



SIMULACIONES COMPUTACIONALES DE PROPIEDADES FOTOFÍSICAS Y CATALÍTICAS EN ÓXIDOS NANOESTRUCTURADOS

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

Lic. Dalma Micaela Márquez
Director: Germán José Soldano

*Departamento de Química Teórica y Computacional
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Nacional de Córdoba
Córdoba, Mayo de 2022*

Córdoba, 11 de mayo de 2022

El presente trabajo fue realizado en el Departamento de Química Teórica y Computacional de la Facultad de Ciencias Químicas bajo la dirección del Dr. Germán José Soldano y se presentará a consideración de dicha Facultad para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas.

Director:

Prof. Dr. Germán José Soldano. Investigador adjunto CONICET, Departamento de Química Teórica y Computacional, Universidad Nacional de Córdoba.

Comisión de tesis:

Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Iglesias. Investigador Independiente CONICET, Departamento de Fisicoquímica, Universidad Nacional de Córdoba.

Prof. Dra. Gabriela Borosky. Investigadora Independiente CONICET, Departamento de Química Teórica y Computacional, Universidad Nacional de Córdoba.

Prof. Dr. Marcelo Puiatti. Investigador adjunto CONICET, Departamento de Química Orgánica, Universidad Nacional de Córdoba.

Evaluador externo:

Prof. Dr. Sebastián Fernández Alberti. Investigador Independiente CONICET, Departamento de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de Quilmes.

Agradecimientos

La tesis de doctorado que se presenta a continuación es el resultado de un arduo trabajo que lleva consigo un gran crecimiento profesional y personal. Quienes me conocen y quienes se desarrollan en el ámbito científico saben a que me refiero: estar horas y horas al frente de la computadora, quedarse hasta altas horas de la madrugada y muchas veces cancelar planes con el objetivo de analizar algún resultado. Sin embargo, me siento una persona muy afortunada y privilegiada por tener la oportunidad de estudiar y trabajar de lo que me gusta y apasiona. Esta investigación no es sólo un mérito propio, sino que es el producto de la colaboración de muchísimas personas que están o estuvieron a mi lado apoyándome en diversas áreas y es por eso que deseo dedicarles estas palabras.

En primer lugar quiero agradecer a mis directores Cristián y Germán por haber sido mis guías en este camino. Gracias al Cris por haber confiado en mí y en mis capacidades, brindarme su apoyo y su oreja muchas veces que lo he necesitado. Además de ser un científico con una gran inteligencia y a la que muchas veces cuesta seguir, es una persona con calidad humana. Al Ger por aceptar ser mi director y dedicar el tiempo necesario para entender mi tesis, a pesar de que no ser especialista en el tema. Gracias también por los aportes y los distintos puntos de vista, los cuales ayudaron al enriquecimiento de la tesis. También quiero agradecer a Luis Reinaudi por aceptar ser mi codirector y por su amparo en varias ocasiones.

Agradezco a los miembros de la comisión asesora Gabriela Borosky, Marcelo Puiatti y Rodrigo Iglesias, por las discusiones, cuestionamientos y contribuciones con enfoques experimentales. Gracias también al Dr. Sebastián Fernández Alberti por aceptar evaluar esta tesis.

Quiero agradecer a la Universidad Nacional de Córdoba, en donde tuve la posibilidad de cursar la Licenciatura en Química y el Doctorado en Ciencias Químicas, por brindar una educación de excelencia, pública y gratuita. Gracias también a la Facultad de Ciencias Químicas y al Departamento de Química Teórica y Computacional por darme un lugar en sus instalaciones y las herramientas necesarias para llevar a cabo mi doctorado.

En la FCQ no sólo estudié la carrera que me gusta, sino que también encontré muchos amigos con las mismas locuras y el mismo amor por la ciencia. Gracias

a las chicas: Andre, Wadu, Nani y Juani por ser mi apoyo incondicional, las que saben todo de mí y estuvieron en todos los momentos buenos y malos, las quiero muchísimo. Gracias a los lics: Agus, Javi, Nati y Lau, por todas las vivencias compartidas, cuando estudiábamos en grupo y nos dábamos fuerzas cuando ya no podíamos más. Gracias a los pibes: Koloh, Nachito y Rodri, por las charlas eternas y por los partidos de fútbol mixtos. Gracias también a Sab Butara, Roo, Moyi y Rober, por las risas y salidas de los primeros años de la carrera.

Agradezco al grupo de dinámica cuántica: Charly, Cande, Franco, Mati, Fede y Oscar. Gracias por hacerme sentir cómoda y parte del grupo desde el momento que ingresé y por todos los consejos y palabras que me brindaron. A Charly o gil.py por haber sido mi tercer director de tesis jaja y por la inmensa ayuda que me brindó y me brinda, tanto académica como personalmente, de forma desinteresada. A Cande por haberme escuchado y aconsejado muchas veces que estuve perdida. También aprovecho a decir que los extraño a todos y que a pesar de que cada uno se encuentre en distintos lugares o países, muero por una juntada.

Gracias también a toda la gente del DQTC, por los pollos Tomy y las charlas en la cocina. Particularmente quiero agradecer a les becaries: José, el verdadero Juan, Elu, Lesli, Tintín por ser excelentes compañeros y amigos y escuchar todos mis dramas por la tesis o vida personal. Gracias José por ayudarme con los script de bash jaja y por nuestras conversaciones de cualquier tema. Gracias Elu y Lesli, las pibas del DQTC, por las risas, las birras, el streaming de la Mona jaja, los debates y por estar siempre presente.

Gracias a mis amigos de la banda, los cuales comparten conmigo mi otra pasión que es la música. Gracias Mauri y Lauti por entender mi trabajo y esperarme cuando fuese necesario. Quiero agradecerles todos los momentos compartidos, los cuales son infinitos, los aprecio mucho chiquis.

Gracias a Mirco por haberse convertido en este último tiempo en una persona muy importante para mí, por ser quien estuvo ahí sosteniéndome cuando fue mi peor momento y por incentivarme a creer más en mí.

Gracias a mi psicóloga Analía por haberme acompañado en todo este proceso y también ayudarme muchísimo más allá de las sesiones.

Por último agradezco a mi familia, mi gran pilar y la fuerza impulsora en todos mis estudios. A mi mamá por todo, por enseñarme valores y a ser responsable, por venir a casa y hacerme de comer cuando no me alcanzaba el tiempo, por ser mi sostén, consejera y amiga, te amo ma. A mi abuela, mi modelo a seguir, por su inteligencia y sinceridad, por haberme cuidado como una segunda madre. A mi tía Chela, a la cual admiro mucho por su fuerza y carácter, por ser compinche conmigo y brindarme palabras de aliento. A mi primo Marquitos, mi amigo, mi confidente, compañero de salidas y quien me entiende como nadie. También quiero agradecer al Chelo que me acompaña desde muy chica, por las charlas filosóficas de los sábados,

por compartir los chistes de los Simpsons y también por su sinceridad que muchas veces me hizo ver las cosas desde otro lado. A Andrés por estar todas las veces que le he pedido y también sin que yo le pidiera, por sus chistes los cuales alegran los días. A mi tío y padrino Guillermo, persona que admiro muchísimo también, por las charlas de ciencia, por haberme ayudado en física e informática y también ayudarme cuando lo necesité. A mi tía Clau y a mi primo Is, por preocuparse por mí y brindarme palabras cálidas.

Infinitas gracias a todas las personas que lograron junto a mí escribir esta tesis. Espero que les interese y les guste tanto como a mí.

¡Los quiero mucho!

Índice general

Agradecimientos.	v
Lista de abreviaturas	XIX
RESUMEN	XXI
1. Introducción.	3
1.1. Objetivos.	7
1.1.1. Objetivo General.	7
1.1.2. Objetivos específicos.	7
1.2. Publicaciones	8
2. Marco teórico.	9
2.1. Dinámica molecular clásica.	9
2.2. DFT-DFTB.	10
2.3. TD-DFTB.	14
2.3.1. Perturbación tipo pulso.	15
2.3.2. Perturbación tipo láser continuo.	16
2.4. DFTB con condiciones periódicas de contorno.	16
2.5. Método de banda elástica.	18
3. Transferencia de carga en complejos colorante+semiconductor utilizando un modelo <i>tight binding</i>.	21
3.1. Modelo <i>tight binding</i>	22
3.1.1. Cálculo de la densidad de estados.	27
3.1.2. Cálculo del espectro de absorción.	27
3.1.3. Cálculo de la transferencia de carga.	28
3.2. Simulación de complejos colorante+ semiconductor utilizando el modelo propuesto.	29
3.2.1. Sistema sin acoplamiento.	29

3.2.2. Sistema con acoplamiento.	32
3.3. Conclusiones.	38
4. Eficiencia de la transferencia electrónica fotoinducida en comple- jos colorante-TiO₂.	41
4.1. Detalles computacionales.	44
4.2. Espectros de absorción óptica.	44
4.3. Transferencia de carga.	46
4.3.1. Eficiencia de la transferencia de carga.	49
4.3.2. Cálculos de respuesta lineal.	54
4.4. Conclusiones.	55
5. Transferencia de carga en complejos <i>nanowires</i> de ZnO wurtzita + catecol.	57
5.1. Detalles computacionales.	61
5.2. Estructura electrónica en equilibrio.	62
5.2.1. Energía de adsorción.	62
5.2.2. Estructura de bandas.	64
5.3. Estructura electrónica de no equilibrio.	74
5.3.1. Espectros de absorción.	74
5.3.2. Evolución temporal de las cargas de Mulliken y de las po- blaciones electrónicas.	77
5.4. Conclusiones.	86
6. Propiedades catalíticas de <i>nanowires</i> de ZnO wurtzita.	87
6.1. Detalles computacionales.	89
6.2. Complejos 1H ₂ O+ <i>nanowire</i> de ZnO wurtzita.	90
6.2.1. Análisis configuracional.	91
6.3. Complejos nH ₂ O+ <i>nanowire</i> de ZnO wurtzita.	94
6.3.1. Disociación de agua sobre <i>nanowires</i> de ZnO wurtzita.	97
6.3.2. Complejos nH ₂ O+ <i>nanowire</i> utilizando <i>nanowires</i> con dis- tintos diámetros.	100
6.4. Conclusiones.	102
7. Conclusiones Generales.	103
Bibliografía	109

Índice de tablas

4.1.	Energías de absorción (E_{ab}) para las excitaciones de más baja energía (en eV) para colorantes libres y sistemas colorante+NP, obtenidos por el método TD-DFTB (en vacío) y valores experimentales encontrados en literatura. El GAP óptico de la NP con 90 unidades de TiO_2 calculado con dftb+ es de 3,07 eV [1].	45
4.2.	Eficiencias de transferencia de carga para los máximos de absorción (γ_{ab}) y eficiencias de transferencia de carga máximas (γ_{max}). En cada caso se informan los portadores de carga generados en el SC cuando se ilumina con los máximos de absorción (P_{ab}) y con las energías que producen eficiencia máxima (P_{max}).	54
6.1.	Comparación de diámetro y altura del nw de los sistemas $1\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$ relajados en z utilizando las aproximaciones clásica, DFTB y DFT.	92
6.2.	Comparación de las distancias H_w-O_{nw} y $\text{Zn}_{nw}-\text{O}_w$ de los sistemas $1\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$ relajados con las aproximaciones clásica, DFTB y DFT.	93
6.3.	Energías de adsorción para C_C calculadas mediante las tres aproximaciones analizadas.	94
6.4.	Diferencias de energías de relajación entre el estado final (E_f , agua disociada) y el estado inicial (E_i , agua sin disociar): $\Delta E = E_f - E_i$, calculadas con el software QE con los funcionales PBE y PBEsol en el sistema $4\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$	100

Índice de figuras

1.1.	Clasificación de las celdas solares.	5
1.2.	(Izquierda) esquema de una celda de Grätzel y (derecha) representación esquemática de los principios de una celda fotovoltaica sensibilizada por colorantes indicando el nivel de energía de los electrones en las diferentes fases.	6
3.1.	Anillo de N átomos de H.	23
3.2.	Anillo distorsionado con <i>hopping</i> electrónicos β_1 y β_2	25
3.3.	(Izquierda) Esquema del anillo semiconductor acoplado a una diatómica. (Derecha) hamiltoniano para un sistema N=10.	26
3.4.	Sistema 1-e con $\gamma = 0$. (a) DOS, (b) espectro de absorción y (c) diferencia de población en la diatómica respecto a la población inicial (Δp_d) en función del tiempo aplicando un campo electromagnético con energía 0,6 u.a.	30
3.5.	Sistema 1-h con $\gamma = 0$. (a) DOS, (b) espectro de absorción y (c) diferencia de población en la diatómica respecto a la población inicial (Δp_d) en función del tiempo aplicando un campo electromagnético con energía 0,6 u.a.	32
3.6.	Sistema 2-e con $\gamma = 0,1$. (a) DOS, (b) espectro de absorción y (c) diferencia de población en la diatómica (Δp_d) y en el SC (Δp_s) respecto a la población inicial en función del tiempo aplicando un campo electromagnético con energía 0,36 u.a.	33
3.7.	Comparación de DOS y espectros de los sistemas diatómica+anillo sin acoplamiento (1-e) y con acoplamiento (2-e): (a) DOS del sistema 1-e ($\gamma = 0$), (b) DOS del sistema 2-e ($\gamma = 0,1$) y (c) espectros de absorción simulados de 1-e (azul) y 2-e (negro).	33
3.8.	Sistema 2-h con $\gamma = 0,1$. (a) DOS, (b) espectro de absorción y (c) diferencia de población en la diatómica (Δp_d) y en el SC (Δp_s) respecto a la población inicial en función del tiempo aplicando un campo electromagnético con energía 0,36 u.a.	34

3.9. Comparación de DOS y espectros de los sistemas diatómica+anillo sin acoplamiento (1-h) y con acoplamiento (2-h): (a) DOS del sistema 1-h ($\gamma = 0$), (b) DOS del sistema 2-h ($\gamma = 0,1$) y (c) espectros de absorción simulados de 1-h (azul) y 2-h (negro).	34
3.10. Gráficos de (a) espectro de absorción para distintos γ y Δp_d en función del tiempo aplicando un campo electromagnético con energía 0,36 u.a. a complejos con distintos acoplamientos: (b) $\gamma = 0,03$ y (c) $\gamma = 0,1$ utilizando $\epsilon = 0,45$ y $\mu = 0,3$ como parámetros fijos.	35
3.11. Δp en función del tiempo aplicando un campo electromagnético con energía 0,36 u.a. (izquierda) y 0,60 u.a. (derecha) al complejo con: (a) y (b) acoplamiento bajo ($\gamma = 0,03$) y (c) y (d) acoplamiento alto ($\gamma = 0,1$).	37
3.12. Gráficos de (a) espectro de absorción para distintos γ y Δp_d en función del tiempo aplicando un campo electromagnético con energía 0,36 u.a. a complejos con distintos acoplamientos: (b) $\gamma = 0,03$ y (d) $\gamma = 0,1$ utilizando $\epsilon = -0,45$ y $\mu = -0,3$ como parámetros fijos.	38
4.1. Sensibilización tipo n (izquierda) , sensibilización tipo p (derecha)	42
4.2. Compuestos estudiados: (a) ALZ, (b) CAT y (c) FSD101.	43
4.3. Estructura atómica del complejo FSD101-TiO ₂	44
4.4. Superposición de los espectros ópticos de colorantes aislados, NP aislada y complejos: (a) ALZ+NP, (b) CAT+NP y (c) FSD101+NP.	46
4.5. Evolución de la carga durante las simulaciones de inyección electrónica para iluminaciones a 2,44 eV para ALZ+NP (a) , a 3,00 eV para CAT+NP (b) y a 2,43 eV para FSD101+NP (c)	47
4.6. Representación esquemática que muestra el mecanismo de transferencia de carga en cada sistema colorante+NP al iluminar con un láser sintonizado con el máximo de excitación de la banda menos energética del espectro: (a) ALZ+NP, (b) CAT+NP, (c) FSD101+NP. A su vez se muestran las densidades de estados proyectada (pdos) de los respectivos colorantes y la NP.	48
4.7. Transferencia de carga para sistemas colorante+NP de ZnO utilizando: (a) Alizarina, (b) indolina D149, (c) 1,2-Naftalenodiol, (d) catecol, (e) cumarina C343. La curva roja representa la carga en la NP y la curva negra la carga en el colorante. Extraído de [2].	49

4.8.	Espectros de absorción para los sistemas colorante+TiO ₂ comparados con las pendientes de los promedios de las cargas dependientes del tiempo y la eficiencia del proceso de transferencia de carga entre el colorante y la NP (γ) para ALZ (a) , CAT (b) y FSD101 (c) en función de la energía (E). Los valores positivos en las pendientes y las eficiencias corresponden a transferencia de electrones desde el colorante a la NP, mientras que valores negativos indican transferencia de huecos.	50
4.9.	Evolución de la carga del CAT en el tiempo del sistema CAT+NP para una iluminación a 3,00 eV. En rojo se muestra la transferencia de carga promedio ($\Delta Q_p(t)$) y en verde el ajuste lineal de los datos.	51
4.10.	Espectro de respuesta lineal para el sistema FSD101+NP: logaritmo del coeficiente molar de extinción (ϵ) en función de la energía (E).	55
5.1.	Estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca, (b) blenda de zinc y (c) wurtzita. Los círculos rojos y azules representan a los iones de zinc y oxígeno, respectivamente.	58
5.2.	(a-f) Imágenes representativas de microscopía electrónica de barrido de diversas morfologías de nanoestructura de ZnO. Extraído de [3].	59
5.3.	Diferentes vías de inyección electrónica en sistemas colorante+SC desde la molécula al SC.	60
5.4.	Espectros de absorción óptica de CAT aislado obtenidos experimentalmente (naranja) y teóricamente con dftb+ (verde).	61
5.5.	Sistemas de estudio CAT+nw con diferentes cubrimientos. Con colores más intensos se muestra la celda unidad (C_1) y las superceldas (el resto de los complejos).	62
5.6.	Energía de adsorción para los seis sistemas estudiados en función de los distintos largos de superceldas de nw en relación a la celda unidad. Cada uno de los sistemas fue relajado con dftb+.	64
5.7.	Esquema de los orbitales atómicos en un cristal 1D con átomos separados por a_0 . Los vectores de traslación son $\mathbf{R} = 0, \pm a_0 \mathbf{i}, \pm 2a_0 \mathbf{i}, \pm 3a_0 \mathbf{i}, \dots$, donde \mathbf{i} es un vector unitario en la dirección x . Se muestra en el diagrama uno de los vectores vecinos más cercanos, $\tau = a_0 \mathbf{i}$ y las líneas de puntos verticales denotan los bordes de la celda unidad que contiene un solo átomo. La curva azul muestra un orbital atómico centrado en un átomo en $r = 0$, mientras que los gráficos con líneas discontinuas muestran orbitales centrados en $r + \tau$ y $r + 3\tau$. Aquí asumimos que la integral de superposición: $\int \phi^*(\mathbf{r}) H \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) d\mathbf{r}$, es sólo significativa cuando $ \mathbf{R} $ está cerca de $ \tau $	66

5.8.	(Izquierda) los niveles electrónicos no degenerados en un solo átomo. (Derecha) niveles de energía para los N átomos en un cristal, representados como una función de la integral de solapamiento o la inversa del espacio atómico. Extraído de [4].	68
5.9.	Estructura de bandas simuladas con dftb+ de los nw aislados. Se grafica la energía en función del vector de onda \mathbf{k}	69
5.10.	Plegado de bandas en polímeros unidimensionales. (a) Estructura de bandas de un polímero en el que hay dos átomos por celda unidad. Las bandas contienen dos ramas que se cruzan en $\mathbf{k} = \pi/2a$. (b) Estructura de banda de un polímero en el que hay un átomo por celda unidad. La ZB se duplica porque la celda unidad es la mitad que en (a) . (c) Producción de la estructura de la banda en (a) mediante el plegado de la estructura de la banda en (b) . (d) - (e) La ampliación de la celda unidad provoca la multiplicidad de bandas. Las bandas se doblan tres veces cuando la celda unidad se triplica, cuatro veces cuando se cuadruplica. Extraído de [5].	70
5.11.	Estructura de bandas simuladas con dftb+ de los complejos CAT+nw. Se grafica la energía en función del vector de onda \mathbf{k}	71
5.12.	Comparación de los gráficos de estructura de bandas de C_1 (izquierda) y nw_1 (derecha)	72
5.13.	Gráfico de energía del GAP en relación a la celda unidad para los nw aislados (rosa) y los complejos CAT+ZnO (azul).	72
5.14.	Esquema del valor absoluto de los orbitales moleculares para cada uno de los sistemas estudiados correspondientes al punto G de la bandas b_a (verde), b_b (rojo) y b_c (violeta) de la BV.	73
5.15.	Espectros de absorción simulados con dftb+ (izquierda) nw_x y CAT aislado (derecha) complejos C_x	75
5.16.	(a) DOS C_1 , pdos de CAT y nw_1 , (b) estructura de bandas para C_1 , (c) espectros de absorción de: C_1 , nw_1 y CAT, (d) DOS del nw_1 aislado y (e) estructura de bandas del nw_1 aislado.	76
5.17.	(a) Espectro de absorción para C_1 , CAT aislado y nw_1 aislado, (b) cargas en función del tiempo perturbando el sistema con un láser de 3,08 eV y (c) estructura de bandas de C_1 . Sobre las bandas se grafica ΔP que se genera al iluminar C_1 con el láser a tres tiempos distintos: en azul se representa la disminución de la población electrónica (ΔP^-) al iluminar y en rojo el aumento de la población electrónica al iluminar con el láser (ΔP^+).	78
5.18.	$F(t, w)$ en función de w , donde $F(t, w)$ actúa como una función delta de Dirac para cuatro tiempos donde $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$	82

5.19. Estructura de bandas (azul) y ΔP (naranja) cuando el estado final es parte de un continuo de estados de acuerdo a la Regla de Oro de Fermi para cuatro tiempos, donde $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$	83
5.20. (a) Espectro de absorción para C_1 , CAT aislado y nw_1 aislado, (b) cargas en función del tiempo perturbando el sistema con un láser de 3,38 eV y (c) estructura de bandas de C_1 . Sobre las bandas se grafica ΔP que se genera al iluminar C_1 con el láser a tres tiempos distintos: en azul se representa la disminución de la población electrónica al iluminar ($\Delta P-$) y en rojo el aumento de la población electrónica al iluminar con el láser ($\Delta P+$).	84
5.21. Gráficos de: (izquierda) estructura de bandas de C_1 y ΔP que se genera al iluminar el sistema con E_{laser} (energía del láser) de 3,50 eV, 3,70 eV, 3,83 eV y 3,97 eV a tres tiempos distintos: en azul $\Delta P-$ y en rojo $\Delta P+$ donde las flechas punteadas representan las nuevas transiciones y (derecha) cargas de Mulliken en función del tiempo correspondientes a cada una de las E_{laser} utilizadas.	85
6.1. Imagen de una DSSC acuosa: esquinina adsorbida sobre un <i>slab</i> de TiO_2 anatasa, rodeada por 90 moléculas de agua. En las imágenes del lado derecho, se muestran las configuraciones relevantes muestreadas durante el estudio TD-DFT: (a) configuración inicial bidentada con átomos de oxígeno etiquetados, (b) configuración monodentada y (c) colorante disociado. Las líneas punteadas en (b) representan enlaces de hidrógeno al grupo carboxílico. Extraído de [6].	88
6.2. Superceldas utilizadas para los cálculos. C_A y C_B son las configuraciones propuestas para la interacción del agua con la superficie del <i>nw</i> . Los colores rojo, gris y blanco representan los átomos de oxígeno, zinc e hidrógeno, respectivamente.	90
6.3. Gráfico de temperatura en función de los pasos de dinámica para la relajación de C_A y C_B en LAMMPS utilizando templado simulado.	91
6.4. Relajaciones de las configuraciones C_A y C_B utilizando primero las aproximaciones clásica y luego DFTB y DFT.	92
6.5. (Izquierda) configuraciones iniciales (C_A-C_B) y (derecha) configuración final en todos los casos (C_C).	93
6.6. Dinámica en LAMMPS a 300 K para el <i>nw</i> con el primer cilindro de solvatación de agua.	95
6.7. (a) Distribución radial de agua en presencia del <i>nw</i> de ZnO. Con líneas de colores se muestran las distancias que corresponden a la adsorción del agua en forma molecular. (b) Representación esquemática de una molécula de agua adsorbida a la superficie del <i>nw</i> de ZnO.	96

