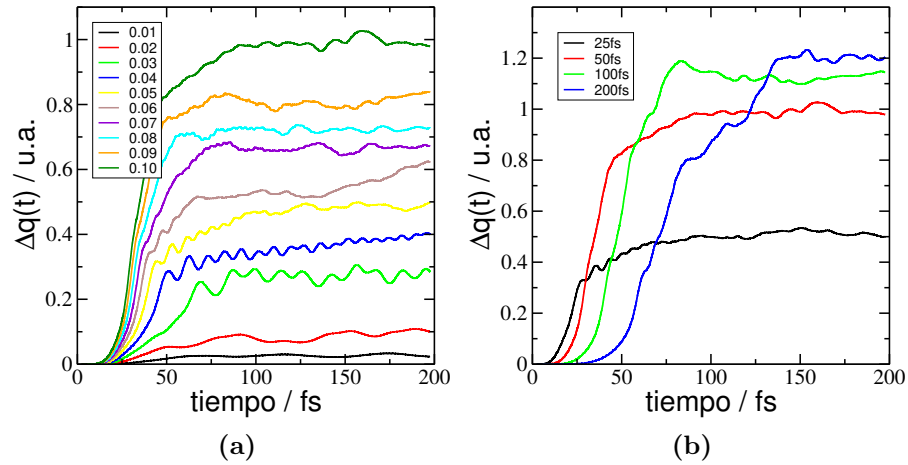


Figura A.2: (a) Δq del donador en función del tiempo para distintas intensidades de campo aplicadas (desde 0,01 a 0,10 $\text{eV}\text{\AA}^{-1}$). En todos los casos se mantiene el ancho del pulso fijo en 50 fs. (b) Δq en función del tiempo para el donador para distintos anchos de pulso. En todos los casos se mantiene constante la intensidad del campo aplicado en 0,10 $\text{eV}\text{\AA}^{-1}$

A.3. Dependencia de la TC con la distancia y el tamaño del ND

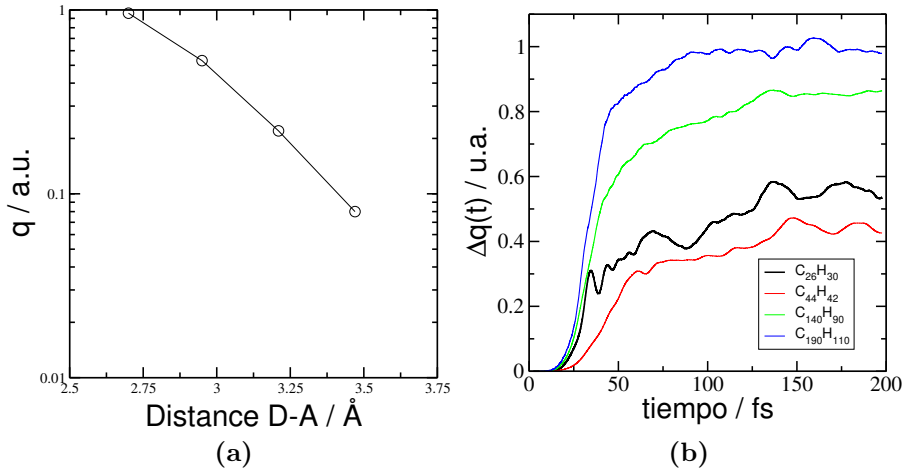


Figura A.3: (a)Carga final del donador en función de la distancia entre el donador (nanodiamante) y el aceptor (PDI). El eje de las ordenadas tiene escala logarítmica. En todos los casos, el ancho del pulso fue de 50 fs y la intensidad de campo $0,10 \text{ eV\AA}^{-1}$.(b) Δq en función del tiempo para el donador para nanodiamantes de distintos tamaños acoplados con PDI. En todos los casos se mantiene constante el ancho del pulso en 50 fs y la intensidad del campo aplicado en $0,10 \text{ eV\AA}^{-1}$

A.4. Simulaciones de Ehrenfest y dependencia con la intensidad del campo

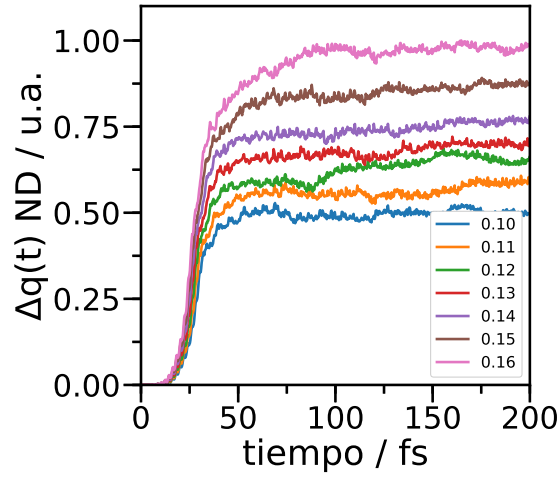


Figura A.4: Δq del donador en función del tiempo para distintos valores de intensidad de campo (en $\text{eV}\text{\AA}^{-1}$) para el sistema ND+PDI cuando los núcleos son móviles.