6.8. (a) y (b) Estados inicial y final, respectivamente, del sistema $2\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$ ZnO calculados utilizando PBE. (c) y (d) Estados inicial y final, respectivamente, del sistema $4\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$ ZnO calculados utilizando PBEsol.	98
6.9. Gráficos de energía en función de coordenada de reacción para las siete imágenes de los sistemas $2\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$ ZnO (a) y $4\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$ ZnO (b) calculadas con la técnica CI-NEB en QE utilizando los funcionales PBE y PBEsol, respectivamente.	99
6.10. Sistemas $n\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$ ZnO (con n moléculas de agua) luego de realizar simulaciones de DM con LAMMPS a 300 K. Los diámetros para cada nw son: (a) 10,48 Å para nw_{d1} (n=229), (b) 16,99 Å para nw_{d2} (n=323), (c) 23,36 Å para nw_{d3} (n=425), (d) 30,33 Å para nw_{d4} (n=534) y (e) 36,79 Å para nw_{d5} (n=648).	101
6.11. (a) Gráfico de C en función del tiempo para el sistema $n\text{H}_2\text{O}+\text{nw}_{d1}$ con n=229 y (b) gráfico de C_S (C por unidad de superficie) en función del tiempo (1 = toda la superficie del nw) para nw con distintos diámetros. Donde C es la proporción de disociación de agua.102	
7.1. (Izquierda) espectros de absorción para una molécula diatómica y el complejo diatómica+SC simulados mediante un modelo simple TB y (derecha) espectros de absorción para el CAT y el complejo CAT+NP simulados con dftb+.	105
7.2. Representación esquemática de <i>nanoforest</i> de nw de ZnO utilizado como fotoánodo en una DSSC. Extraído de [7].	106

Lista de abreviaturas

Abreviaturas

Abreviatura	Significado
BV	Banda de Valencia
BC	Banda de Conducción
CAT	Molécula catecol
CI-NEB	<i>Climbing Nudget Elastic Band</i> (Método de las imágenes ascendentes) ¹
C-L	Excitación desde la Banda de Conducción al LUMO
C-S	Banda de transferencia de carga colorante-semiconductor
CLOA	Combinación Lineal de Orbitales Atómicos
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoría del funcional de la densidad)
dftb+	Implementación del método SCC-DFTB ²
DM	Dinámica Molecular
DOS	<i>Density of States</i> (Densidad de estados)
DSSC	<i>Dye Sensitized Solar Cell</i> (Celdas solares sensibilizadas por colorantes)
E_{ab}	Energía de absorción
E_{ad}	Energía de adsorción
ef	Estado fundamental
EQE	Eficiencia cuántica externa
E_{CAT}	Energía total de la molécula catecol
$E_{(H_2O+CAT)}$	Energía total del complejo 1H ₂ O- <i>nanowire</i>
E_{nw}	Energía total del <i>nanowire</i>
$E_{(CAT+nw)}$	Energía total del complejo catecol+ <i>nanowire</i> de ZnO wurtzita
GAP	<i>Bandgap</i> (Banda prohibida)
H-L	Excitación HOMO-LUMO

¹G Henkelman *et al.* J. Chem. Phys., 113(22):9901–9904, 2000

²B Aradi, B Hourahine, and T. Frauenheim. JPCA, 111(26):5678–5684, 2007

HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular ocupado de mayor energía)
LAMMPS	<i>Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator</i> ³
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular desocupado de menor energía)
NP	Nanopartícula
nw	<i>Nanowires</i> (nanocables)
OM	Orbitales Moleculares
PBC	<i>Periodic boundary conditions</i> (Condiciones de contorno periódicas)
pdos	<i>Projected Density of States</i> (Densidad de estados proyectada)
RT-TD-DFTB	<i>Real-Time Time-Dependent Density Functional Tight-Binding</i> (<i>Tight-binding</i> basado en TD-DFT en tiempo real)
QE	Quantum Espresso ⁴
SC	Semiconductor
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)
TB	<i>Tight-binding</i>
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)
TLS	<i>Two Level System</i>
T-LC	Transferencia electrónica desde el orbital LUMO del colorante hacia la banda de conducción del semiconductor
T-VH	Transferencia electrónica desde la banda de valencia del semiconductor hacia el orbital HOMO del colorante
V _O	Vacancias de oxígeno
V-L	Excitación desde la Banda de Valencia al LUMO
Zn _i	Átomos de zinc intersticiales
ZB	Zona de Brillouin

³S Plimpton. *J. Comput. Phys.*, 117(1):1–19, 1995

⁴P Giannozzi *et al.* *J. Condens. Matter Phys.*, 21(39), 2009

Resumen

El siglo pasado fue testigo de una increíble cantidad de avances tecnológicos que han cambiado considerablemente nuestro estilo de vida. El uso extensivo y la creciente dependencia de equipos eléctricos y electrónicos han aumentado los requisitos de energía a escala mundial. Con la disminución de las reservas de combustibles fósiles, existe una necesidad urgente de encontrar recursos energéticos alternativos para satisfacer la creciente demanda. Estos recursos energéticos deben ser eficientes, rentables y ecológicos. En este contexto, el aprovechamiento de la energía solar, se convierte en una propuesta muy atractiva. La luz solar que llega a la superficie de la Tierra todos los días supera con creces la demanda anual. Un conjunto de celdas solares de eficiencia moderada (con una eficiencia del 8% al 10%) que cubra un área limitada de la superficie terrestre podría proporcionar una enorme cantidad de energía eléctrica y, por lo tanto, ayudaría a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

El interés en la investigación y el desarrollo de celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC) se extiende actualmente a numerosos laboratorios académicos e industriales. Miles de investigaciones sobre el desempeño se publican en la literatura científica, y además el número de patentes que se registran en esta área crece exponencialmente con los años. Las DSSC son una tecnología contemporánea e importante que evoluciona rápidamente. Las mismas resultan de la unión de conceptos utilizados en celdas solares fotovoltaicas, nanociencia, nanotecnología y reacciones de transferencia de electrones inducidas por luz y además casi todos los componentes son “sintonizables”, lo cual ha abierto grandes oportunidades para químicos y científicos de materiales.

La tesis que se presenta a continuación se divide en dos partes. En la primera parte se realizaron simulaciones computacionales de semiconductores nanoestructurados como TiO_2 y ZnO sensibilizados con colorantes. Estos óxidos se utilizan comúnmente como fotoelectrodos en las DSSC debido, entre otras ventajas, al amplio GAP (banda prohibida, en inglés *bandgap*) y las diversas morfologías que presentan. Particularmente aquí se estudiaron nanopartículas de TiO_2 y *nanowires* (nw) de ZnO . Varios colorantes con dobles enlaces conjugados en sus estructuras y con distintos mecanismos de transferencia de carga se emplearon como

sensibilizadores. En esta parte se analizaron principalmente las propiedades optoelectrónicas de los sistemas en cuestión, es decir, el estudio de la interacción de la luz con la materia. Para llevar a cabo esta investigación se utilizó la técnica TD-DFTB (implementada en el software dftb+), aprovechando no solo la experiencia en dinámica cuántica electrónica del grupo de investigación sino también la posibilidad que brinda este método de utilizar sistemas de muchos átomos a bajo costo computacional. Es importante destacar que uno de los primeros sistemas utilizados para realizar simulaciones de dinámica electrónica con la implementación de condiciones periódicas de contorno en el paquete dftb+ fueron los complejos colorante-*nanowires* de ZnO. También se presentó un modelo simple basado en el *tight binding* con el objetivo de comprender los parámetros clave que caracterizan una buena transferencia de carga entre sensibilizadores y un semiconductor no periódico como una nanopartícula.

La segunda parte se enfoca en otro tipo de herramientas computacionales como son los métodos DFT y la dinámica molecular para simular y analizar propiedades estructurales, termodinámicas, cinéticas y catalíticas de *nanowires* de ZnO en presencia de agua. En esta parte, es posible agregar realismo a los sistemas analizados. El empleo de la dinámica molecular permite analizar el efecto de la temperatura como así también las interacciones del *nanowire* con moléculas de agua, las cuales muchas veces están presentes a la hora de realizar un experimento.

Capítulo 1

Introducción.

En 2010 se estimó que el consumo global de energía, para satisfacer las necesidades de 7 mil millones de personas, era de aproximadamente 13 TW, y se pronosticó que aumentaría a 23 TW para el 2050 [8]. La demanda energética se suple actualmente (en su gran mayoría) mediante combustibles fósiles, a pesar de los problemas ambientales, sociales, políticos y económicos que se han asociado a la actividad de extracción y refinamiento de petróleo, carbón y gas natural. En este contexto, es esencial el desarrollo de fuentes de energía renovables económicamente viables. La energía solar es un buen candidato dentro de las energías renovables debido a que la radiación que llega a la Tierra proveniente del sol tiene magnitudes estimadas alrededor de 120.000 TW [8] y 170.000 TW [9]. Además es el flujo de entrada para todos los procesos naturales y renovables de conversión de energía del planeta, tanto biológicos como no biológicos [9]. Es importante destacar también que la energía solar es limpia, segura, barata y una fuente de energía confiable sin el descargo de gases de efecto invernadero. Por estas razones, la búsqueda de tecnologías que permitan aprovechar eficientemente esta fuente de energía es un paradigma de la investigación científica a nivel global.

Las celdas solares son los dispositivos encargados de convertir la radiación solar en energía eléctrica y se clasifican principalmente en tres clases: primera, segunda y tercera generación (ver cuadro de la figura 1.1). Las celdas solares de **primera generación** o también llamadas celdas convencionales o tradicionales son la tecnología fotovoltaica más antigua y predominante comercialmente. Se componen de materiales de la más alta pureza con los menores defectos estructurales (como el silicio monocristalino y policristalino). Las mayores eficiencias de conversión de energía obtenidas se encuentran en estas celdas, alcanzando un 27,6% [10]. Sin embargo, debido a la importante entrada de energía que requiere la fabricación de silicio monocristalino, el costo por W también es el más alto [11, 8].

Como alternativa a las celdas solares de silicio, se encuentran las celdas solares de película fina o de **segunda generación**, fabricadas a partir de heterouniones

de dos semiconductores diferentes. En las mismas se depositan una o más capas delgadas de semiconductores sobre un sustrato como vidrio, plástico o metal. Esta tecnología siempre ha sido más barata que las celdas solares de silicio convencionales ya que requiere menos espesor de película aunque es menos eficiente. Si bien han mejorado significativamente en la actualidad, presentan diversas desventajas, entre ellas: el complejo proceso de deposición, la dificultad para controlar la estequiometría y la presencia de defectos estructurales [12].

Se han realizado varios cálculos teóricos sobre la máxima conversión de potencia obtenible mediante radiación solar. El cálculo más popular es el de Shockley-Queisser [13]. Al considerar las celdas solares fotovoltaicas como un dispositivo con un umbral en el cuál un fotón produce un electrón, estos autores estiman el 31 % como máximo bajo iluminación solar y el 40,8 % bajo máxima luz solar concentrada. Durante la última década se han sugerido varios enfoques para reducir las pérdidas de energía y aumentar la conversión general. Los sistemas fotovoltaicos que potencialmente pueden proporcionar una eficiencia de conversión de energía por encima del límite de Shockley-Queisser están etiquetados como fotovoltaicos de **tercera generación** [8]. Las celdas solares de tercera generación se encuentran en período de investigación y tienen un costo de fabricación menor con respecto a las dos anteriores. Dentro de este grupo se encuentran las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC), celdas solares orgánicas (OSC), celdas solares de perovskita (PSC) y celdas solares de punto cuántico (QDSC). Estos dispositivos tienen un principio de funcionamiento común y se diferencian principalmente en la capa de captación de luz: los colorantes actúan como la capa fotoactiva en las DSSC mientras que los polímeros orgánicos conductores/moléculas orgánicas en las OSC, los compuestos con estructura de perovskita (ABX_3) en las PSC y los puntos cuánticos inorgánicos/orgánicos en las QDSC.

El examen de los mecanismos de pérdida de energía en celdas solares de unión simple, como las nombradas anteriormente, conduce a la identificación de dos efectos: la no absorción de los fotones solares con energía por debajo del GAP del material y las pérdidas por termalización de los portadores. Se han propuesto varios enfoques para superar dichos inconvenientes, entre ellos la producción de celdas solares de unión múltiple (tipo *tándem*). En una celda *tándem* se conectan dos o más celdas solares fabricadas con materiales de distinto GAP. La idea central es que cada celda absorba una parte diferente del espectro solar para lograr un mejor aprovechamiento de la energía incidente. Se han desarrollado varias celdas de unión múltiple: celdas III-V las cuales se utilizan en aplicaciones espaciales, celdas basadas en silicio, celdas orgánicas y más recientemente celdas basadas en perovskita [14]. En el año 2020 las celdas *tándem* alcanzaron eficiencias del 47.1 % [10].

Dentro de la clasificación de celdas solares de tercera generación y de unión

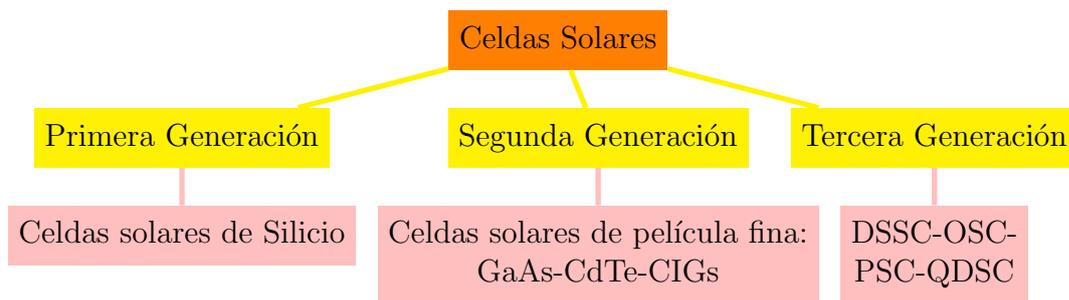


Figura 1.1: Clasificación de las celdas solares.

simple, las DSSC reciben atención por parte de los investigadores debido a propiedades novedosas como el funcionamiento con poca luz y ángulos más amplios, amigables ecológicamente, baja toxicidad y costo de producción, técnicas de fabricación simples, etc. La primera DSSC fue presentada en 1991 por O'Regan y Grätzel (celda de Grätzel) como un dispositivo compuesto por una película ópticamente transparente de partículas de TiO_2 de unos pocos nanómetros de tamaño recubierta con una monocapa de colorante para sensibilizar y recolectar luz [15]. Los diseños iniciales de estas celdas empleaban colorantes basados en complejos de rutenio, pero hoy en día existen muchos tipos de colorantes que proveen eficiencias superiores [16]. Desde el punto de vista de las posibilidades de diseño, el variar las características de los colorantes que efectúan la captura de fotones permite una gran flexibilidad en forma, color y transparencia, dando lugar a nuevas oportunidades comerciales, con la perspectiva de una inversión y fabricación a bajo costo. Esta flexibilidad significa también una mayor complejidad dado el vasto horizonte de compuestos utilizables que debe ser explorado y mapeado cuidadosamente para encontrar compuestos que brinden la mayor eficiencia posible en distintas circunstancias de iluminación, temperatura de operación, electrolito, etc.

Una DSSC está compuesta por (ver figura 1.2 a la izquierda): (a) sustrato de vidrio transparente con un óxido conductor, eventualmente óxido de estaño dopado con fluoruros (FTO), (b) fotoánodo, es decir, un electrodo semiconductor de óxido metálico sensibilizado por un colorante, (c) sustrato de vidrio con el contraelectrodo, normalmente de platino o plata que funciona como un catalizador y (d) solución de electrolito ubicada entre los dos electrodos.

El funcionamiento de una DSSC convencional se muestra en la figura 1.2, a la derecha: la irradiación solar promueve la fotoexcitación del colorante y la posterior inyección de electrones desde el LUMO (de sus siglas en inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) del colorante a la banda de conducción (BC) del semiconductor (SC). Al mismo tiempo, el electrolito mediante una reacción redox regenera el estado fundamental del colorante, que a su vez es regenerado por el contraelectrodo. El cierre del circuito genera una corriente cuyo voltaje máximo corresponde a la

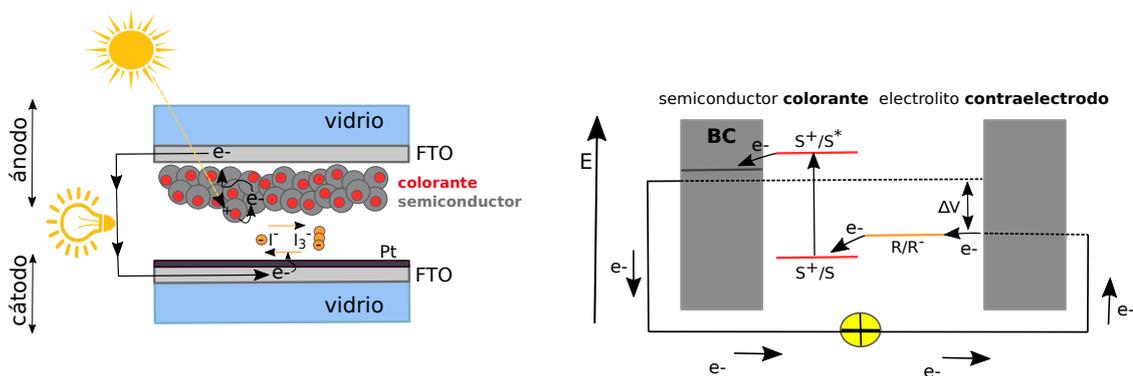


Figura 1.2: (Izquierda) esquema de una celda de Grätzel y (derecha) representación esquemática de los principios de una celda fotovoltaica sensibilizada por colorantes indicando el nivel de energía de los electrones en las diferentes fases.

diferencia entre el nivel de fermi del SC y el potencial redox del electrolito.

Existen procesos competitivos que disminuyen la fotocorriente y el voltaje máximos generados en la celda:

- Desactivación del estado excitado del colorante al estado fundamental.
- Recombinación de carga del electrón inyectado con la especie oxidada del colorante.
- Recombinación de carga del electrón inyectado con el electrolito.

Los niveles de energía de cada componente así como los tiempos de vida de cada una de las reacciones que se producen, son fundamentales para el diseño de nuevos colorantes que actúen como sensibilizadores.

En esta tesis se estudiaron los procesos que ocurren en la interfase semiconductor/colorante/electrolito de una DSSC cuando la luz es captada, utilizando simulaciones computacionales como herramienta. Los capítulos 3, 4 y 5, se enfocan en el fotoelectrodo, es decir, en las interacciones entre el SC y el colorante, mientras que el capítulo 6, en las interacciones del SC con un solvente acuoso, ya que a pesar de que el agua sea un componente que está siempre presente en forma de traza y por ende en muchos casos se la considere un contaminante, científicos han considerado la posibilidad de fabricar DSSC con electrolitos a base de agua [17].

En el marco de las DSSC es fundamental que los métodos computacionales utilizados sean capaces de predecir el comportamiento de sistemas cuando se encuentran en presencia de campos externos dependientes del tiempo (sistemas fuera

del equilibrio). La teoría del funcional de la densidad electrónica dependiente del tiempo y otros métodos basados en funciones de onda han demostrado ser una herramienta muy poderosa para estos cálculos, sin embargo, son computacionalmente costosos, pudiendo aplicarse sólo a moléculas relativamente pequeñas. El método *tight-binding* derivado de la teoría del funcional de la densidad electrónica, es el que se utiliza en esta tesis para realizar estos cálculos, y la principal ventaja es su bajo costo computacional, lo cual otorga la posibilidad de describir sistemas compuestos por miles de átomos. Es un método alternativo para estudiar la dinámica cuántica en tiempo real basado en la propagación de la matriz densidad reducida de un electrón.

1.1. Objetivos.

1.1.1. Objetivo General.

El objetivo general del presente proyecto es comprender las propiedades ópticas (dentro y fuera del régimen de respuesta lineal) y catalíticas de óxidos nanoestructurados.

1.1.2. Objetivos específicos.

- Desarrollar un modelo analítico de *tight binding* simple que permita describir la dinámica electrónica de complejos colorante+nanopartícula bajo irradiación láser. Determinar los mecanismos de inyección electrónica a través de los parámetros fundamentales del modelo desarrollado y validar comparando los resultados obtenidos con simulaciones de dinámica cuántica.
- Modelar las propiedades ópticas de nanopartículas de TiO_2 sensibilizadas con colorantes al iluminar con radiación de banda ancha. Investigar eficiencias de transferencia de carga para energías que no se corresponden con el máximo de absorción del espectro.
- Considerar sistemas más cercanos a la realidad utilizando distintos cubrimientos de colorante sobre *nanowires* de ZnO y evaluar cómo influye en la estructura electrónica y en las propiedades ópticas.
- Estudiar el efecto de *nanowires* de ZnO en las propiedades fisicoquímicas del agua. ¿Qué alcance tiene la estructuración del agua? Si ocurren reacciones en la superficie del alambre ¿cuál es el mecanismo de las mismas? Modelar estos procesos con un enfoque clásico mediante un campo de fuerza reactivo.

- Validar los resultados más relevantes de las simulaciones con cálculos en dos niveles de teoría cuántica. Estudiar los mecanismos de las posibles reacciones entre el agua y el alambre mediante cálculos de energía de activación empleando la técnica de la banda elástica.

1.2. Publicaciones

- Márquez, D. M. & Sánchez, C. G. (2018). Quantum efficiency of the photo-induced electronic transfer in dye-TiO₂ complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, 26280-26287.

Capítulo 2

Marco teórico.

Las simulaciones computacionales han contribuído notablemente con el campo de la investigación experimental, tanto para la interpretación de resultados obtenidos y la planificación de futuros trabajos como para deducir información que no es asequible experimentalmente. Hoy en día, estas herramientas juegan un rol importante en la investigación y estudio de nanoestructuras, debido a que permiten modelar y simular comportamientos a diferentes niveles de teoría. Para estudiar los sistemas presentados en esta tesis se combinaron técnicas que utilizan conceptos de la física clásica como así también de la física cuántica. Mientras que la primera permitió, entre otras, construir estructuras teniendo en cuenta el desorden térmico y así obtener configuraciones consistentes con observaciones experimentales; la segunda permitió determinar las estructuras electrónicas y propiedades ópticas de los sistemas estudiados. En este capítulo se explica brevemente los métodos computacionales que se utilizaron a lo largo de la tesis.

2.1. Dinámica molecular clásica.

La dinámica molecular es una técnica computacional que consiste en observar la evolución temporal de un sistema, permitiendo su estudio estructural, dinámico y energético, obteniendo de esta manera, propiedades termodinámicas. Al igual que en un experimento real, se cuenta con un sistema sobre el cual se determinan propiedades a lo largo del tiempo. Con esta metodología se generan trayectorias, es decir, recopilaciones de los estados que va adquiriendo el sistema a medida que avanza la simulación y que contienen información de las posiciones y los momentos de cada una de las partículas. En el caso de la dinámica molecular clásica, la evolución temporal se obtiene mediante la resolución de las ecuaciones diferenciales clásicas de movimiento de Newton con algún algoritmo de integración y con especificaciones de un potencial de interacción interatómico de condiciones iniciales

y de frontera adecuadas. De esta manera, las posiciones y velocidades están conectadas en el tiempo convirtiendo a la dinámica molecular clásica en una técnica determinista [18].

LAMMPS [19] o sus siglas en inglés (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) es un software que utiliza la dinámica molecular clásica para modelar materiales. Es ampliamente utilizado en sistemas nanoscópicos de hasta cientos de miles de átomos. Además incluye modelos de interacción de corto y largo alcance y utiliza listas de vecinos para realizar un seguimiento de las partículas cercanas, las cuales están optimizadas para sistemas con partículas que son repulsivas a distancias cortas. Las dinámicas y minimizaciones de energía de los sistemas estudiados se realizaron utilizando este software, seleccionando un potencial apropiado para realizar los cálculos.

2.2. DFT-DFTB.

La estructura electrónica de un material define las propiedades del mismo y por ende las posibles aplicaciones prácticas. Existen varios métodos que describen la estructura electrónica utilizando distintas aproximaciones [20, 21]. Cuando el número de átomos y electrones es muy pequeño, podemos utilizar un método exacto como la interacción de configuraciones para calcular la verdadera función de onda de muchos electrones. Sin embargo, más allá de los diez electrones se llega a la pared exponencial y los cálculos se vuelven imposibles de resolver. Para sistemas más grandes que contienen hasta unos pocos cientos o algunos miles de átomos, podemos usar técnicas como la teoría del funcional de la densidad (DFT) para encontrar la energía del estado fundamental del sistema que interactúa, sin calcular explícitamente la función de onda de muchos electrones. La DFT es una teoría que nace de los teoremas de Hohenberg-Kohn [22], los cuales enuncian que conociendo la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ se puede calcular la energía $E[n(\mathbf{r})]$ como un funcional de la densidad conociendo únicamente el potencial externo V_{ext} y que la densidad electrónica que minimiza la energía, es la que se calcula a partir de la función de onda del estado fundamental. Estos teoremas permitieron a Walter Kohn y Lu Sham [23] obtener la energía como un funcional de la densidad de un sistema ficticio de electrones no interactuantes. Como esta densidad es igual a la densidad del sistema de electrones interactuantes, se puede obtener la energía total del sistema sin resolver la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos. En consecuencia, la energía de Kohn-Sham puede expresarse como:

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

donde:

- f_a es la ocupación de un estado de una sola partícula.
- $n(\mathbf{r})$ es la densidad de un sistema de electrones no interactuantes:

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

En la ecuación 2.1, el término entre paréntesis del primer renglón contiene la energía cinética y el potencial debido a interacciones externas, es decir, interacciones electrón-núcleo. El segundo término de la suma representa el potencial electrostático clásico para una dada $n(\mathbf{r})$ o también llamado potencial de Hartree. El tercer término ($E_{xc}[n(\mathbf{r})]$) es la energía de correlación e intercambio y por último E_{AA} es la energía de interacción entre núcleos.

La DFT es un método de estructura electrónica, habitual para modelar sistemas grandes químicamente complejos con buena precisión [24]. Para sistemas más grandes aún y escalas de tiempo, los modelos de campo de fuerza (mecánica clásica) son los más accesibles para el modelado químico y de materiales. También se encuentran los métodos semi-empíricos (mecánica cuántica), derivados de aproximaciones a técnicas basadas en Hartree-Fock o DFT. En particular, el *tight binding* (TB) basado en el funcional de la densidad (DFTB) ofrece una metodología DFT de complejidad reducida, que deriva de simplificar las ecuaciones de Kohn-Sham en DFT a una forma TB [25, 26].

El método DFTB expresa la densidad del estado fundamental $n(\mathbf{r})$ mediante la suma de dos términos. En primer lugar, suponemos que la densidad es igual a la suma de las densidades de los átomos neutros, es decir $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$, y por ende no existe transferencia de carga. En el modelo TB, podemos suponer que si bien n_0 no minimiza el funcional de DFT, la fluctuación de la densidad necesaria para minimizarlo es pequeña, entonces $n_{min} = n_0 + \delta n$.

Expandiendo $E[n(\mathbf{r})]$ (ver ecuación 2.1) alrededor de la densidad de referencia n_0 hasta segundo orden en las fluctuaciones de la densidad δn , la energía queda expresada como [27]:

$$\begin{aligned}
 E[\delta\mathbf{n}] \approx & \sum_a f_a \left\langle \psi_a \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + V_H[n_0(\mathbf{r})] + V_{xc}[n_0(\mathbf{r})] \right| \psi_a \right\rangle \\
 & + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta\mathbf{n}\delta\mathbf{n}'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta\mathbf{n}\delta\mathbf{n}' d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\
 & - \frac{1}{2} \int V_H[n_0(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[n_0(\mathbf{r})] + E_{AA} - \int V_{xc}[n_0(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Se pueden identificar tres partes en la ecuación 2.2 que se corresponden con los tres renglones observados:

- El término del primer renglón contiene los elementos de matriz del “hamiltoniano no autoconsistente” $\langle \psi_a | H^0 | \psi_a \rangle$ donde $H^0 = H[n_0(\mathbf{r})]$. Al término completo se lo denomina energía de banda $E_{banda} = \sum_a f_a \langle \psi_a | H^0 | \psi_a \rangle$.
- El segundo término en la ecuación representa la contribución coulóbica de la fluctuación de la densidad a la energía o E_{coul} .
- La suma de los cuatro últimos términos que se encuentran en el último renglón se conoce como energía repulsiva E_{rep} debido al término de repulsión nuclear E_{AA} .

El método DFTB expresa la ecuación 2.2 utilizando una base local mínima de orbitales pseudoatómicos ϕ_u , es decir, sólo una función radial por cada estado del momento angular, como aproximación para expandir la función de onda:

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu}^a \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \tag{2.3}$$

Aquí sólo se consideran los electrones de valencia, de manera tal de agilizar el cálculo computacional, mientras que las contribuciones de los electrones del *core*, están contenidas en el potencial repulsivo (V_{rep}). De esta manera, la expresión final de la energía a partir de la ecuación 2.2 es:

$$E = \sum_a f_a \sum_{\mu\nu} c_{\mu}^{a*} c_{\nu}^a H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_{IJ} \gamma_{IJ}(R_{IJ}) \Delta q_I \Delta q_J + \sum_{I<J} V_{rep}^{IJ}(R_{IJ}) \tag{2.4}$$

En el primer término de la ecuación 2.4, $H_{\mu\nu}^0$ representa los elementos de matriz del H^0 , es decir: $H_{\mu\nu}^0 = \langle \phi_{\mu} | H^0 | \phi_{\nu} \rangle$. En el segundo término se reescribe E_{rep} de la ecuación 2.2 expresando R_{IJ} como las posiciones de los núcleos de los átomos

I y J , $\Delta q_I = q_I - q_I^0$ y q_I^0 como 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.

Los tres términos de la ecuación 2.4 son la expresión final para cada una de las partes explicadas en la ecuación 2.2. Para encontrar el mínimo de la expresión 2.4 se utiliza el cálculo variacional:

$$\delta \left(E - \sum_a \varepsilon_a \langle \psi_a | \psi_a \rangle \right) \quad (2.5)$$

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

$$\sum_v c_v^a (H_{\mu\nu} - \varepsilon_a S_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.6)$$

donde $H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + h_{\mu\nu}^1 S_{\mu\nu}$, $S_{\mu\nu} = \langle \psi |_{\mu} \psi_{\nu} \rangle$ es el solapamiento de los orbitales μ y ν , y $h_{\mu\nu}^1 = \frac{1}{2} (\epsilon_I + \epsilon_J)$ con $\mu \in I$ y $\nu \in J$. Además $\epsilon_I = \sum_K \gamma_{IK} \Delta q_K$. Es importante aclarar que las letras en mayúscula son índices atómicos.

Para minimizar la energía comenzamos con una Δq_I de prueba para obtener $h_{\mu\nu}^1$, con el cual se calculan los elementos de matriz $H_{\mu\nu}$, y por último se resuelve la expresión de la ecuación 2.6. A partir de esta última, se obtienen nuevos coeficientes c_{μ}^a , con los que se vuelven a calcular nuevos Δq_I , iterando n veces hasta lograr la autoconsistencia. El número de iteraciones requeridas para la convergencia usualmente es marcadamente menor que las necesarias en DFT [28]. Las aproximaciones que representa el método DFTB reducen considerablemente el costo computacional, lo que permite trabajar con sistemas de miles de átomos [26, 29] 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 esta técnica.

Los programas Quantum Espresso [30] y dftb+ [31] fueron utilizados en esta tesis para realizar los cálculos relacionados a la estructura electrónica de los sistemas estudiados. El primero es una implementación de la DFT y el segundo del método DFTB autoconsistente en las cargas (SCC-DFTB). Los cálculos del estado fundamental realizados con dftb+ 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.

2.3. TD-DFTB.

Para el cálculo de las propiedades ópticas de los sistemas analizados se utilizó la técnica TD-DFTB (*time-dependent* DFTB), la cual incluye la dependencia temporal en el desarrollo del método DFTB descrito anteriormente. La misma se basa en la propagación en tiempo real, de la matriz densidad reducida de un electrón partiendo del estado fundamental cuando se aplica una perturbación externa. La matriz densidad es un objeto que tiene toda la información del sistema. El operador matriz densidad reducida monoeléctronica (MDR) se define como:

$$\hat{\rho} = \sum_i f_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (2.7)$$

con $\sum_i f_i = N$, siendo N el número de electrones. El valor de expectación de la propiedad A en un sistema multielectronico de electrones independientes se expresa como $\langle \bar{A} \rangle = \sum_i f_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle$, donde la suma sobre i significa que se aplica 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 $\hat{\rho} \hat{A}$:

$$\langle \bar{A} \rangle = \text{Tr}[\hat{\rho} \hat{A}] = \sum_k (\hat{\rho} \hat{A})_{kk} \quad (2.8)$$

La matriz densidad permite obtener el valor de expectación de una propiedad A a partir de la traza del producto $\hat{\rho} \hat{A}$. Si bien este cálculo es independiente de la base que se utilice, es necesario que $\hat{\rho}$ y \hat{A} estén en la misma base. Por otro lado, la representación de $\hat{\rho}$ simplifica ciertas expresiones, haciendo que los cálculos computacionales sean más eficientes y rápidos.

Derivando $\hat{\rho}(t)$ en función del tiempo, se obtiene la ecuación de movimiento de Liouville-von Neumann para el operador de la MDR en una base de orbitales atómicos no ortogonales:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = -\frac{i}{\hbar} \left(S^{-1} \hat{H}[\hat{\rho}, t] \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}[\hat{\rho}, t] S^{-1} \right) \quad (2.9)$$

donde S es la matriz de solapamiento y H el hamiltoniano del sistema. Esta ecuación diferencial permite la evolución de la MDR y se integra de manera numérica utilizando el algoritmo de *leapfrog*. Para que la MDR evolucione según 2.9 es necesario que el sistema no se encuentre en un autoestado del hamiltoniano y por esta razón se debe aplicar una perturbación externa que lo desplace del estado fundamental. El hamiltoniano que describe la influencia de un potencial externo dependiente del tiempo es:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (2.10)$$

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 está cuantizado y se utiliza la aproximación dipolar, el término perturbativo es:

$$\hat{V}(t) = -\mathbf{E}(t) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} \quad (2.11)$$

donde $\mathbf{E}(t)$ es el campo eléctrico dependiente del tiempo y $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ es el operador momento dipolar del sistema. $\mathbf{E}(t)$ puede adoptar varias formas y cada una de ellas permitirán estudiar distintas propiedades ópticas tal como se detalla a continuación.

2.3.1. Perturbación tipo pulso.

Los espectros de absorción óptica se obtuvieron aplicando a cada sistema una perturbación tipo pulso o delta de Dirac, la cual excita todas las frecuencias del sistema. El hamiltoniano se expresa:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + E_0 \delta(t - t_0) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} \quad (2.12)$$

donde E_0 es la intensidad del campo aplicado y $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ es el operador momento dipolar en una dirección dada. Cuando la intensidad del campo externo es lo suficientemente pequeña, la dinámica electrónica evoluciona dentro del régimen de respuesta lineal, lo cual permite obtener el momento dipolar dependiente del tiempo expresado de la siguiente manera:

$$\mu(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(t - \tau) E(\tau) d\tau \quad (2.13)$$

donde el campo eléctrico aplicado es $E(\tau) = E_0 \delta(\tau - t_0)$ y $\alpha(t - \tau)$ 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 2.13, se obtiene la polarizabilidad en función de la energía de la radiación incidente:

$$\alpha(E) = \frac{\mu(E)}{E_0} \quad (2.14)$$

Al promediar la polarizabilidad de la ecuación 2.14 sobre la dirección de los tres ejes cartesianos, se puede obtener el espectro de absorción óptica. 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.

2.3.2. Perturbación tipo láser continuo.

Procesos dinámicos tales como transferencias de cargas son estudiados mediante perturbaciones del tipo láser. Esta perturbación simula la acción de un láser sobre una molécula o sistema como un campo eléctrico monocromático que oscila en el tiempo:

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \text{sen}(\omega t)\mathbf{u} \quad (2.15)$$

donde E_0 es la intensidad del campo, ω es la frecuencia de interés y \mathbf{u} es la dirección de polarización en la que se aplica el láser. La ecuación 2.15 se obtiene teniendo en cuenta algunas aproximaciones:

- El campo se considera clásico, es decir, 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.

Este tipo de perturbación permite estudiar la naturaleza de las excitaciones de una manera más profunda cuando se analiza la evolución temporal de las poblaciones o la variación de la densidad de carga en el espacio y el tiempo.

2.4. DFTB con condiciones periódicas de contorno.

Anteriormente se desarrollaron las ecuaciones en el marco DFT y DFTB para el cálculo de la estructura electrónica de moléculas o sistemas aislados. Es posible extender el cálculo a sistemas periódicos a través de la introducción de condiciones periódicas de contorno (PBC en inglés *Periodic Boundary Conditions*). Si bien el paquete dftb+ permite realizar cálculos del estado fundamental para estos sistemas, la implementación de la dinámica electrónica con PBC es un trabajo reciente

y que fue desarrollado por parte del grupo de investigación del Dr. Cristián G. Sánchez [32].

Para tratar un cristal periódico en traslaciones \mathbf{T} , necesitamos que las funciones de onda satisfagan la condición de Bloch, es decir:

$$\psi_a^{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_a(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.16)$$

donde $u_a(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ es una función con la periodicidad de la red de Bravais, \mathbf{r} son los vectores posición que denotan los puntos de la red de Bravais y \mathbf{k} representa el vector de onda. Esto significa que la función de onda $\psi_a(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ cambia en un factor $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ en una traslación \mathbf{T} . Las nuevas funciones base ya no serán orbitales localizados, sino funciones de Bloch (que cumplen la condición de Bloch):

$$\varphi_\mu(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{T}) \quad (2.17)$$

$$\psi_a(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu}^a(\mathbf{k}) \varphi_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.18)$$

ya que \mathbf{k} es el mismo para todos los estados de la base. Introduciendo la función de prueba 2.18 y utilizando el principio variacional, se obtiene la ecuación secular:

$$\sum_{\nu} c_{\nu}^a(\mathbf{k}) [H_{\mu\nu}(\mathbf{k}) - \varepsilon_a(\mathbf{k}) S_{\mu\nu}(\mathbf{k})] = 0 \quad (2.19)$$

donde,

$$H_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = H_{\mu\nu}^0(\mathbf{k}) + h_{\mu\nu}^1 S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) \quad (2.20)$$

para cada punto \mathbf{k} de un conjunto elegido a partir de un metodo como el de Monkhorst-Pack [33]. Los elementos de la matriz hamiltoniana con las nuevas funciones base son los que se muestran en la ecuación 2.20. El hamiltoniano está diagonalizado en cada punto \mathbf{k} por separado y los hamiltonianos en diferentes puntos \mathbf{k} se acoplan a través de la carga total en DFTB.

La suma de la energía electrostática por celda unidad es:

$$E_{\text{coul}} = \frac{1}{2} \sum_{IJ}^{\text{celda}} \sum_{\mathbf{T}} \gamma_{IJ}(\mathbf{R}_{IJ} - \mathbf{T}) \Delta q_I \Delta q_J \quad (2.21)$$

por otro lado, la parte repulsiva se expresa como:

$$\sum_{I < J} V_{\text{rep}}^{IJ}(R_{IJ}) = \frac{1}{2} \sum_{IJ}^{\text{celda}} \sum_{\mathbf{T}} V_{\text{rep}}^{IJ}(\mathbf{R}_{IJ} - \mathbf{T}) \quad (2.22)$$

Para calcular propiedades ópticas de sistemas periódicos se utiliza básicamente el mismo procedimiento mostrado en la sección 2.3 para sistemas no periódicos, pero realizando los cálculos para cada punto \mathbf{k} . En este sentido, se aplica la perturbación externa de interés a los sistemas, generando la propagación de la matriz densidad reducida de un electrón por cada punto \mathbf{k} . Luego se integra la ecuación de movimiento de Liouville-von Neumann de manera numérica utilizando el algoritmo de *leapfrog* por cada punto \mathbf{k} , actualizando las cargas y el hamiltoniano autoconsistente a cada paso de tiempo.

El hecho de que los cálculos para sólidos cristalinos deban realizarse repetidas veces (para cada punto \mathbf{k}), resulta computacionalmente costoso con otros métodos como por ejemplo DFT. Sin embargo, la metodología DFTB permite integrar cientos de miles de estados al ser un método aproximado. La incorporación de PCB permite explicar mejor las propiedades de sistemas cristalinos infinitos con respecto a aquellos que no cuentan con estas condiciones. Los puntos \mathbf{k} realizan un muestreo de la 1^{ra} zona de Brillouin del material en el espacio recíproco y logran describir la periodicidad de las funciones de onda que se propagan en un sistema periódico.

Como se dijo en el párrafo anterior, muchas propiedades en sistemas periódicos se obtienen integrando el espacio \mathbf{k} . En esta tesis se analizaron sistemas que requieren condiciones periódicas de contorno (en este caso en el eje z) como son los *nanowires* de ZnO wurtzita. Con la implementación de estas condiciones en el paquete dftb+ tanto en el estado fundamental como en el excitado se realizaron cálculos de estructura de bandas, transferencia de carga y evolución de las poblaciones en el tiempo.

2.5. Método de banda elástica.

El método de banda elástica (NEB) permite encontrar la energía de activación de un proceso químico elemental y obtener el camino de reacción de mínima energía (MEP) que conecta dos estados de equilibrio conocidos. Este último tiene la propiedad de que cada punto es un mínimo en todas las direcciones perpendiculares a él. El NEB es una técnica de cadenas de estados, en la cual el camino de reacción se describe como una serie de imágenes. Estas imágenes se conectan a través de constantes de fuerza elásticas, formando una banda elástica.

Un cálculo de este tipo comienza con algún camino que conecta el estado inicial y el final. Por lo general, la cadena inicial se obtiene como una interpolación lineal entre ambos estados. Si se conocen intermediarios en la reacción, el proceso total debe dividirse en diferentes segmentos que conecten reactantes, intermediarios y productos.

El método de las imágenes ascendentes (CI-NEB) introduce una pequeña mo-

dificación al método NEB, con el objetivo de asegurar una correcta convergencia del camino de reacción en el punto de ensilladura. Por lo tanto, asegura que la forma del camino de reacción se mantiene pero aumenta la precisión del estado de transición [34]. CI-NEB permite utilizar menos imágenes que el NEB convencional, lo cual es importante para el cálculo DFT y el costo computacional.

La metodología CI-NEB, implementada en el software Quantum espresso, es la que se utiliza en el capítulo 6 como herramienta para validar resultados obtenidos con LAMMPS.

Capítulo 3

Transferencia de carga en complejos colorante+semiconductor utilizando un modelo *tight binding*.

La conversión eficiente de la energía solar en formas utilizables es uno de los desafíos científicos y tecnológicos más importantes de este decenio. El desarrollo de nuevos materiales y técnicas de captación de energía solar requieren de la convergencia de múltiples disciplinas en un objetivo común. Desde el punto de vista de la simulación computacional los aportes que pueden ser realizados en este campo implican el desarrollo y aplicación de técnicas capaces de predecir las propiedades ópticas de nuevos materiales complejos.

Las DSSC dado su bajo costo y robustez en relación a otras tecnologías de captación de luz solar, pueden potencialmente reemplazar a las fuentes de energía tradicionales. El paso principal en el proceso de fotoinyección de las DSSC, es la transferencia de electrones desde el colorante al SC o viceversa. Como se explicará en detalle en los capítulos 4 y 5, esta última se puede llevar a cabo mediante dos mecanismos: directo e indirecto [35, 36, 37, 38, 39]. En el primer mecanismo, la absorción del fotón produce simultáneamente la excitación e inyección del electrón en la BC del SC. En cambio, en el segundo mecanismo, el electrón es fotoexcitado desde el HOMO al LUMO y luego se inyecta en la BC. Los procesos recién nombrados ocurren cuando los orbitales HOMO-LUMO (H-L) de la molécula se encuentran cercanos en energía a la BC, sin embargo, puede suceder que estos se sitúen más cerca de la banda de valencia (BV). En este caso, la irradiación produ-

CAPÍTULO 3. TRANSFERENCIA DE CARGA EN COMPLEJOS COLORANTE+SEMICONDUCTOR UTILIZANDO UN MODELO TIGHT BINDING.

ce la inyección electrónica: desde la BV al LUMO (mecanismo directo) o desde la BV al HOMO, el cual queda vacío luego de la fotoexcitación H-L (mecanismo indirecto). Las energías de los orbitales H-L del colorante y su posicionamiento con respecto al GAP del SC determinan si la transferencia de carga ocurre desde el colorante al SC o viceversa.

Si bien las simulaciones atomísticas dan una figura muy completa del proceso de transferencia de carga y permiten predecir el mecanismo para un colorante arbitrario, no tenemos aún una comprensión de cuáles son los parámetros fundamentales en la determinación del mismo. En este contexto, tanto las energías de excitación de los sensibilizadores como el GAP de los semiconductores son valores que se pueden obtener tanto teórica como experimentalmente, sin embargo, el acoplamiento que se genera entre ambos cuando se adsorbe la molécula es un área poco explorada. Este último es un parámetro muy importante ya que, en muchos casos, determina el mecanismo por el cual se lleva a cabo la inyección electrónica.

El presente capítulo pretende dar un paso más en la profundidad de comprensión a partir del desarrollo de un modelo simple que nos permita tener una visión muy simplificada pero con los ingredientes cruciales que determinan el mecanismo de transferencia de carga. El objetivo es desarrollar un modelo capaz de describir todo el espectro de situaciones y predecir el mecanismo de transferencia a partir de las propiedades del colorante y del SC sin necesidad de llevar a cabo simulaciones atomísticas ni experimentos.

3.1. Modelo *tight binding*.

Para llevar a cabo el objetivo planteado se utilizó un modelo *tight binding* (TB) simple para describir la dinámica de fotoinyección en complejos colorante+SC no periódicos y para ello fue necesario, en primera instancia, representar teóricamente una molécula adsorbida a un SC. Es importante recalcar que en este modelo, se utiliza una molécula diatómica para modelar simplificadaamente el colorante.

En literatura se pueden encontrar trabajos de modelos TB con hamiltonianos simples similares al que se presenta en este capítulo. En estas investigaciones se simula la estructura electrónica de poliacetileno [40, 41] y se calcula densidad de estados y estructura de bandas. Sin embargo, se encontraron escasas publicaciones que simulen propiedades optoelectrónicas utilizando modelos simples con formalismo TB, por lo que este modelo realiza aportes en lo que respecta al estudio de la dinámica electrónica en sistemas colorante+SC.

Para simular la molécula diatómica se utilizó un sistema de dos niveles (TLS, en inglés: *Two Level System*) que reproducen los orbitales H-L. El TLS ha sido muy utilizado desde los comienzos de la mecánica cuántica ya que reproduce de manera

realista la interacción entre un átomo o molécula con un campo electromagnético emitido por un láser, y asimismo, la dinámica del TLS interaccionando con un campo externo es uno de los pocos modelos de este tipo que presentan una solución exacta [42].

Para representar la estructura electrónica del SC se empleó como base el modelo presentado en el libro “*Electronic Structure of Materials*” de Sutton en los capítulos 3 y 5 [43]. En este contexto, se utilizó un anillo finito de átomos con distorsiones periódicas para introducir el GAP al SC. Estas últimas se generaron con distancias interatómicas alternadas, de manera que la interacción de cada uno de los átomos sea distinta con sus dos vecinos más próximos. La teoría que explica el anillo distorsionado se puede entender comenzando con modelos más simples, por ejemplo el modelo de banda s , en donde se asocia un estado s a cada átomo y como resultado se obtiene una sola banda de estados (ver capítulo 3 de [43]). Un ejemplo para este modelo son moléculas hipotéticas que consisten de cadenas de átomos de H. Tales cadenas no existen en realidad debido a que no son energéticamente favorables, sin embargo, existen algunas moléculas cadena muy importantes que se forman agregando unidades como es el caso de los alcanos y alquenos. A pesar de que la estructura electrónica de estos hidrocarburos es mucho más complicada con respecto a las cadenas de H, existe una gran similitud sobre como se configuran los cálculos. La desventaja que tiene este sistema radica en el hecho de que los átomos en el *bulk* de la cadena lineal ignoran lo que ocurre en los átomos finales. Una solución a este inconveniente resulta de cerrar la cadena en sí misma hasta formar un anillo ya que de esta manera se eliminan los “átomos superficiales” que se encuentran al final de la cadena y todos los átomos en el anillo son equivalentes. La figura 3.1 muestra el anillo de átomos de H, donde cada átomo está asociado a un estado s y asumimos que el *set* de estados sobre los N átomos de H forma una base en la cuál expandir el estado molecular.

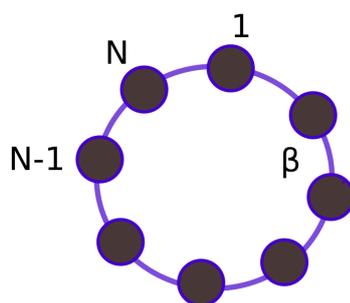


Figura 3.1: Anillo de N átomos de H.

CAPÍTULO 3. TRANSFERENCIA DE CARGA EN COMPLEJOS
 COLORANTE+SEMICONDUCTOR UTILIZANDO UN MODELO TIGHT
 BINDING.

Utilizando $c_j = e^{ij\theta}$ e incluyendo la constante de normalización $\frac{1}{N^{1/2}}$ obtenemos:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{j=1}^N e^{ij\theta} |j\rangle \quad (3.1)$$

donde el estado s sobre el átomo j se representa con el ket $|j\rangle$ y el número cuántico $\theta = \frac{2m\pi}{N}$ donde $m = 0, 1, 2, \dots, (N-1)$. La ecuación 3.1 es una función de Bloch y se deriva de la simetría traslacional del anillo, en otras palabras, todos los átomos en el anillo son equivalentes por una simple traslación alrededor del anillo. Los valores permitidos de θ derivan de la periodicidad del estado molecular, es decir, $c_N = c_0$ y $c_{N+1} = c_1$.

Insertando la ecuación 3.1 en la ecuación de Schrödinger $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$, obtenemos:

$$\sum_{j=1}^N e^{ij\theta} H|j\rangle = E \sum_{j=1}^N e^{ij\theta} |j\rangle \quad (3.2)$$

y multiplicando por la izquierda el bra $\langle p|$ obtenemos:

$$\sum_{j=1}^N e^{ij\theta} \langle p|H|j\rangle = E \sum_{j=1}^N e^{ij\theta} \langle p|j\rangle \quad (3.3)$$

Donde $\langle p|j\rangle = 0$ excepto cuando $j = p$ asumiendo que la base es ortonormal, entonces:

$$\sum_{j=1}^N e^{ij\theta} \langle p|H|j\rangle = E e^{ip\theta} \quad (3.4)$$

o, tomando el factor $e^{ip\theta}$ en el lado izquierdo de la igualdad:

$$\sum_{j=1}^N e^{i(j-p)\theta} \langle p|H|j\rangle = E(\theta) \quad (3.5)$$

Los elementos de matriz $\langle p|H|j\rangle$ son nulos excepto cuando $j = p$ o $j = p + 1$ o $j = p - 1$. Cuando $j = p$ obtenemos los elementos de matriz *on site* $\langle p|H|j\rangle = \alpha$ y cuando $j = p + 1$ o $j = p - 1$ obtenemos los elementos de matriz entre átomos vecinos (integrales de *hopping* o simplemente *hopping*) $\langle p|H|j\rangle = \beta$. Entonces hay solo tres términos en la suma de la izquierda que no son nulos:

$$\alpha + \beta e^{i\theta} + \beta e^{-i\theta} = \alpha + 2\beta \cos \theta = E \quad (3.6)$$

En cristales de una dimensión (1D) el GAP es introducido por distorsiones periódicas llamadas distorsiones de Peierls. Considerando un anillo de átomos equiespaciados (distancia = a) y *hopping* β , se genera la banda prohibida al mover los átomos del anillo con el objetivo de generar dos distancias interatómicas alternadas (a y b) y por ende dos *hopping* β_1 y β_2 como se muestra en la figura 3.2. Las distorsiones de Peierls se asemejan a una molécula de poliacetileno (como se había mencionado al inicio del capítulo [40, 41]) ya que al poseer enlaces simples y dobles intercalados, cada átomo de C interacciona de forma distinta con sus vecinos.

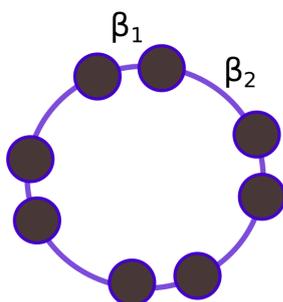


Figura 3.2: Anillo distorsionado con *hopping* electrónicos β_1 y β_2 .

El complejo en cuestión simulado con un modelo TB es el que se muestra en la figura 3.3. En la imagen de la izquierda se pueden observar algunos de los parámetros que se utilizaron en el modelo: β_1 , β_2 , γ y δ . Otros parámetros también empleados que no se muestran en la figura son ϵ y μ . El anillo puede acoplarse en distintos grados a la molécula diatómica, lo cual está regulado por el parámetro γ . La interacción entre los átomos de la molécula se representa con el parámetro δ , por lo que la transición electrónica tiene una energía de 2δ . El centro de energía de la diatómica respecto al centro del GAP del semiconductor está representado por el parámetro ϵ . Los *hopping* electrónicos β_1 y β_2 son una medida de las interacciones entre los átomos del anillo y por esta razón regulan el GAP. Por último, otro de los parámetros que se tiene en cuenta a la hora de la simulación, es μ , el cual define el potencial electroquímico de los electrones en todo el sistema con una temperatura tal que $kT = 0,001$ Ha.

Los parámetros δ , γ y μ del modelo TB propuesto en este capítulo se pueden relacionar con variables experimentales. La variable δ se asocia fácilmente con la diferencia H-L, ya que si la diatómica se comporta idealmente como un TLS entonces:

$$|\delta| = (LUMO - HOMO)/2. \quad (3.7)$$

Como se muestra a continuación también existe una expresión que vincula la adsorción con el acoplamiento (γ) entre la diatómica y el anillo (para más detalle

CAPÍTULO 3. TRANSFERENCIA DE CARGA EN COMPLEJOS
 COLORANTE+SEMICONDUCTOR UTILIZANDO UN MODELO TIGHT
 BINDING.

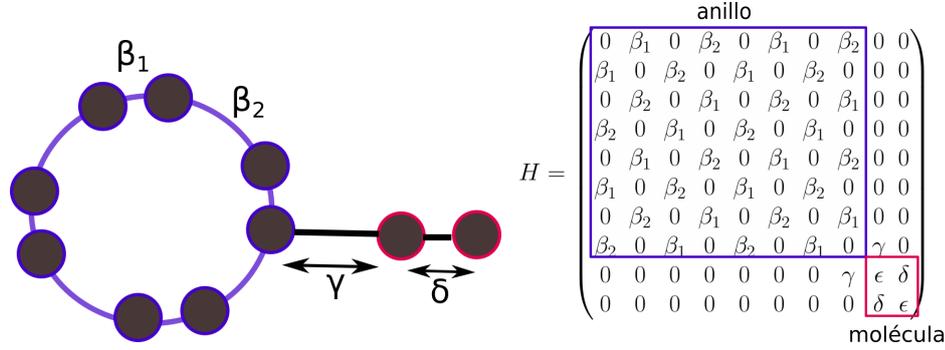


Figura 3.3: (Izquierda) Esquema del anillo semiconductor acoplado a una diatómica. (Derecha) hamiltoniano para un sistema N=10.

dirigirse al capítulo 5 de [44]):

$$|E_{ads}(r)| \leq |2\gamma| \quad (3.8)$$

El potencial electroquímico que está representado por el parámetro μ , se expresa como el negativo de la electronegatividad de Pauling y Mulliken [45]:

$$\mu \approx -\frac{I + A}{2} \quad (3.9)$$

donde I es el potencial de ionización y A la afinidad electrónica de las especies.

Como se mencionó anteriormente, el parámetro δ del modelo se puede relacionar con la energía de excitación H-L del colorante. Este valor es importante experimentalmente ya que permite seleccionar colorantes que contribuyen a la eficiencia global de la celda. Sensibilizadores con una gran absorción en el visible y el IR cercano son los más buscados para constituir una DSSC. Esto se debe a la mayor recolección de la luz solar que presentan con respecto a otras moléculas que absorben en otras partes del espectro. El modelo también permite obtener información acerca del tipo de unión que se genera entre la superficie del SC y el colorante a través de γ y su relación con la E_{ad} . Si la unión es débil puede ocurrir la desorción del colorante, disminuyendo así la fotocorriente. Por último, μ , al estar vinculado con I y A, incluye propiedades de las especies involucradas.

El hamiltoniano del modelo es de electrones independientes y por tanto desprecia completamente los efectos de las interacciones inter-electrónicas, tanto de intercambio como coulombicas. La inclusión de interacción electrón-electrón a campo medio (en un modelo autoconsistente) será objeto de un trabajo posterior. El efecto fundamental de la interacción electrón-electrón en estos sistemas, en base a la experiencia adquirida en el grupo en los últimos años, se reduce a una renormalización de las energías de excitación y velocidades de transferencia electrónica [46, 39, 38]. Dado que el objetivo del modelo es lograr una descripción cualitativa

del fenómeno se priorizó la simplicidad del hamiltoniano para facilitar la comprensión de los resultados y posibilitar una exploración extensiva del espacio de parámetros. Es importante aclarar que no se tiene en cuenta la disipación térmica de los núcleos, en este modelo sólo se considera el movimiento electrónico.

El hamiltoniano fue calculado a través de una matriz $N \times N$ ($N =$ número de átomos del sistema) con dos bloques principales, uno que representa al SC y otro a la molécula. En la figura 3.3 a la derecha se muestra el hamiltoniano cuando $N = 10$. El bloque del hamiltoniano correspondiente al SC tiene dimensiones $N - 2 \times N - 2$ con elementos de matriz nulos cuando $i = j \pm 2n$ mientras que para $i = j + (2n \pm 1)$ se muestran los *hopping* de forma alternada.

El bloque de la diatómica tiene dimensiones 2×2 debido a los orbitales H-L. El parámetro ϵ conforma la diagonal y en el resto del bloque se encuentra δ . El acoplamiento, γ , se encuentra en $H_{N-2, N-3}$ y $H_{N-3, N-2}$, entre los dos bloques.

3.1.1. Cálculo de la densidad de estados.

Suponiendo que tenemos todos los autoestados $|n\rangle$ y las energías E_n de un hamiltoniano electrónico simple, se define a la densidad total de estados para un sistema finito $DOS(E)$ por la relación [47]:

$$DOS(E) = \sum_n \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_n)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.10)$$

donde σ es el ancho de una función gaussiana.

Esto debe entenderse en el sentido operacional, que si integramos la $DOS(E)$ sobre un rango de energía, obtenemos el número total de estados dentro del mismo [47]. Para sistemas infinitos, como se verá en el capítulo 5 de esta tesis, la densidad de estados se calcula mediante funciones delta de Dirac. En cambio, cuando se trata de sistemas finitos como el planteado en el presente capítulo, se ensanchan las deltas de Dirac utilizando funciones gaussianas para cada una de las energías.

3.1.2. Cálculo del espectro de absorción.

La expresión general de la función respuesta lineal para un sistema de electrones no interactuantes [27]:

$$\chi_{AB}^{(0)} = \sum_{\alpha\beta} \frac{n_\alpha - n_\beta}{\hbar + \epsilon_\alpha - \epsilon_\beta + i\hbar\eta} A_{\alpha\beta} B_{\beta\alpha} \quad (3.11)$$

donde n_α y n_β es la ocupación promedio Fermi-Dirac del estado α y el estado β , respectivamente a temperatura T y potencial electroquímico μ de los electrones,

**CAPÍTULO 3. TRANSFERENCIA DE CARGA EN COMPLEJOS
COLORANTE+SEMICONDUCTOR UTILIZANDO UN MODELO TIGHT
BINDING.**

$\epsilon_\alpha - \epsilon_\beta$ es la diferencia de energía entre los estados α y β y $A_{\alpha\beta}$, $B_{\beta\alpha}$ son los elementos de matriz de los operadores A y B.

A los fines de describir el espectro de absorción, se calculó la función de respuesta lineal, donde los operadores A y B son en este caso, los operadores momento dipolar de transición $\mu_{\alpha\beta}$ y $\mu_{\beta\alpha}$ (ver ecuación 3.12) los cuales otorgan el peso a la transición:

$$\chi_{\mu_{\alpha\beta}\mu_{\beta\alpha}}^{(0)} = \sum_{\alpha\beta} \frac{n_\alpha - n_\beta}{\hbar + \epsilon_\alpha - \epsilon_\beta + i\hbar\eta} |\mu_{\alpha\beta}|^2 \quad (3.12)$$

Los términos n_α y n_β indican que cuando los estados α y β están ambos ocupados o desocupados, el numerador de la ecuación es cero y por ende también el término de la sumatoria. De esta forma, las únicas transiciones que se toman en cuenta a la hora del cálculo del espectro, son las de estado ocupado a desocupado.

3.1.3. Cálculo de la transferencia de carga.

Para estudiar la transferencia de carga fue necesario calcular la dinámica electrónica del sistema bajo la acción de un láser. Se procedió, en primera instancia, a diagonalizar el hamiltoniano para calcular la matriz de autovectores y de esa forma calcular el operador matriz densidad monoeléctronica $\hat{\rho}$. Para realizar el cálculo de la transferencia de carga se aplica una perturbación con forma de función sinusoidal $E(t) = E_0 \sin(\omega t)\mathbf{u}$, donde E_0 es la intensidad del campo y ω la frecuencia de excitación de interés.

Cuando se perturba a partir de $t = 0$ el operador $\hat{\rho}$, se inicializa la dinámica. La integración numérica para obtener la propagación electrónica se realiza a partir del algoritmo:

$$\hat{\rho}(t + \delta t) = \hat{\rho}(t - \delta t) + 2\delta t \frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} \quad (3.13)$$

donde $\hat{\rho}(t + \delta t)$ es el operador matriz densidad propagado en el tiempo, $\hat{\rho}(t - \delta t)$ es el operador matriz densidad en el paso anterior y $\frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t}$ es la derivada parcial del operador matriz densidad con respecto al tiempo, este último se obtiene a partir de la ecuación de Liouville-von Neumann:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} (\hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}) \quad (3.14)$$

donde $\hat{\rho}$ es el operador matriz densidad y \hat{H} es el operador hamiltoniano.

En este caso la intensidad del campo llevó al sistema fuera del régimen de respuesta lineal, ya que se buscó sacar al sistema del equilibrio y ver el posible movimiento de los electrones en el tiempo. Luego del cálculo de la dinámica se

procede a analizar/graficar la variación de las poblaciones electrónicas con respecto al tiempo ya que de esta forma podemos observar indirectamente la transferencia de carga.

3.2. Simulación de complejos colorante+ semiconductor utilizando el modelo propuesto.

Utilizando el modelo propuesto se calcularon y estudiaron: densidad de estados o DOS, espectros de absorción y transferencia de carga en complejos diatómica+anillo. Para llevar a cabo dichas tareas fue necesario variar uno o varios de los parámetros del modelo mientras los restantes se mantuvieron constantes y luego se analizó el comportamiento del sistema en respuesta a los cambios que se generaron. De esta forma, se realizó el procedimiento con cada uno de los parámetros de interés para obtener una mirada general del modelo bajo estudio.

A través de investigaciones que se realizaron en el grupo, se conoce que los SC utilizados en las DSSC tienen un GAP de aproximadamente 3 eV (zona del ultravioleta). En trabajos experimentales se utilizan generalmente SC con amplio GAP, tales como: TiO₂ anatasa (GAP=3,2 eV [48]) y ZnO wurtzita (GAP=3,37 eV [49]). El colorante, como absorbe en el visible, tiene una diferencia energética H-L promedio de 2 eV. Con el fin de que el modelo represente situaciones lo más reales posibles, se tomaron ciertos valores para los parámetros que respeten la relación $\frac{3}{2}$ de energía de absorción entre el SC y la molécula diatómica. Por ello, a lo largo de todo del capítulo, se utilizaron los valores de *hopping* electrónicos $\beta_1 = -0,5$ y $\beta_2 = -1,0$ para el SC que definen un GAP de 1 u.a. de acuerdo a la relación $GAP = 2 |\beta_1 - \beta_2|$ y $2\delta = -0,6$ como valor de energía necesaria para la transición de la diatómica.

Los parámetros que se modificaron para realizar el análisis fueron: ϵ ya que posiciona energéticamente los orbitales H-L de la diatómica con respecto al centro del GAP del SC, μ que determina el potencial electroquímico de los electrones en el sistema y γ que establece el acoplamiento entre la molécula y el SC.

3.2.1. Sistema sin acoplamiento.

Una molécula puede considerarse un buen sensibilizador en una DSSC si cumple con diversos requisitos, entre otros, que absorba en la región visible del espectro e incluso en el infrarrojo cercano. En las DSSC convencionales, el LUMO o nivel de energía del estado excitado del fotosensibilizador debe ser mayor en energía que la energía del borde de la BC del SC. También se ha demostrado la existencia de

CAPÍTULO 3. TRANSFERENCIA DE CARGA EN COMPLEJOS COLORANTE+SEMICONDUCTOR UTILIZANDO UN MODELO TIGHT BINDING.

DSSC en las que el HOMO del colorante se encuentra ubicado energéticamente en la BV del SC [46, 50].

Como punto de partida, se consideró el sistema colorante+SC sin acoplamiento, es decir, $\gamma = 0$, para corroborar la eficacia del modelo en un amplio espectro de situaciones. Tomando γ como parámetro fijo, se utilizaron valores de ϵ y μ tal que garanticen dos situaciones particulares: el LUMO de la molécula se encuentre energéticamente dentro de la BC del SC: sistema **1-e** y el HOMO de la molécula se encuentre energéticamente dentro de la BV del SC: sistema **1-h**. Para evaluar el primer sistema se utilizaron los parámetros $\epsilon = 0,45$ y $\mu = 0,3$ y para el segundo los parámetros $\epsilon = -0,45$ y $\mu = -0,3$.

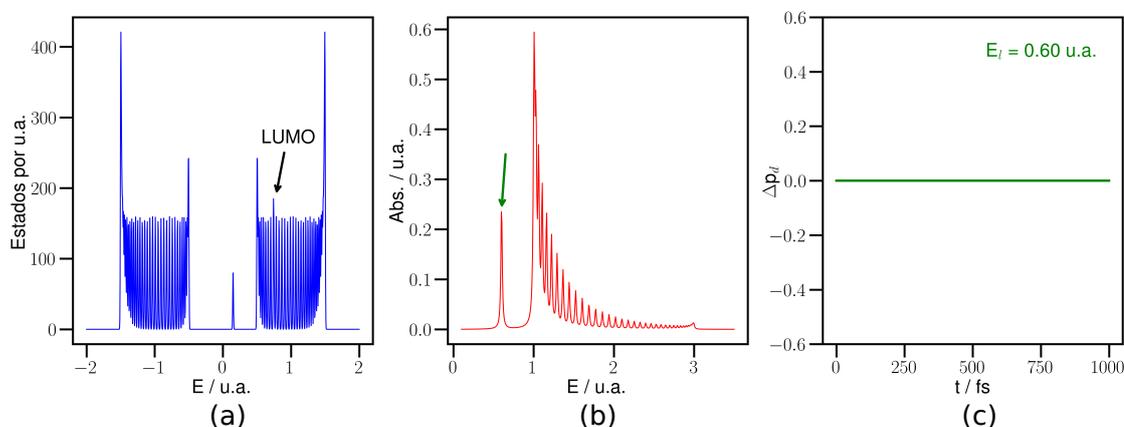


Figura 3.4: Sistema **1-e** con $\gamma = 0$. (a) DOS, (b) espectro de absorción y (c) diferencia de población en la diatómica respecto a la población inicial (Δp_d) en función del tiempo aplicando un campo electromagnético con energía 0,6 u.a.

Los gráficos de la figura 3.4 corresponden a los resultados para los cálculos del sistema 1-e. En el gráfico de la DOS (a) se observan los orbitales de la diatómica, a 0,15 u.a. el HOMO y a 0,30 u.a. el LUMO, posicionado energéticamente dentro de la BC. Ambos valores concuerdan con el parámetro $\delta = 0,3$ elegido.

En la DOS, además de los orbitales H-L, se encuentran las dos bandas del SC, a menor energía la BV y a mayor energía la BC separadas por un GAP de 1 u.a. Se puede observar también el nivel de Fermi en cero, entre la BV y BC, que junto con el GAP representan los parámetros típicos de un SC. Es importante aclarar que en este modelo se utilizó como referencia el valor 0 u.a. de energía ubicado en el medio de las bandas del SC, de manera que la diferencia energética entre el nivel de Fermi y el último nivel de la BV y el primer nivel de la BC, respectivamente, es la misma. Como el SC posee bandas (a diferencia de la molécula), tiene una gran cantidad de estados disponibles para las transiciones.

El espectro de absorción del sistema con acoplamiento nulo (b) muestra un pico

3.2. SIMULACIÓN DE COMPLEJOS COLORANTE+ SEMICONDUCTOR UTILIZANDO EL MODELO PROPUESTO.

a 0,6 u.a. aproximadamente de intensidad moderada y una banda a mayor energía en el rango 1 u.a. - 1,5 u.a. con una intensidad mayor. Como ya se mencionó anteriormente, la diatómica puede sólo experimentar transiciones entre los orbitales H-L mientras que en el SC cualquier electrón que cuente con la energía necesaria puede excitarse desde la BV a la BC, por ello el pico del espectro corresponde a la absorción de la molécula y la banda al SC. La energía para que ocurra una transición H-L en la diatómica es mucho menor que la energía requerida en una transición BV-BC del SC. Este comportamiento se debe a que la relación $\frac{3}{2}$ entre las energías de absorción de la diatómica y el SC se corresponde con DSSC reales en las que el colorante aislado absorbe en el visible y el SC aislado en el ultravioleta (por ejemplo complejos colorante-TiO₂). La energía de excitación de una transición en el visible es menor con respecto a una transición en el ultravioleta, lo cual se encuentra plasmado en el espectro. También se observa en la banda del SC, picos con distintas intensidades. La intensidad máxima se muestra en 1 u.a. y en principio se podría relacionar con la transición menos energética (GAP). Además, el hecho de que las densidades de estado en el borde de las bandas son máximas, contribuye a esta suposición. Sin embargo, en experimentos se ha encontrado que, muchas veces, intensidades de absorción máximas en un SC no coinciden con transiciones correspondientes al GAP. Por esta razón, es adecuado realizar un análisis del momento dipolar de transición y de las energías de acuerdo a la ecuación 3.12. Como indica esta última, cuando mayor es $\mu_{\alpha\beta}$ y menor la diferencia entre los niveles de energía la intensidad es mayor.

Para estudiar la transferencia de carga del sistema 1-e sin acoplamiento fue necesario aplicar una perturbación continua de tipo láser con la energía de la transición de interés. Los parámetros utilizados para la dinámica electrónica fueron: paso de tiempo 0,01 fs, número de pasos 100000 e intensidad del campo aplicado $0,01 \text{ V\AA}^{-1}$. Como se mencionó anteriormente, la transferencia de carga se deduce indirectamente a través del gráfico de la evolución temporal de la población electrónica en la molécula diatómica (Δp_d) a medida que se perturba con el láser.

En la figura 3.4 (c) se muestra Δp_d en función del tiempo al iluminar el complejo molécula+SC con un láser sintonizado con la energía H-L de la diatómica (0,6 u.a.). En este caso los electrones de la molécula no se transfieren al SC, en otras palabras, no se observa transferencia de carga neta debido al acoplamiento nulo entre los mismos. En su lugar hay movimiento de electrones al perturbar con las distintas frecuencias de absorción.

Los gráficos de la figura 3.5 corresponden a los resultados para los cálculos del sistema 1-h. En este caso los gráficos de (b) y (c) permanecen iguales al sistema 1-e. El cambio en los parámetros ϵ y μ afecta a la molécula diatómica y se ve reflejado en el gráfico de la DOS (a). A diferencia del sistema 1-e se observa el LUMO de la

CAPÍTULO 3. TRANSFERENCIA DE CARGA EN COMPLEJOS
 COLORANTE+SEMICONDUCTOR UTILIZANDO UN MODELO TIGHT
 BINDING.

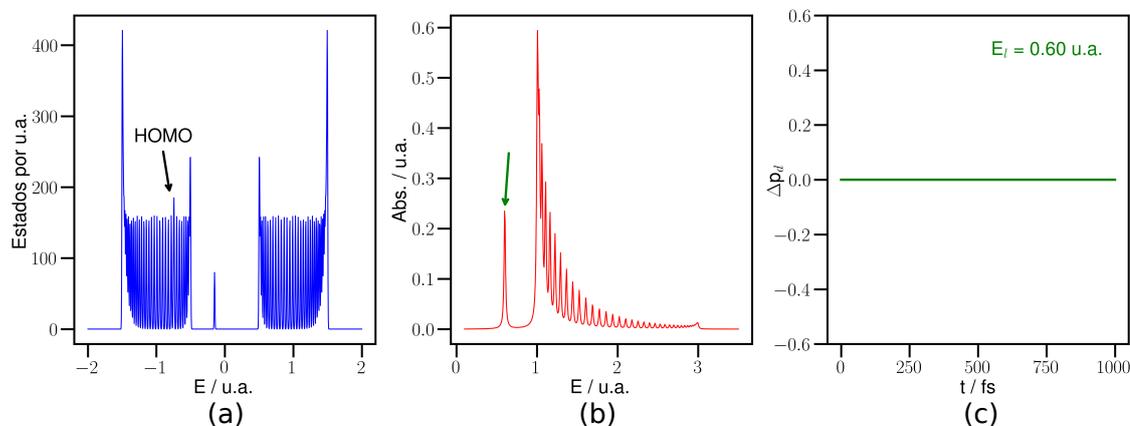


Figura 3.5: Sistema **1-h** con $\gamma = 0$. (a) DOS, (b) espectro de absorción y (c) diferencia de población en la diatómica respecto a la población inicial (Δp_d) en función del tiempo aplicando un campo electromagnético con energía 0,6 u.a.

molécula a $-0,15$ u.a. y el HOMO posicionado energéticamente dentro de la BV. El pico de la diatómica en el espectro de absorción (b) se encuentra también a 0,6 u.a. ya que el parámetro δ que determina la energía de excitación H-L se conserva y la transferencia de carga sigue siendo cero por el acoplamiento nulo.

3.2.2. Sistema con acoplamiento.

El impacto del acoplamiento se evaluó considerando los mismos parámetros que se utilizaron en los sistemas **1-e** y **1-h** pero cambiando $\gamma = 0$ por $\gamma = 0,1$. Los complejos acoplados serán llamados **2-e** ($\epsilon = 0,45$ y $\mu = 0,3$) y **2-h** ($\epsilon = -0,45$ y $\mu = -0,3$).

La figura 3.6 presenta los gráficos que se obtuvieron de las simulaciones del sistema **2-e**. La DOS (a) de este complejo muestra cambios con respecto a la DOS del sistema sin interacción **1-e**. Como se muestra en la figura 3.7, la cual compara los cálculos de DOS para el sistema con y sin acoplamiento, el orbital LUMO no se observa cuando la diatómica interacciona con el anillo semiconductor. Esto está relacionado con el hecho de que las estructuras electrónicas de la diatómica y del anillo aislados cambian cuando se forma el complejo.

En el espectro del sistema acoplado (figura 3.6 (b)) se observan, nuevamente, el pico y la banda que corresponden a la absorción de la diatómica y el SC respectivamente. No obstante, aparece una nueva banda de menor intensidad y de menor energía en relación a las otras bandas presentes, que indica la aparición de nuevas transiciones en el sistema debidas al acoplamiento. De acuerdo con el potencial electroquímico de los electrones en el sistema ($\mu = 0,3$) y con la ubicación energética de la diatómica ($\epsilon = 0,45$), el HOMO cuenta con electrones disponibles

3.2. SIMULACIÓN DE COMPLEJOS COLORANTE+ SEMICONDUCTOR UTILIZANDO EL MODELO PROPUESTO.

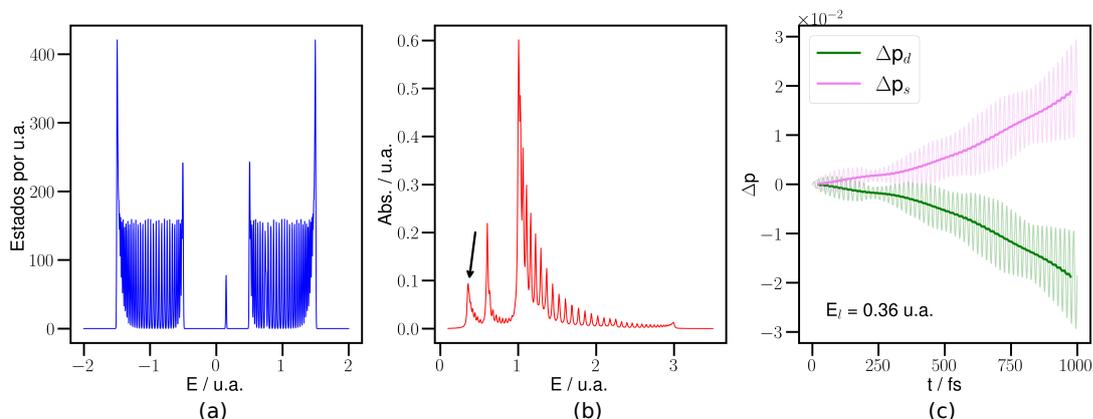


Figura 3.6: Sistema 2-e con $\gamma = 0,1$. (a) DOS, (b) espectro de absorción y (c) diferencia de población en la diatómica (Δp_d) y en el SC (Δp_s) respecto a la población inicial en función del tiempo aplicando un campo electromagnético con energía 0,36 u.a.

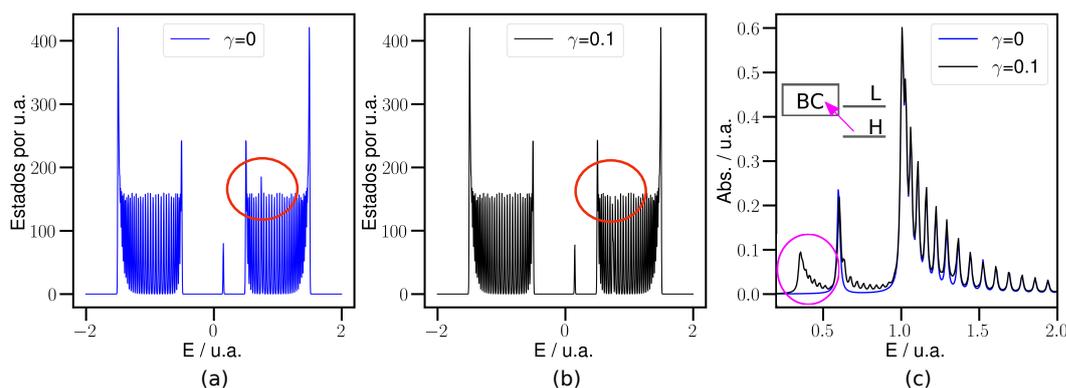


Figura 3.7: Comparación de DOS y espectros de los sistemas diatómica+anillo sin acoplamiento (1-e) y con acoplamiento (2-e): (a) DOS del sistema 1-e ($\gamma = 0$), (b) DOS del sistema 2-e ($\gamma = 0,1$) y (c) espectros de absorción simulados de 1-e (azul) y 2-e (negro).

para las transiciones. Los mismos pueden excitarse hacia el LUMO o hacia la BC, lo cual está permitido por el acoplamiento incorporado. La nueva transición (menos energética) posible que surge de acoplar la diatómica con el SC ocurre desde el HOMO a la BC del SC (H-C) y se observa en el espectro como una banda a 0,36 u.a (ver figura 3.7 (c)).

La evolución temporal de las poblaciones a medida que se ilumina con un láser con la energía de transición H-C (0,36 u.a.) se muestra en la figura 3.6 (c). Es importante aclarar que las oscilaciones rápidas que se observan en la carga corresponden al período de oscilación del láser. La población de electrones de la diatómica (ΔP_d) disminuye con el tiempo debido a la perturbación, indicando la

CAPÍTULO 3. TRANSFERENCIA DE CARGA EN COMPLEJOS
 COLORANTE+SEMICONDUCTOR UTILIZANDO UN MODELO TIGHT
 BINDING.

inyección de electrones a través de un proceso directo (mecanismo directo), desde el HOMO a la BC. La disminución de Δp_d indica la transferencia de carga desde la molécula al SC. También se observa la variación de la población electrónica en el SC (ΔP_s). En este caso, ΔP_s aumenta con el tiempo ya que los electrones que pierde la molécula son tomados por el SC. El hecho de que $\Delta p_d = -\Delta p_s$ demuestra la consistencia en las simulaciones. Los resultados señalan entonces que se puede observar transferencia de carga al iluminar el complejo acoplado con una energía menor a la excitación H-L y que ocurre en una sola etapa.

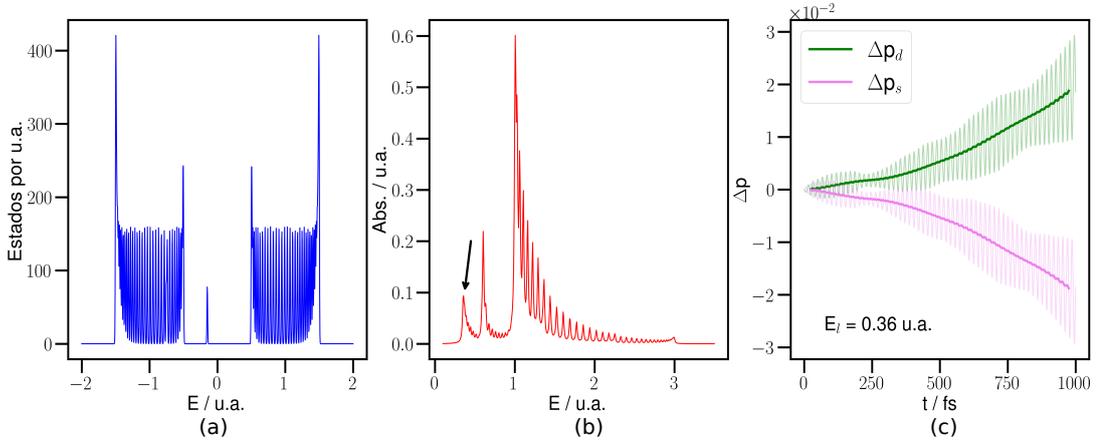


Figura 3.8: Sistema 2-h con $\gamma = 0,1$. (a) DOS, (b) espectro de absorción y (c) diferencia de población en la diatómica (Δp_d) y en el SC (Δp_s) respecto a la población inicial en función del tiempo aplicando un campo electromagnético con energía 0,36 u.a.

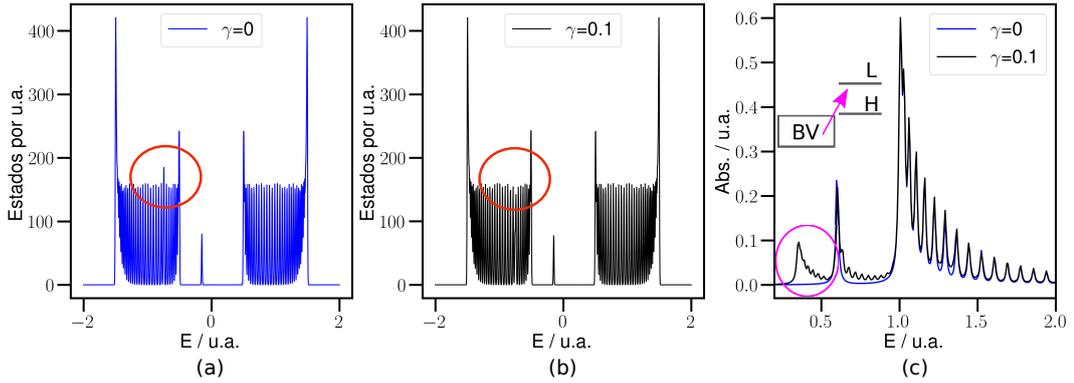


Figura 3.9: Comparación de DOS y espectros de los sistemas diatómica+anillo sin acoplamiento (1-h) y con acoplamiento (2-h): (a) DOS del sistema 1-h ($\gamma = 0$), (b) DOS del sistema 2-h ($\gamma = 0,1$) y (c) espectros de absorción simulados de 1-h (azul) y 2-h (negro).

3.2. SIMULACIÓN DE COMPLEJOS COLORANTE+ SEMICONDUCTOR UTILIZANDO EL MODELO PROPUESTO.

La figura 3.8 presenta los gráficos que se obtuvieron de las simulaciones del sistema 2-h. La DOS presenta cambios con respecto a la DOS del sistema no acoplado 1-h. En este caso el orbital HOMO no se observa cuando la diatómica interacciona con el anillo semiconductor (ver figura 3.9). Como se mencionó en párrafos anteriores, está relacionado en el cambio en las estructuras electrónicas de la diatómica y el SC cuando se forma el complejo.

El espectro de absorción de la figura 3.8 (b) se muestra idéntico al espectro del complejo 2-e (ver figura 3.6 (b)) y se debe a la simetría del modelo. Sin embargo, como muestra la figura 3.9, la banda a 0,36 u.a. corresponde a transiciones que ocurren desde la BV del SC al LUMO de la molécula (V-L). Esto se puede ver reflejado en el gráfico de Δp_d en función del tiempo (ver figura 3.8 (c)) cuando se ilumina el complejo a 0,36 u.a. Se observa que la población de electrones aumenta con el tiempo, indicando la transferencia de carga mediante un mecanismo de tipo directo, desde el SC a la molécula, es decir, en dirección opuesta al sistema 2-e. La inyección de electrones al LUMO genera cargas positivas o huecos en el SC.

Variación del acoplamiento.

Para que se logre una transferencia electrónica efectiva debe haber un buen acoplamiento electrónico entre los orbitales electrónicos del sensibilizador y la BC o BV del SC. Con la finalidad de explorar los efectos de los distintos grados de acoplamiento entre la molécula y el SC se analizaron complejos con $\gamma = 0,03$ y $\gamma = 0,1$. En primer lugar se realizó el estudio manteniendo $\epsilon = 0,45$ y $\mu = 0,3$ constantes.

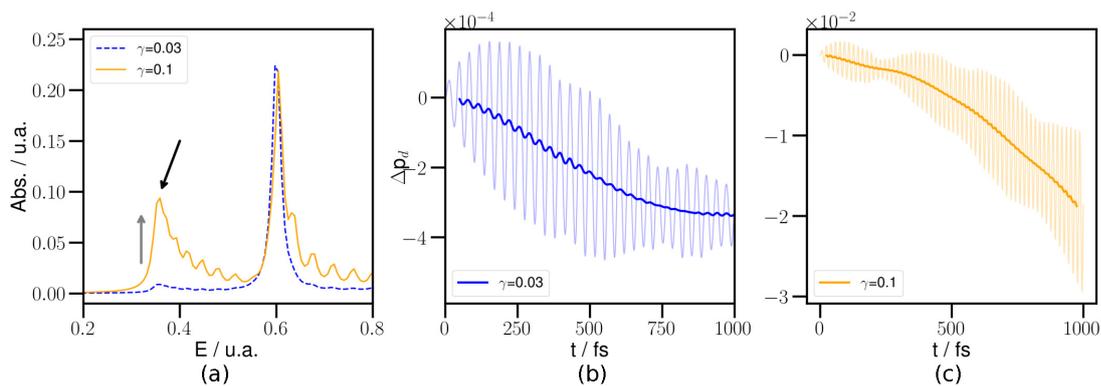


Figura 3.10: Gráficos de (a) espectro de absorción para distintos γ y Δp_d en función del tiempo aplicando un campo electromagnético con energía 0,36 u.a. a complejos con distintos acoplamientos: (b) $\gamma = 0,03$ y (c) $\gamma = 0,1$ utilizando $\epsilon = 0,45$ y $\mu = 0,3$ como parámetros fijos.

CAPÍTULO 3. TRANSFERENCIA DE CARGA EN COMPLEJOS COLORANTE+SEMICONDUCTOR UTILIZANDO UN MODELO TIGHT BINDING.

En la figura 3.10 (a) se observa el espectro de absorción en el rango 0,2 u.a. - 0,8 u.a. para las distintas γ seleccionadas. La incorporación del acoplamiento genera la aparición de una nueva banda a 0,36 u.a. A medida que la interacción entre la molécula y el anillo es mayor, la absorción de esta última aumenta y la banda correspondiente a la molécula se muestra prácticamente sin cambios con respecto al máximo de absorción e intensidad.

En la figura 3.10 (b), (c) y (d) se muestran los gráficos de Δp_d en función del tiempo cuando se iluminan los complejos con un láser continuo sintonizado con la energía de la transición H-C (0,36 u.a.). Cuando se incrementa el acoplamiento de 0,03 a 0,1, Δp_d aumenta dos órdenes de magnitud, lo cual significa que la población de electrones que se inyecta en el SC es mucho mayor.

La figura 3.11 compara la evolución temporal de las poblaciones electrónicas en la diatómica (Δp_d) y en el SC (Δp_s) al iluminar con las energías: 0,36 u.a. (transición H-C) y 0,60 u.a. (transición H-L), utilizando un acoplamiento bajo ($\gamma = 0,03$) y uno alto ($\gamma = 0,1$). En la misma se observa que en acoplamientos bajos los cambios que se producen en Δp_s (ver figura (a)) al iluminar con la energía de la transición H-C son pequeños, del orden de 10^{-4} u.a. Por ende, la contribución a la transferencia de carga total por parte de esta transición, la cual se relaciona con el mecanismo directo, también es pequeña. La inyección de electrones en la BC, sin embargo, también puede ocurrir mediante otro tipo de mecanismo (indirecto), es decir, primero la excitación H-L de la molécula y luego la introducción de los electrones en la BC. En la figura (b) se observa que los valores de Δp_s al iluminar con la energía de la molécula a 0,60 u.a. son mayores con respecto a la iluminación a 0,36 u.a. (a). Esto quiere decir que el SC recibe más carga al irradiar con la energía H-L. Los resultados obtenidos sugieren que la transferencia ocurre preferentemente mediante un mecanismo indirecto o en dos etapas.

En complejos con acoplamientos altos (c) y (d), se observa que los valores de Δp_s que se generan con la iluminación a 0,36 u.a. (excitación H-C) en el SC (c) son mayores con respecto a la iluminación con la energía de excitación H-L (d). Esta última, sin embargo, no es tan pequeña como para considerarla despreciable. De esta manera, la carga que llega a la BC del SC procede de la molécula a través de un mecanismo de inyección tipo directo, principalmente, y en menor medida del mecanismo indirecto. El modelo sugiere entonces que en los sistemas con un gran acoplamiento entre el SC y la molécula, contribuyen ambos mecanismos a la transferencia de carga final.

En última instancia se consideraron complejos con las mismas constantes de acoplamiento utilizadas anteriormente, es decir, $\gamma = 0,03$ y $\gamma = 0,1$ pero esta vez con $\epsilon = -0,45$ y $\mu = -0,3$ constantes, tal como muestra la figura 3.12. Los gráficos de Δp_d en función del tiempo (b), (c) y (d) para la iluminación a 0,36 u.a., muestran las mismas Δp_d en valor absoluto en comparación a los gráficos de

3.2. SIMULACIÓN DE COMPLEJOS COLORANTE+ SEMICONDUCTOR UTILIZANDO EL MODELO PROPUESTO.

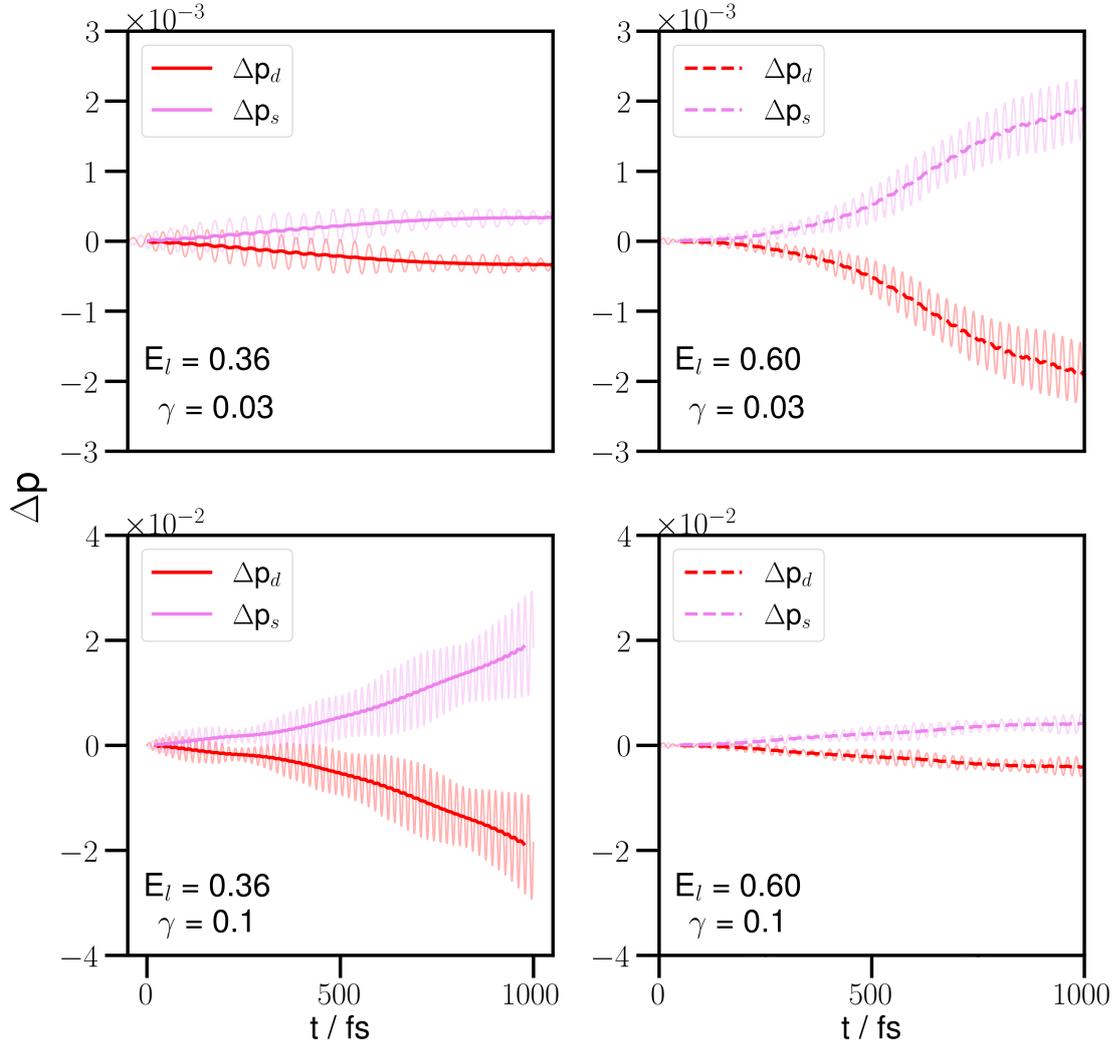


Figura 3.11: Δp en función del tiempo aplicando un campo electromagnético con energía 0,36 u.a. (**izquierda**) y 0,60 u.a. (**derecha**) al complejo con: (**a**) y (**b**) acoplamiento bajo ($\gamma = 0,03$) y (**c**) y (**d**) acoplamiento alto ($\gamma = 0,1$).

la figura 3.10, sin embargo en este caso, la inyección electrónica se produce desde el SC a la molécula.

Es importante aclarar que al utilizar los parámetros $\epsilon = -0,45$ y $\mu = -0,3$, se observó la misma tendencia que se muestra en la figura 3.11, en relación a la respuesta del sistema a acoplamientos grandes y pequeños. Sin embargo, debido a las energías de los orbitales H-L con respecto a las bandas del SC, la dirección en la que se inyectan las cargas es opuesta.

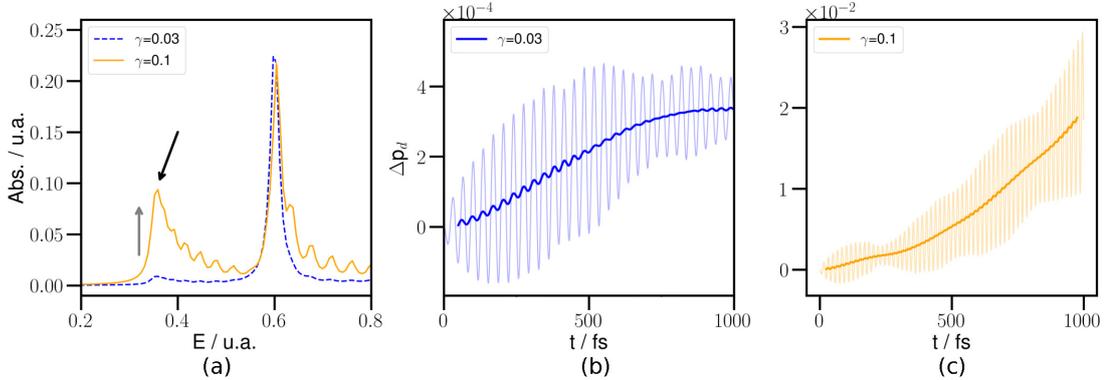


Figura 3.12: Gráficos de (a) espectro de absorción para distintos γ y Δp_d en función del tiempo aplicando un campo electromagnético con energía 0,36 u.a. a complejos con distintos acoplamientos: (b) $\gamma = 0,03$ y (d) $\gamma = 0,1$ utilizando $\epsilon = -0,45$ y $\mu = -0,3$ como parámetros fijos.

3.3. Conclusiones.

Los resultados obtenidos a lo largo del capítulo demuestran la efectividad del modelo para describir la dinámica electrónica del sistema molécula+SC bajo irradiación láser. Los cálculos para la DOS representan bien las BC y BV del SC separadas por un GAP y los orbitales H-L de la diatómica. Los espectros de absorción presentan claramente, en todos los casos, una banda que corresponde al SC con una energía que comienza en 1 u.a. (energía del GAP) y un pico debido a la transición H-L. Cuando hay acoplamiento entre el anillo y la molécula aparece una nueva banda debido a nuevas transiciones posibles entre el SC y la molécula diatómica.

Cuando ϵ toma valores positivos, los orbitales de la diatómica se encuentran más cerca de la BC y por ende las transiciones menos energéticas son las que ocurren desde el HOMO a la BC. Entonces, la transferencia electrónica se produce en esa dirección. Cuando ϵ toma valores negativos, los orbitales de la diatómica se encuentran mas cerca de la BV y las transiciones menos energéticas son las transiciones que ocurren desde la BV al LUMO. En este caso la transferencia genera una carga positiva en la BV.

Al variar la constante de acoplamiento se observó que cuando γ es pequeña predomina el mecanismo de transferencia de carga indirecta (en dos etapas) y cuando γ es grande predomina el mecanismo directo (en una etapa). Cuando la inyección electrónica se lleva a cabo en una sola etapa, se alcanza una mayor transferencia de carga con respecto a sistemas en el que opera el mecanismo indirecto. Este comportamiento concuerda con lo observado anteriormente en el grupo [39, 38], lo cual es otro indicio de que el modelo aunque sea simple representa bien el sistema

DSSC y los procesos que ocurren en la misma.

*CAPÍTULO 3. TRANSFERENCIA DE CARGA EN COMPLEJOS
COLORANTE+SEMICONDUCTOR UTILIZANDO UN MODELO TIGHT
BINDING.*

Capítulo 4

Eficiencia de la transferencia electrónica fotoinducida en complejos colorante-TiO₂.

Las DSSC son dispositivos fotovoltaicos que convierten la energía solar en corriente eléctrica. Desde la primera celda presentada en 1991 por O'Regan y Grätzel [15] (celda Grätzel) se han convertido en una tecnología alternativa a las celdas solares convencionales [51, 52].

Las DSSC convencionales o tipo n (figura 4.1, a la izquierda) están formadas por un colorante adsorbido a un SC nanocristalino tipo n con un amplio GAP como el TiO₂. El mecanismo de trabajo de estas celdas comienza cuando la irradiación solar promueve la fotoexcitación del colorante generando la inyección de electrones desde el orbital LUMO de la molécula a la BC de la nanopartícula (NP), seguido de la regeneración del colorante oxidado por un par redox (generalmente I⁻ / I₃⁻) en solución y finalmente la migración de cargas que son recolectadas por un electrodo conductor para completar el circuito [53, 54].

Las DSSC tipo p son un área ampliamente investigada, sin embargo, en los últimos años hubo un gran interés en la investigación de DSSC tipo p (4.1, a la derecha). Estos dispositivos, en cambio, convierten la energía solar a través de un proceso de reducción electroquímica inducida por la absorción de luz, seguido de la inyección de huecos en la BV de un SC tipo p obteniendo la reducción del colorante. El sensibilizador puede ser regenerado por el par redox si la velocidad del proceso de recombinación de carga entre el colorante reducido y el hueco en la BV es lento [55, 56, 57].

Para que el funcionamiento de una DSSC sea exitoso, todos los componentes deber ser seleccionados de manera que no sólo garanticen una buena eficiencia de la celda sino que también sean amigables con el medio ambiente y el costo de producción sea relativamente bajo.

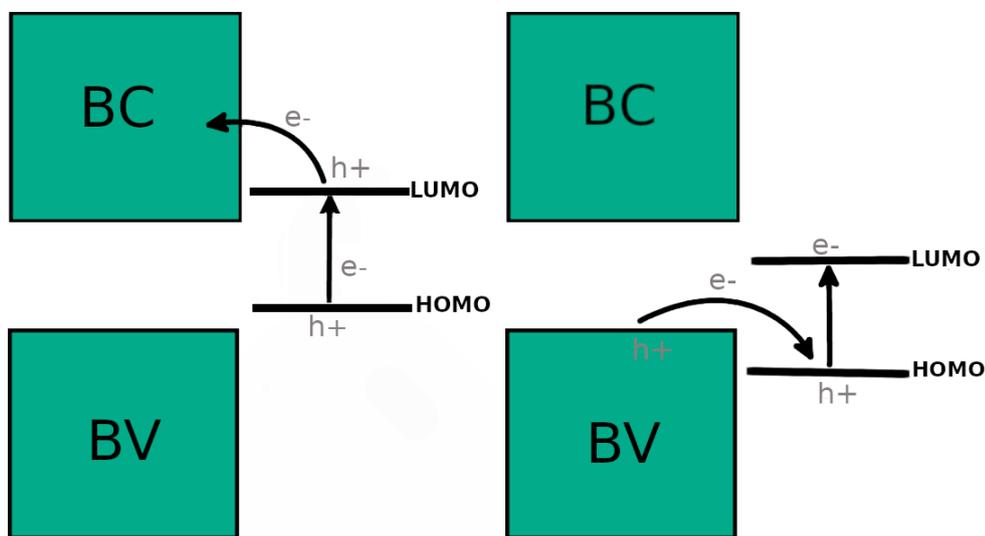


Figura 4.1: Sensibilización tipo n (izquierda), sensibilización tipo p (derecha).

En las DSSC tipo n se utiliza generalmente dióxido de titanio en fase anatasa (TiO_2) como electrodo semiconductor de óxido metálico o fotoánodo debido a las ventajas del material como su fácil síntesis, estabilidad, no toxicidad, bajo costo y también el amplio GAP (3,2 eV anatasa) [58]. La estructura cristalina anatasa del TiO_2 tiene una energía de borde más alta con respecto a otras formas cristalinas, lo que conduce a un mayor nivel de Fermi y voltaje de circuito abierto para la misma concentración de electrones en la BC.

En cambio, en las DSSC tipo p, otros materiales son comúnmente utilizados para preparar fotocátodos, entre ellos: NiO [59, 60, 55], AgCrO_2 [61], CuO [62, 63], CuSCN [64, 65], Cu_2O [66] y CuAlO_2 [67]. En particular, NiO se ha utilizado ampliamente en celdas de este tipo debido a su estabilidad, amplio GAP (3,6 eV – 4,0 eV) y debido al potencial de la BV el cual es adecuado para que el proceso de transferencia de electrones del SC al colorante ocurra (0,54 V frente a NHE a pH 7,30) [55].

El colorante, en ambos tipos de DSSC, debe tener ciertas características para un desempeño eficiente, esencialmente una absorción amplia y fuerte en el espectro visible y cercanas al IR para una mejor recolección de luz, estabilidad química, potencial redox apropiado de los orbitales HOMO y LUMO para que los procesos de inyección de carga y regeneración del colorante sean exitosos [68], fotoestabilidad y un grupo químicamente adsorbible para un acoplamiento fuerte con el SC. Se han estudiado colorantes novedosos para aumentar la eficiencia de las celdas. Para DSSC tipo n se han utilizado sensibilizadores a base de trifenilamina [69, 70, 71], azo heterociclos [72], indolina [73], triarilamina [74], carbazol [75, 70], ditienilpirazina [76], cumarina [77, 78, 79], porfirina [80, 16, 81] y quinolinas[82] mientras que

en DSSC tipo p colorantes a base de cumarina [83, 84, 85, 86], porfirina [87, 50], triarilamina [88], perileno diimidaz [89, 90], isoindigo [91], esquarina [92], arilamina [93], carbazol [94, 95], etc.

En trabajos previos, nuestro grupo demostró sensibilización tipo n y tipo p en NP de TiO_2 anatasa [38, 39] y polioxotitanato [46], respectivamente, por varios adsorbatos obteniendo una buena correlación con datos experimentales. Desarrollando más sobre la base de nuestra experiencia, en este capítulo mostramos cuán eficiente es el proceso de transferencia de carga en sistemas colorante+SC cuando los mismos son iluminados con radiación de banda ancha. Para eso, estudiamos tres sistemas colorante+ TiO_2 utilizando moléculas cuya estructura conjugada los convierte en buenos sensibilizadores para las DSSC: alizarina (**ALZ**) [38] y catecol (**CAT**) [39] y por otro lado **FSD101** [69] (ver figura 4.2), ya que se han obtenido muy buenas eficiencias con colorantes que tienen triples enlaces en su estructura [96, 16, 81]. Además de calcular los espectros de absorción de los sistemas colorante- TiO_2 y reportar un análisis detallado del proceso de transferencia de carga fotoinducida en los diferentes complejos iluminados con una perturbación sintonizada con la energía del máximo de absorción del espectro, estudiamos la dinámica electrónica del sistema al iluminar con todas las longitudes de onda del espectro solar a nivel del mar y con estos resultados calculamos la eficiencia de la transferencia de carga colorante+NP fotoinducida. Todas las simulaciones presentadas en este capítulo se basan en el modelo *tight binding* del funcional de la densidad dependiente del tiempo en tiempo real (**RT-TD-DFTB**), que describe el sistema en condiciones de no equilibrio.

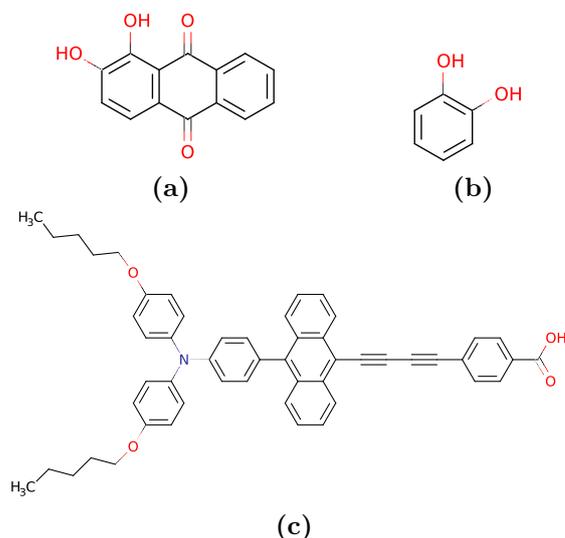


Figura 4.2: Compuestos estudiados: (a) ALZ, (b) CAT y (c) FSD101.

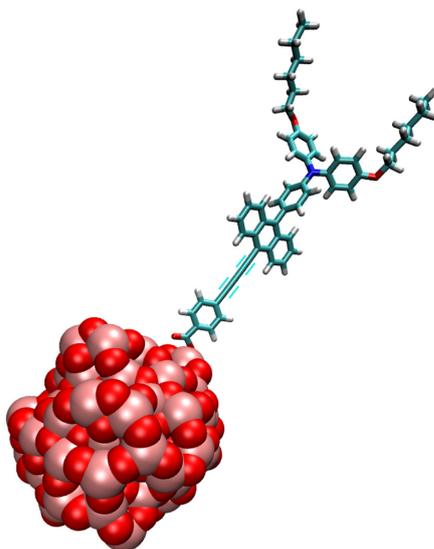


Figura 4.3: Estructura atómica del complejo FSD101-TiO₂.

4.1. Detalles computacionales.

Los espectros de absorción de los sistemas estudiados en este capítulo se calcularon utilizando los siguientes parámetros en las dinámicas electrónicas: paso de tiempo = 0,005 fs y 20000 pasos para las dinámicas, 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.

El estudio de la dinámica electrónica de los sistemas se realizó aplicando una serie de perturbaciones sinusoidales a cada sistema correspondiente al rango de longitudes de onda del espectro solar a nivel del mar (300 nm - 2500 nm). El paso de tiempo utilizado fue de 0,005 fs y la cantidad de pasos 20000 para simular 100 fs. En este tipo de simulación la intensidad de campo fue de $0,01 \text{ V \AA}^{-1}$, es decir, fuera del régimen de respuesta lineal.

4.2. Espectros de absorción óptica.

Para todos los cálculos realizados en este capítulo utilizamos una NP de TiO₂ anatasa de 270 átomos (90 unidades de TiO₂, figura 4.3) y **ALZ**, **CAT** y **FSD101** como colorantes sensibilizadores (figura 4.2). La NP se generó a partir de simulaciones de dinámica molecular con LAMMPS a 300 K utilizando el campo de fuerza Matsui-Akaogi [97]. Este potencial se ha utilizado antes para varios estudios estructurales de TiO₂ a nanoescala [39]. Luego, se realizó la optimización de

4.2. ESPECTROS DE ABSORCIÓN ÓPTICA.

geometría del SC y los colorantes aislados con el paquete *dftb+*. Finalmente, se agregaron las moléculas a los sitios de la NP y se realizó nuevamente una optimización con *dftb+* incluyendo sólo las coordenadas del sensibilizador y las cinco unidades de TiO₂ más cercanas al punto de unión colorante+NP.

En la tabla 4.1 se comparan las energías de absorción (E_{ab}) obtenidas teóricamente con TD-DFTB y experimentalmente de literatura, tanto para colorantes libres como para los complejos colorante+NP. Es importante mencionar que los espectros de absorción de los sensibilizadores y complejos medidos experimentalmente se registran, generalmente, en disolventes orgánicos, como por ejemplo acetonitrilo (ACN), el cual presenta baja viscosidad [98]. Sin embargo, los resultados que se muestran aquí corresponden al sistema en vacío. Además los valores tabulados corresponden a la energía de excitación más baja en cada caso.

Colorante	E_{ab} colorante libre / eV		E_{ab} colorante adsorbido / eV	
	TD-DFTB	experimental	TD-DFTB	experimental
ALZ	2,85	2,88 [99]	2,44	2,48 [99]
CAT	4,55	4,43 [100]	3,00	3,18 [100]
FSD101	2,40	2,77 [69]	2,43	2,89[69]

Tabla 4.1: Energías de absorción (E_{ab}) para las excitaciones de más baja energía (en eV) para colorantes libres y sistemas colorante+NP, obtenidos por el método TD-DFTB (en vacío) y valores experimentales encontrados en literatura. El GAP óptico de la NP con 90 unidades de TiO₂ calculado con *dftb+* es de 3,07 eV [1].

En primer lugar, observamos que ambos valores absolutos de E_{ab} concuerdan en general, de forma cualitativa e incluso cuantitativamente para ALZ. Los valores de las energías cambian tras la absorción de los colorantes CAT y ALZ a excepción de FSD101 en donde el cambio es muy pequeño. La aparición de una nueva banda de absorción cuando se une CAT a la NP coincide con los datos encontrados en literatura. En cuanto a las relaciones de absorción entre el colorante libre y las bandas de colorante adsorbido, en general, concuerdan cualitativamente con los datos experimentales. En el caso de la molecula FSD101, el máximo de absorción aumenta con la adsorción tanto teórica como experimentalmente. Sin embargo, el aumento que muestra TD-DFTB es mayor.

De estudios previos [38, 39] se sabe que ALZ es una molécula que exhibe un mecanismo de inyección indirecto (tipo I) mientras que CAT exhibe un mecanismo directo (tipo II) para la inyección de electrones. Estos trabajos sugieren que es posible predecir el mecanismo de inyección electrónica de los complejos, analizando y comparando los espectros de absorción del colorante y la NP aislados con respecto al espectro del sistema colorante-TiO₂. En los mismos se llegó a la conclusión de que el mecanismo indirecto se produce a través de un orbital localizado principalmente en la molécula. De lo contrario, el mecanismo directo requiere un fuerte

CAPÍTULO 4. EFICIENCIA DE LA TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FOTOINDUCIDA EN COMPLEJOS COLORANTE-TiO₂.

acoplamiento electrónico entre la BC o la BV del SC y la molécula, debido a que la excitación involucra dos orbitales, uno localizado en el colorante y el otro en el SC. En el mecanismo de inyección directa aparece una nueva banda en el espectro del complejo colorante+NP, que corresponde a la excitación de transferencia de carga, mientras que no se observa ninguna banda nueva en el caso del mecanismo de inyección indirecto.

En los espectros del sistema ALZ+NP (figura 4.4 (a)), se puede observar que la banda de menor energía sufre un corrimiento hacia el rojo junto con la adsorción de la molécula sobre la NP de TiO₂, sin embargo, no aparece una nueva banda en la región visible cuando esto ocurre. El sistema CAT+NP (figura 4.4 (b)) muestra la aparición de una nueva banda de transición a 3,00 eV cuando se produce la unión del colorante a la NP y por último, en el caso de FSD101+NP (figura 4.4 (c)), los espectros no muestran un cambio significativo para la banda de menor energía ni la aparición de nuevas bandas cuando el colorante está adsorbido en el SC por lo que el mecanismo de inyección electrónica es indirecto.

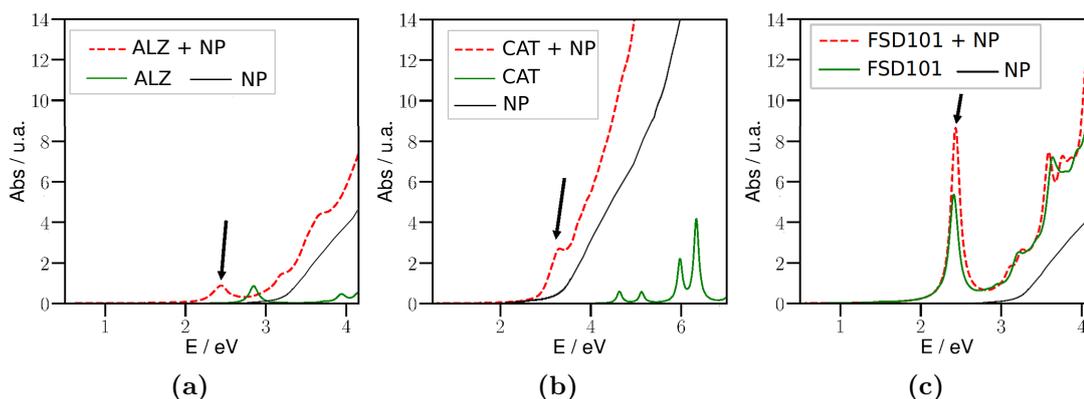


Figura 4.4: Superposición de los espectros ópticos de colorantes aislados, NP aislada y complejos: (a) ALZ+NP, (b) CAT+NP y (c) FSD101+NP.

4.3. Transferencia de carga.

La figura 4.5 muestra la evolución de la distribución de carga dependiente del tiempo en el colorante y la NP tras la fotoexcitación del complejo colorante+TiO₂ con una perturbación sinusoidal del campo eléctrico dependiente del tiempo con la frecuencia de la banda de absorción de energía más baja de cada espectro: 2,44 eV para ALZ+NP, 3,00 eV para CAT+NP y 2,43 eV para FSD101+NP (ver flechas de la figura 4.4 y tabla 4.1), y con dirección del momento dipolar de transición del sistema total. En general, en la figura 4.5 se puede observar que existe una

transferencia neta de carga en todos los sistemas. Las moléculas CAT y FSD101 se cargan positivamente a medida que aumenta el tiempo, mientras que la NP, en ambos sistemas, se carga negativamente. Estos resultados indican que con la fotoexcitación del colorante, la carga se transfiere del colorante a la BC de la NP, proceso que induce inyección de electrones. En el caso de ALZ, la molécula se carga negativamente en conjunto con la evolución temporal, mientras que el SC adquiere una carga positiva. En este sistema, los electrones se transfieren desde la BV del SC al HOMO de la molécula, en contraste con los otros colorantes estudiados.

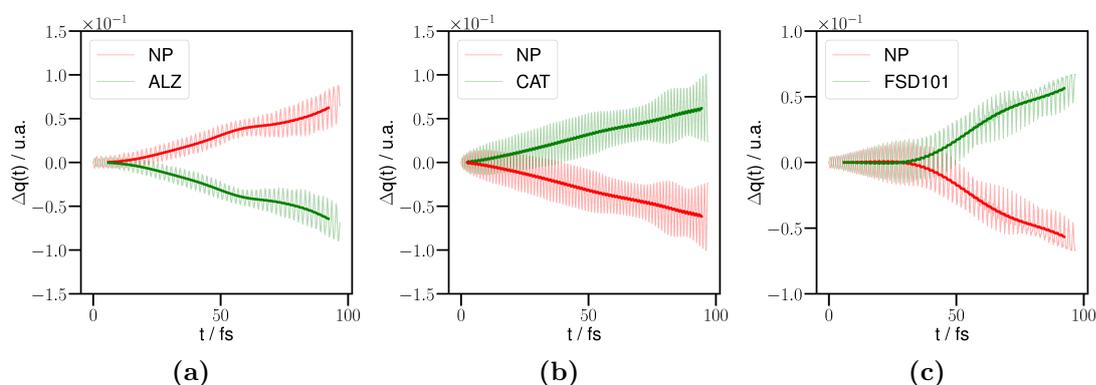


Figura 4.5: Evolución de la carga durante las simulaciones de inyección electrónica para iluminaciones a 2,44 eV para ALZ+NP (a), a 3,00 eV para CAT+NP (b) y a 2,43 eV para FSD101+NP (c).

En la figura 4.6 se observan las densidades de estados proyectada (pdos) para cada colorante y la NP y también las representaciones esquemáticas de los diferentes procesos de inyección de carga en los complejos estudiados. Como se mencionó en los gráficos de evolución temporal de las cargas (figura 4.5), los sistemas CAT+NP y FSD101+NP muestran transferencia electrónica desde el colorante al SC. Dicho proceso ocurre debido al posicionamiento energético del orbital LUMO de cada sensibilizador, el cual permite el acoplamiento del mismo con la BC del SC (ver figuras 4.6 (b) y (c)). A pesar de que en los dos complejos la dirección en la que se transfiere carga es la misma, el mecanismo por el cuál se lleva a cabo es distinto en cada caso. El complejo CAT+NP muestra un mecanismo de tipo directo y por ello la carga se transfiere en un sólo paso (b), mientras que en el sistema FSD101+NP (c) opera el mecanismo en dos pasos o indirecto, tal como muestra en los esquemas de la figura 4.6. Con respecto al sistema ALZ+NP, se observa transferencia electrónica desde la BV al HOMO en el gráfico de cargas en función del tiempo (figura 4.5 (a)). En este caso, el orbital HOMO se encuentra energéticamente dentro de la BV, lo cual permite la interacción entre ambas partes. En el complejo ALZ+NP opera un mecanismo de tipo indirecto, como se

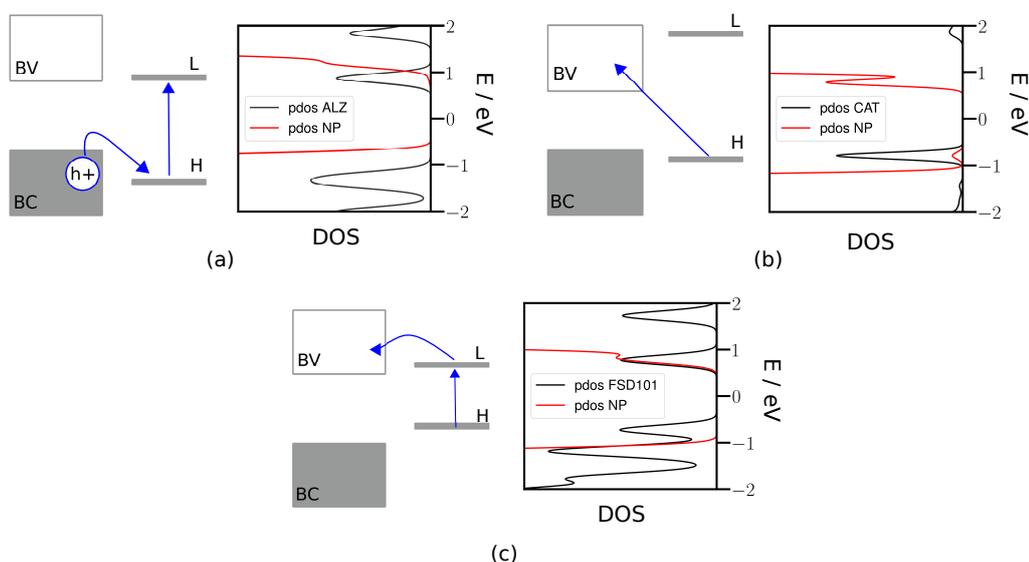


Figura 4.6: Representación esquemática que muestra el mecanismo de transferencia de carga en cada sistema colorante+NP al iluminar con un láser sintonizado con el máximo de excitación de la banda menos energética del espectro: **(a)** ALZ+NP, **(b)** CAT+NP, **(c)** FSD101+NP. A su vez se muestran las densidades de estados proyectada (pdos) de los respectivos colorantes y la NP.

muestra en el esquema (a).

En el grupo de investigación se realizaron estudios de la dinámica electrónica en complejos colorante+NP de ZnO utilizando la técnica TD-DFTB como herramienta. El trabajo de Mansilla *et al* [37] utiliza diversas moléculas, entre ellas CAT y ALZ (ver figuras 4.7 (a) y (d)) como sensibilizadores adsorbidos a la NP. El artículo muestra que la transferencia de carga generada en los complejos al iluminar con la energía de los máximos de absorción alcanza valores del orden de $|1 \times 10^{-3}|$ y $|1 \times 10^{-2}|$, respectivamente. Estos resultados se compararon cualitativamente con la transferencia de carga de los complejos colorante+NP de TiO₂ obtenidas en este capítulo. El análisis es válido debido a que en ambas investigaciones la amplitud del campo utilizada es la misma ($0,01 \text{ V \AA}^{-1}$) y además se empleó sólo una molécula de colorante. Es importante recordar que la absorción de la radiación (en estos sistemas) está dada principalmente por el sensibilizador. La transferencia de carga que se observa en los complejos ALZ+NP ZnO y CAT+NP ZnO son menores con respecto a ALZ+NP TiO₂ y CAT+NP TiO₂, ya que en estos últimos se alcanzan valores de $|1 \times 10^{-1}|$. Los cálculos teóricos con dftb+ indican que en fotoelectrodos de TiO₂ con CAT y ALZ como sensibilizadores, se transfiere mayor carga con respecto a ZnO, lo cual contribuye a una eficiencia mayor en la celda por parte del primer SC. Sin embargo, es necesario considerar todos los procesos que ocurren en

la DSSC para calcular la eficiencia global.

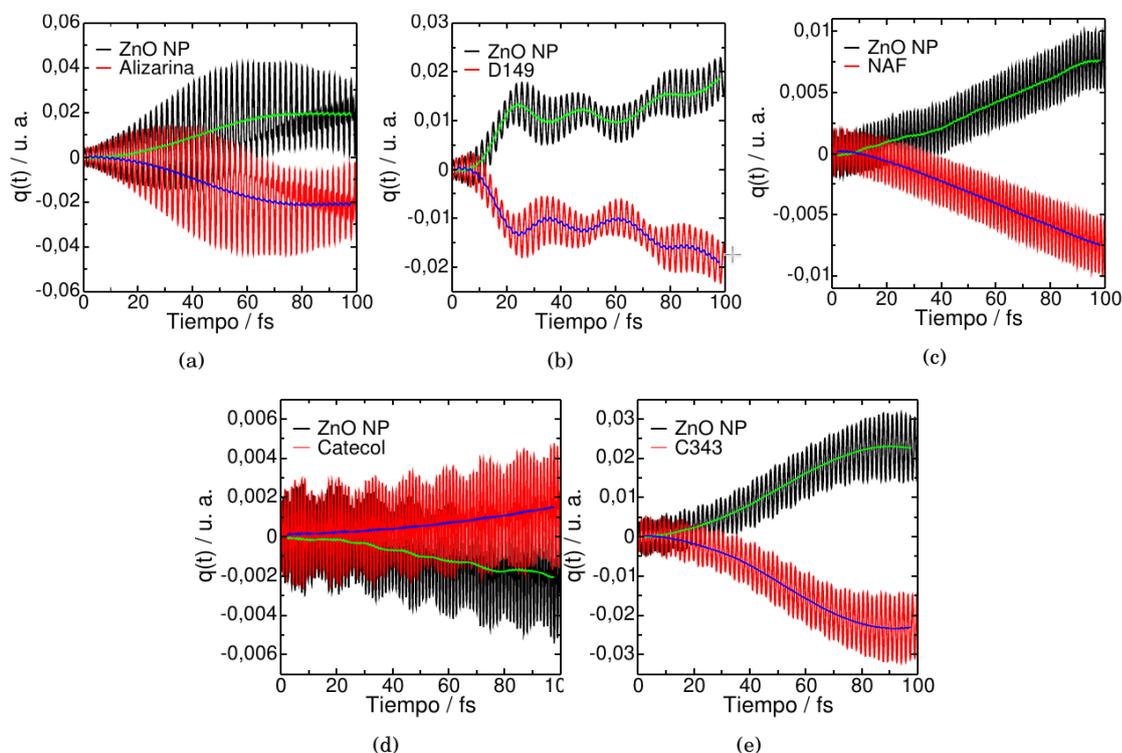


Figura 4.7: Transferencia de carga para sistemas colorante+NP de ZnO utilizando: (a) Alizarina, (b) indolina D149, (c) 1,2-Naftalenodiol, (d) catecol, (e) cumarina C343. La curva roja representa la carga en la NP y la curva negra la carga en el colorante. Extraído de [2].

4.3.1. Eficiencia de la transferencia de carga.

La figura 4.8 muestra los espectros de absorción de los complejos, la corriente de transferencia de carga promedio en una ventana de simulación de 100 fs y la eficiencia del proceso de inyección de carga. La corriente promedio se obtuvo calculando la pendiente de la carga con respecto al tiempo para cada una de las energías analizadas en la ventana de simulación, es decir, sintonizando láseres con ondas sinusoidales con longitudes de onda que se encuentran dentro del espectro solar a nivel del mar: 300 nm - 2500 nm o 0,5 eV - 4,15 eV. La aproximación empleada es válida ya que la carga transferida es lineal en el tiempo [101], dentro de la ventana tal como muestra la figura 4.9. Esto está relacionado con el hecho de que las simulaciones se realizaron dentro del régimen de respuesta lineal o bajo un campo externo pequeño. La eficiencia del proceso de transferencia de carga

CAPÍTULO 4. EFICIENCIA DE LA TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FOTOINDUCIDA EN COMPLEJOS COLORANTE-TIO₂.

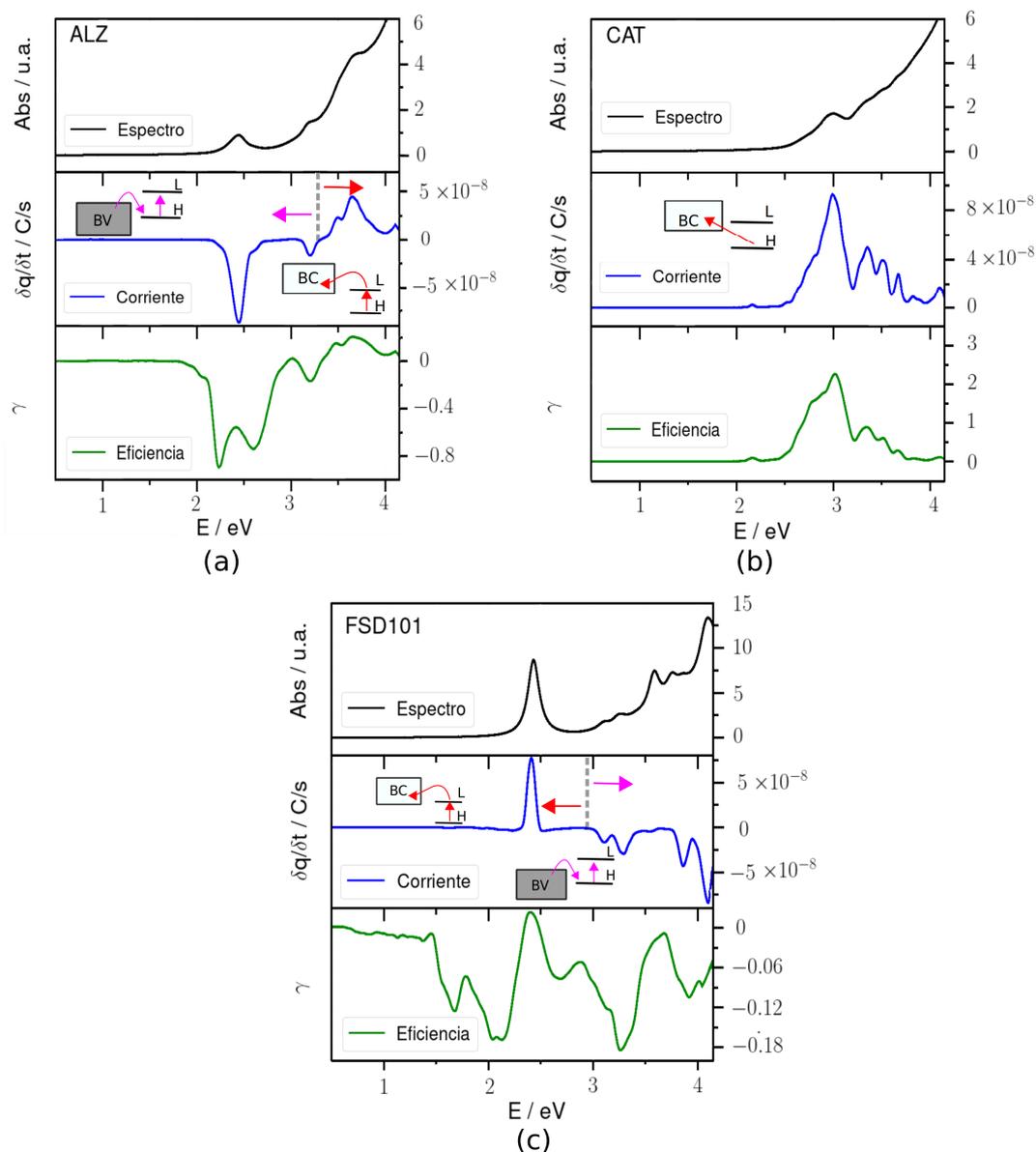


Figura 4.8: Espectros de absorción para los sistemas colorante+TiO₂ comparados con las pendientes de los promedios de las cargas dependientes del tiempo y la eficiencia del proceso de transferencia de carga entre el colorante y la NP (γ) para ALZ (a), CAT (b) y FSD101 (c) en función de la energía (E). Los valores positivos en las pendientes y las eficiencias corresponden a transferencia de electrones desde el colorante a la NP, mientras que valores negativos indican transferencia de huecos.

entre el colorante y la NP (γ) se calculó también para cada energía a partir de la relación entre el flujo de fotones absorbidos y el número de portadores de carga recolectados. Para obtener el número de fotones por segundo, se obtuvo primero la potencia absorbida en cada frecuencia con la pendiente de la energía total del sistema en función del tiempo. En este caso, la energía total también es lineal en el tiempo debido al régimen de respuesta lineal. Los valores del número de portadores de carga se obtuvieron a partir de las corrientes promedio obtenidas previamente.

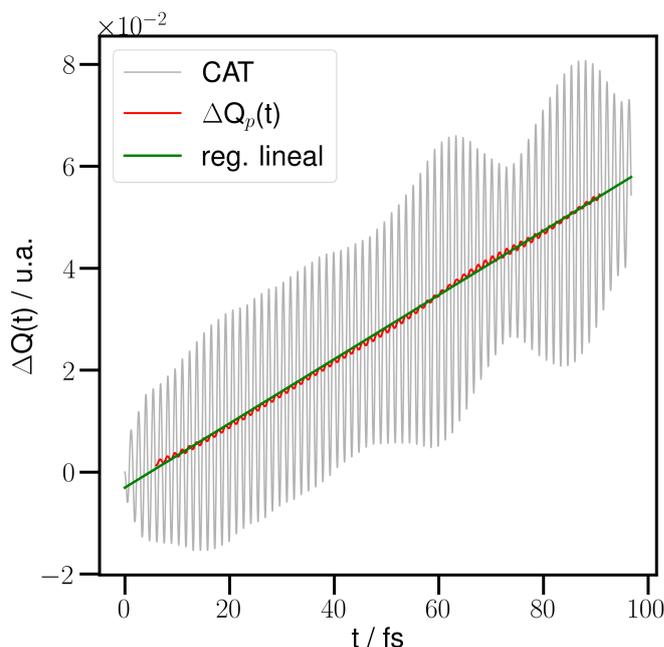


Figura 4.9: Evolución de la carga del CAT en el tiempo del sistema CAT+NP para una iluminación a 3,00 eV. En rojo se muestra la transferencia de carga promedio ($\Delta Q_p(t)$) y en verde el ajuste lineal de los datos.

Los valores de corriente obtenidos para CAT-TiO₂ (figura 4.8 (b)) son positivos en todas las longitudes de onda incidentes y se observa una corriente máxima (positiva) a 3,00 eV. Este valor es el mismo que se obtuvo como máxima absorción en el espectro de absorción óptica. El hecho de que el valor máximo de la corriente obtenida en función de las cargas del colorante sea positivo y se observe como consecuencia de iluminar el sistema con la longitud de onda de absorción máxima indica transferencia de electrones desde el orbital HOMO a la BC del SC, lo cual concuerda con los resultados de trabajos previos [39]. La pérdida de electrones del colorante por inyección de los mismos en la NP, produce que la molécula se cargue positivamente respecto a la distribución de cargas inicial.

Para los otros dos colorantes, los valores positivos y negativos de la corriente promedio en los gráficos de las figuras 4.8 (a) y (c) indican la existencia de dos

CAPÍTULO 4. EFICIENCIA DE LA TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FOTOINDUCIDA EN COMPLEJOS COLORANTE-TiO₂.

direcciones de inyección diferentes que operan en diferentes longitudes de onda dentro del espectro solar. Para ALZ-TiO₂ (a) en el rango 1,8 eV - 3,32 eV se observa transferencia electrónica desde la BV hacia el orbital HOMO (T-VH) y de 3,32 eV a 4,15 eV transferencia desde el LUMO a la BC (T-LC). En este caso, también se observa una corriente máxima en la absorción máxima a 2,44 eV pero el valor es negativo y por ende la molécula se carga negativamente en el tiempo. Esto significa que a esa energía ocurre un proceso tipo T-VH. En el gráfico de corriente de FSD101-TiO₂ (c), se observa T-VH en los intervalos 1,8 eV - 2,3 eV y 2,5 eV - 4,15 eV y T-LC en el intervalo 2,3 eV - 2,5 eV. La corriente es máxima cuando el sistema se ilumina con la longitud de onda del máximo de absorción a 2,43 eV y muestra transferencia desde el colorante al SC como el complejo CAT-TiO₂. En la figura 4.8 también se observa que cuando se ilumina a energías más altas o longitudes de onda más cortas, que corresponde a la banda de absorción de la NP (ver los espectros de absorción, figura 4.4) para ALZ-TiO₂ y FSD101-TiO₂ la carga se transfiere en sentido opuesto al obtenido al iluminarse con la energía que absorbe el colorante y este comportamiento no se observa para CAT-TiO₂. Finalmente, también se puede ver en la figura 4.4 que los gráficos de corriente promedio revelan más información sobre las bandas de absorción del colorante en el sistema, con respecto al espectro de absorción y que muchas características se pueden determinar dentro del rango de absorción donde la banda de la NP domina el espectro.

Una característica de los sistemas ALZ+NP y FSD101+NP es que la transferencia de tipo T-LC ocurre solo por encima o por debajo de un cierto umbral de energía, respectivamente. Esto se puede observar en los diagramas que se muestran en la figura 4.8. En el segundo complejo, las transiciones de energía más bajas son todas de tipo n. Sin embargo, a medida que aumenta la energía de excitación, se promueven electrones de orbitales por debajo del HOMO, que deben solaparse con más fuerza con la BV de la NP para mostrar transferencia desde la BV al HOMO (tipo p). En el complejo CAT+NP, no se observa este comportamiento debido a que todas las transiciones energéticas corresponden a sensibilización tipo n.

Las eficiencias de los procesos de transferencia de carga entre los colorantes y la NP (γ) se muestran en la figura 4.8. Es importante aclarar que los cálculos en esta sección se basaron en la evolución temporal de las cargas de los colorantes. De esta manera, valores de corriente positiva indican transferencia de carga desde la molécula a la NP, ya que los electrones se inyectan en el SC originando carga positiva en el sensibilizador. Cuando la carga es negativa, ocurre el proceso inverso, es decir que la transferencia se produce desde la NP a la molécula. Como los valores de eficiencias de transferencia de carga de los complejos se obtienen de la corriente promedio, conservan el signo de la misma.

Para el sistema ALZ-TiO₂ se observa un pico máximo a 2,23 eV con $\gamma = -0,89$.

Como el valor obtenido es negativo en este complejo, la mayor eficiencia del proceso de transferencia de carga se observa cuando se inyectan electrones de la BV en el colorante. En cambio, para CAT-TiO₂, se observa un pico con $\gamma = 1,7$ a $3,00$ eV y se inyectan electrones desde el colorante a la BC. En este caso, a diferencia del complejo con ALZ como colorante, la energía de absorción máxima coincide con la energía del valor más alto de γ . El hecho de que la eficiencia tenga un valor superior a 1 para este sistema se puede atribuir, por un lado, al mecanismo de inyección directa debido al fuerte acoplamiento entre la NP y el CAT y por otro al hecho de que la radiación electromagnética es tratada clásicamente. Como hemos descrito en trabajos anteriores [38], es apropiado un enfoque de la teoría de perturbaciones de primer orden en el que la población inyectada en el LUMO escapa a una velocidad constante a la BC. Entonces, la energía que ingresa se utiliza para bombear electrones desde el HOMO al LUMO, que luego escapan a múltiples estados de la BC de una manera incoherente y adiabática (sin inversión de energía) caracterizada por una constante de velocidad simple. De esta manera, se puede obtener una gran eficiencia si la población del LUMO se mantiene en un estado estable, invirtiendo una pequeña cantidad de energía solo para promover electrones que luego se transfieren adiabáticamente sin costo adicional de energía.

En el sistema FSD101-TiO₂ se observa una eficiencia máxima de $\gamma = -0,18$ para una iluminación de alrededor $3,26$ eV, dada por la transferencia electrónica desde la BV al colorante. Por otro lado, a energías inferiores a $2,30$ eV se logra una gran eficiencia en una zona del espectro para la cual no se puede observar transferencia de carga ni absorción de energía apreciables. Un comportamiento similar ocurre para el caso de ALZ-TiO₂, donde las eficiencias máximas corresponden a los lados de la banda de absorción principal a $2,33$ eV.

En los complejos ALZ-TiO₂ y FSD101-TiO₂, el acoplamiento de los colorantes a los estados de la NP es menor que en CAT-TiO₂ como se puede inferir de los espectros de absorción mostrados en la figura 4.4. Los dos primeros sistemas muestran, cualitativamente, menores cambios en el espectro a diferencia del complejo con CAT. El acoplamiento de ALZ se puede caracterizar como intermedio entre CAT y FSD101, ya que existe una pequeña superposición espectral entre el borde de absorción de la NP y el colorante. También se observa una renormalización de la excitación (diferencias en el espectro con respecto a la absorción de la molécula aislada) de aproximadamente $0,3$ eV. El acoplamiento de FSD101 es el más bajo de los tres casos estudiados, debido a la pequeña renormalización de la energía y la pequeña superposición espectral. En los casos en los que el acoplamiento es chico, no se puede asumir que en el régimen resonante la población del orbital LUMO del colorante se encuentra en un estado estable, ya que el acoplamiento no es lo suficientemente fuerte como para expulsar la carga del LUMO a la misma velocidad con la que es bombeada por el campo externo. Por lo tanto, se muestra

que en los casos de resonancia, es decir ALZ-TiO₂ y FSD101-TiO₂, la eficiencia no es máxima. Se logran eficiencias más altas en zonas del espectro que muestran una pequeña absorción y, a su vez, una transferencia de carga no despreciable. En estas situaciones, dado que la velocidad con la que se excitan electrones LUMO es pequeña, incluso un pequeño acoplamiento a la NP puede forzar a que la población bombeada se transfiera y el sistema se encuentre en un régimen similar al descrito anteriormente.

En la tabla 4.2 se comparan las eficiencias calculadas en los máximos de absorción (γ_{ab}) con las eficiencias máximas (γ_{max}), para los tres complejos analizados, en el rango 0,5 eV - 4 eV. También se indican los portadores de carga inyectados en el SC cuando se ilumina con la energía de interés. Como se mencionó previamente, los sistemas con colorantes ALZ y FSD101 presentan mayor eficiencia de transferencia de carga en energías que no se corresponden con el máximo de absorción. En el complejo FSD101+NP, se observa que el valor γ_{max} se obtiene mediante la transferencia de carga desde el SC a la molécula mientras que en γ_{ab} , la inyección electrónica ocurre desde la molécula al SC.

Colorante	γ_{ab}	P_{ab}	γ_{max}	P_{max}
ALZ	-0,55 (2,45 eV)	huecos	-0,89 (2,30 eV)	huecos
CAT	1,70 (3,00 eV)	electrones	1,80 (3,00 eV)	electrones
FSD101	0,02 (2,40 eV)	electrones	-0,18 (3,26 eV)	huecos

Tabla 4.2: Eficiencias de transferencia de carga para los máximos de absorción (γ_{ab}) y eficiencias de transferencia de carga máximas (γ_{max}). En cada caso se informan los portadores de carga generados en el SC cuando se ilumina con los máximos de absorción (P_{ab}) y con las energías que producen eficiencia máxima (P_{max}).

4.3.2. Cálculos de respuesta lineal.

En la figura 4.8 se observa que el sistema FSD101+NP en el rango de energías 0,5 eV - 2,0 eV no muestra absorción ni corriente apreciable en la escala mostrada, sin embargo, la eficiencia de la transferencia de carga es apreciable.

Para justificar estos resultados obtenidos realizamos cálculos a nivel DFTB dependiente del tiempo basado en la teoría de respuesta lineal implementado en el paquete dftb+ [102]. Esta herramienta es muy importante ya que nos permitió constatar que efectivamente hay absorción a partir de 1,5 eV y en el rango que nos interesa (ver figura 4.10) a pesar de que en los gráficos mostrados en la sección anterior no se pudo apreciar dicha absorción. Sin embargo está presente e influye en el valor final de eficiencia. Con estos resultados, corroboramos que los valores obtenidos de eficiencia cobran sentido.

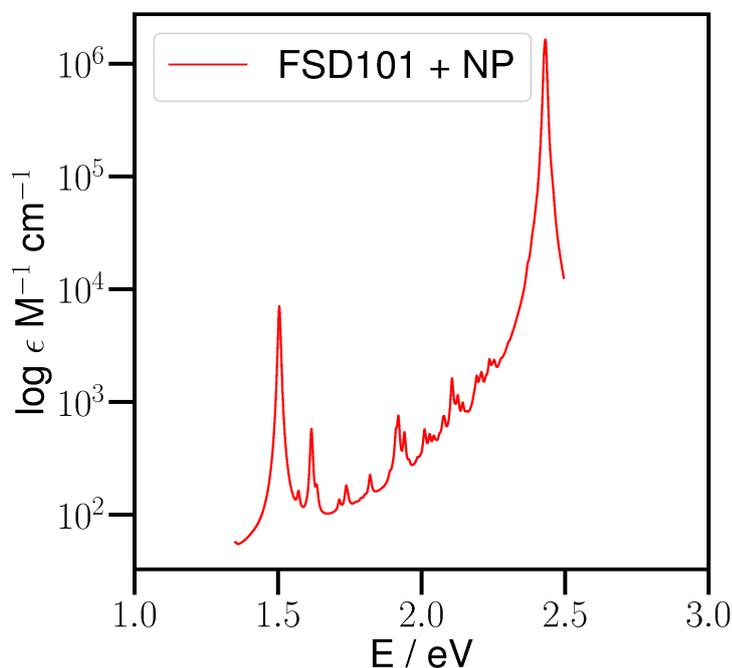


Figura 4.10: Espectro de respuesta lineal para el sistema FSD101+NP: logaritmo del coeficiente molar de extinción (ϵ) en función de la energía (E).

4.4. Conclusiones.

Los espectros de absorción óptica, además de mostrar una buena concordancia con los datos experimentales, revelan los mecanismos de inyección electrónica de cada uno de los sistemas: CAT-TiO₂ presenta mecanismo tipo II (o directo) mientras que ALZ-TiO₂ y FSD101-TiO₂ presenta un mecanismo de tipo I (o indirecto). Los mecanismos de transferencia de carga encontrados teóricamente con dftb+ para los complejos de ALZ y CAT coinciden con evidencia experimental [103, 99].

Iluminando con la energía del máximo de absorción observamos transferencia de carga en los tres complejos. En CAT-TiO₂ y FSD101-TiO₂ la inyección electrónica ocurre desde el colorante a la NP, mientras que en ALZ-TiO₂ la transferencia de carga ocurre desde la NP al colorante. Estos resultados muestran correlación entre los cálculos de evolución temporal de las cargas y densidad de estados proyectada.

Las principales conclusiones de este capítulo están relacionadas con los resultados obtenidos del estudio de los sistemas bajo iluminación sobre una amplia banda de energías, correspondiente a todo el ancho del espectro solar. Aunque la mayoría de los trabajos en literatura realizan estudios enfocados en los máximos de absorción [104, 105], nuestro objetivo fue explorar otras zonas del espectro y analizar si es posible alcanzar mayores eficiencias de transferencia de carga. Se observó que

CAPÍTULO 4. EFICIENCIA DE LA TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FOTOINDUCIDA EN COMPLEJOS COLORANTE-TiO₂.

para el complejo con CAT solo hay transferencia de electrones desde el sensibilizador al SC en todo el rango mientras que con los otros sistemas, dependiendo de la energía incidente, puede haber transferencia desde la molécula al SC o viceversa. Finalmente, al investigar las eficiencias del proceso primario de transferencia de carga, se observó que el valor mayor de γ no se obtiene necesariamente al iluminar en el máximo de absorción. Además, la eficiencia global del proceso de transferencia está dada por un compromiso entre la transferencia de electrones desde la molécula a la NP y el proceso inverso. Para ALZ-TiO₂ y FSD101-TiO₂ la mayor γ ocurre por la inyección de electrones desde la BV al HOMO y no con la energía de máxima absorción. En CAT-TiO₂, la mayor eficiencia viene dada por la inyección desde el HOMO a la BC con la energía del máximo de absorción.

Capítulo 5

Transferencia de carga en complejos *nanowires* de ZnO wurtzita + catecol.

El óxido de zinc (ZnO) es un material SC, compuesto por elementos de los grupos II-VI, de GAP amplio y directo (3,37 eV a temperatura ambiente) [106]. En los últimos años ha generado un gran interés en la comunidad científica debido al gran número de aplicaciones prácticas que abarcan desde la pintura, la fotocatalisis hasta la medicina [3, 107]. Las propiedades físicas del ZnO y su amplio GAP acoplado a la alta energía de enlace de excitones (60 meV) [108, 109] hace que sea un material adecuado para aplicaciones optoelectrónicas [110, 111], de esta manera, las nanoestructuras de ZnO también se emplean en el campo de la producción de energía fotovoltaica.

El ZnO puede cristalizar en estructura sal de roca, cúbica (blenda de zinc) o hexagonal (wurtzita) (ver figura 5.1), siendo esta última la más estable termodinámicamente en condiciones ambientales. Es un SC tipo n nativo debido a la desviación en la estequiometría que se origina a partir de las vacancias de oxígeno (V_O) y los átomos de zinc intersticial (Zn_i) [112]. Los trabajos científicos de Look *et al.* [113, 114] sostienen que el Zn_i es el donante superficial nativo dominante en ZnO y otros proponen que la conductividad tipo n de las películas de ZnO dopadas involuntariamente se debe solo al hidrógeno [115]. Esta suposición tiene sentido ya que el hidrógeno siempre está presente en todos los métodos de crecimiento y puede difundir fácilmente en el ZnO en grandes cantidades debido a su gran movilidad. Cálculos de primeros principios basados en métodos de DFT también sostienen que el hidrógeno incorporado involuntariamente actúa como una fuente de conductividad y se comporta como un donante superficial en el ZnO [116].

El dopaje tipo n del ZnO es relativamente sencillo en comparación con el dopaje tipo p. Los elementos Al, Ga e In del grupo III como elementos sustitutos de Zn

y los elementos Cl e I del grupo VII como elementos sustitutos de O pueden utilizarse como dopantes tipo n [117]. Sin embargo, es difícil alcanzar un buen dopaje tipo p en el ZnO. Una de las causas es la autocompensación causada por defectos intrínsecos, es decir, en un intento de dopar el material tipo p, ciertos defectos nativos que actúan como donantes pueden formarse espontáneamente y compensar deliberadamente aceptores [118], otra posibilidad es la baja solubilidad del dopante en el material.

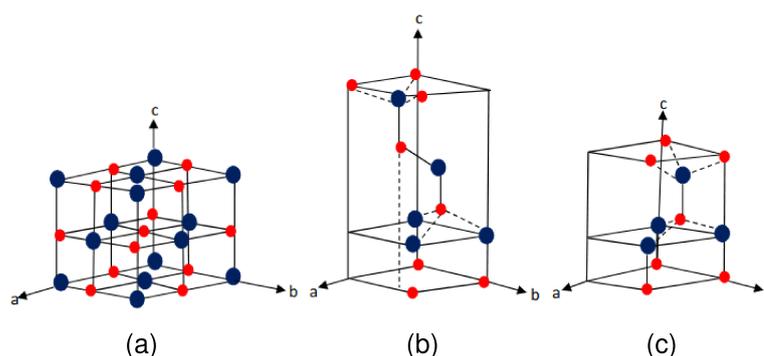


Figura 5.1: Estructuras cristalinas de ZnO: **(a)** sal de roca, **(b)** blenda de zinc y **(c)** wurtzita. Los círculos rojos y azules representan a los iones de zinc y oxígeno, respectivamente.

El óxido de zinc es un material amigable con el medio ambiente, en consecuencia, existe un interés en estudiar el ZnO en forma de polvos, monocristales, películas delgadas o nanoestructuras. Se han reportado una gran variedad de morfologías nanoestructuradas de ZnO como *nanowires*, *nanorods*, *tetrapods*, *nanoribbons/belts*, *clusters* [107, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125], etc., como muestra la figura 5.2. Los *nanowires* (nw) son SC unidimensionales que han captado la atención debido a sus propiedades físicas derivadas del confinamiento cuántico, como el transporte cuántico electrónico y la recombinación radiativa mejorada de portadores. Estas nanoestructuras son los sistemas ideales para estudiar los mecanismos de transporte en sistemas unidimensionales, que son beneficiosos no sólo para comprender los fenómenos fundamentales en sistemas de baja dimensión sino también para desarrollar nanodispositivos de nueva generación con alto rendimiento [112]. Los nw son prometedores en amplias aplicaciones y son los bloques de construcción fundamentales para la fabricación de nano-láseres de longitud de onda corta, transistores de efecto de campo, sensores ultrasensibles de gas de tamaño nanométrico, nanoresonadores, transductores, emisores de campo, etc. [119, 126, 127, 128]. De acuerdo a la literatura [129, 130, 131, 132], los nw de ZnO wurtzita también son buenos candidatos para fotoelectrodos en las DSSC, no solo por las ventajas de la morfología, al proporcionar una ruta directa a los electrones, sino también por

las propiedades que proceden del material como la alta movilidad electrónica con respecto a otros SC, crecimiento anisotrópico, la facilidad de cristalización, etc. [133, 134] que también aportan al buen funcionamiento de la celda.

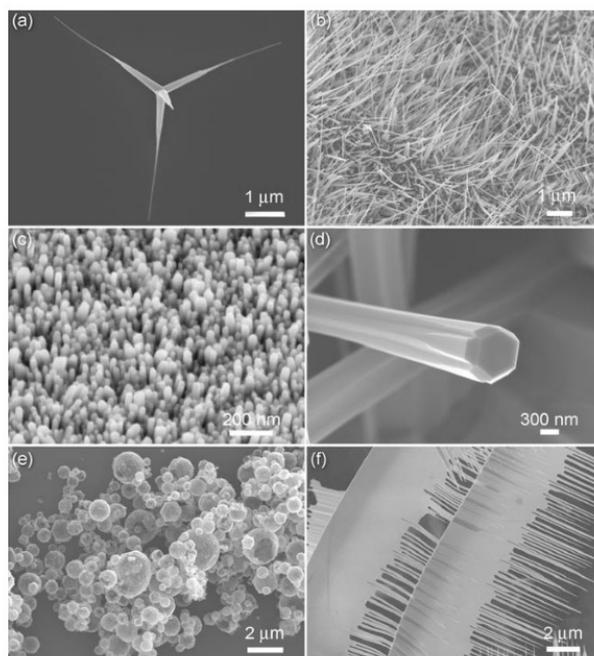


Figura 5.2: (a-f) Imágenes representativas de microscopía electrónica de barrido de diversas morfologías de nanoestructura de ZnO. Extraído de [3].

Como se mencionó en el capítulo 4, las DSSC se clasifican en tipo I y tipo II (indirecto y directo, respectivamente) dependiendo de la vía de inyección que tomen los electrones desde el colorante adsorbido al SC (ver figura 5.3). En las celdas tipo II, los electrones se inyectan no sólo por el camino indirecto o tipo I, sino también por la vía directa o de “un sólo paso” desde el estado fundamental del sensibilizador a la BC del SC mediante la excitación fotoinducida de las bandas de transferencia de carga colorante+SC (C-S) como se ilustra en el esquema (b) de la figura 5.3.

De trabajos anteriores se conoce que las moléculas que tienen enodiol en su estructura se unen a la superficie del TiO_2 a través de la quelación de los iones de Ti de la superficie con los grupos enodiol, dando lugar a bandas de C-S generalmente muy intensas [103]. En particular, el CAT y sus derivados como la dopamina, fluorona, numerosos pigmentos naturales como el rojo de bromopirogalol y las antocianinas [135, 136, 137, 138, 139] son ejemplos típicos de colorantes que conforman DSSC tipo II (DSSC en las que opera el mecanismo de inyección tipo II). Estas moléculas tienen restos de CAT en su estructura y en consecuencia

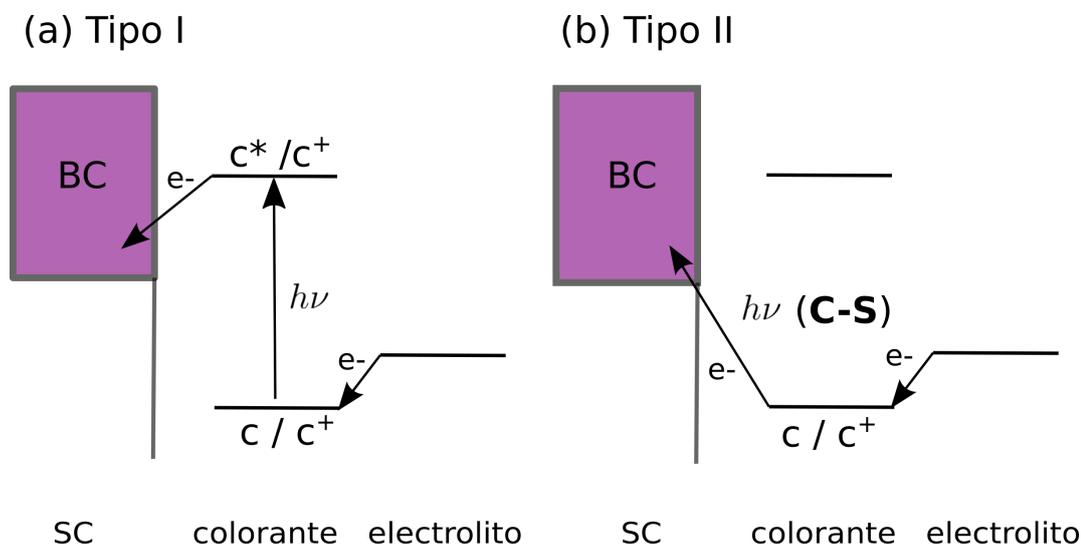


Figura 5.3: Diferentes vías de inyección electrónica en sistemas colorante+SC desde la molécula al SC.

muestran fuertes bandas C-S en la región visible al unirse al TiO_2 . También se ha demostrado que la fotoexcitación de las bandas C-S da lugar a una inyección directa de electrones de los colorantes al TiO_2 muy rápida, menor a 100 fs [100, 99], de acuerdo con la teoría de transferencia de carga de Mulliken [140].

A pesar de que los colorantes tipo II (que constituyen DSSC tipo II) puedan inyectar electrones al TiO_2 por dos caminos y la eficiencia de inyección de electrones de la vía directa, en principio debería ser 1, no se han empleado rigurosamente como sensibilizadores para DSSC debido a que los valores de eficiencia cuántica externa (EQE) son menores a las eficiencias de las DSSC sensibilizadas con colorantes tipo I. Una de las razones por las que la EQE de la vía directa son tan bajas radica en el hecho de que las velocidades de transferencia electrónica desde el TiO_2 reducido a la molécula oxidada, es decir la recombinación de carga, son mayores para la vía directa (en el orden de los picosegundos [139, 100, 99]) que para la indirecta. En este sentido, el desarrollo de métodos para aumentar la eficiencia de la vía directa no es solo un gran desafío en sí mismo sino que también de gran interés desde el punto de vista académico y práctico.

En el capítulo 4 se estudió el complejo CAT-NP TiO_2 no sólo porque es un colorante que opera por la vía directa sino también porque cuando se adsorbe sobre la superficie de TiO_2 , el umbral de absorción óptica se reduce significativamente en energía. Como muestra la figura 5.4, la cual expone los espectros de absorción óptica del catecol aislado obtenido experimentalmente [141] y calculado con dftb+, el máximo de absorción de la banda de mínima energía se encuentra en la zona del UV. Ambos espectros son similares cualitativamente, teniendo en cuenta que

en el espectro experimental se utilizó un solvente orgánico en la medición mientras que en el cálculo teórico el CAT se encuentra en el vacío. En literatura se pueden encontrar experimentos en los cuales utilizan catecol como sensibilizador y TiO_2 [142], *nanorods* de ZnO [143] y nanoestructuras de TiO_2/ZnO [144] como fotoelectrodos.

En este capítulo se realizaron estudios teóricos a nivel DFTB y TD-DFTB de la estructura electrónica y propiedades ópticas de los complejos **CAT+nw ZnO** debido a las particularidades que presentan el CAT y el nw desde el punto de vista electrónico aunque a priori no sea un sistema que garantice una buena eficiencia en una DSSC al tratar con un sensibilizador tipo II.

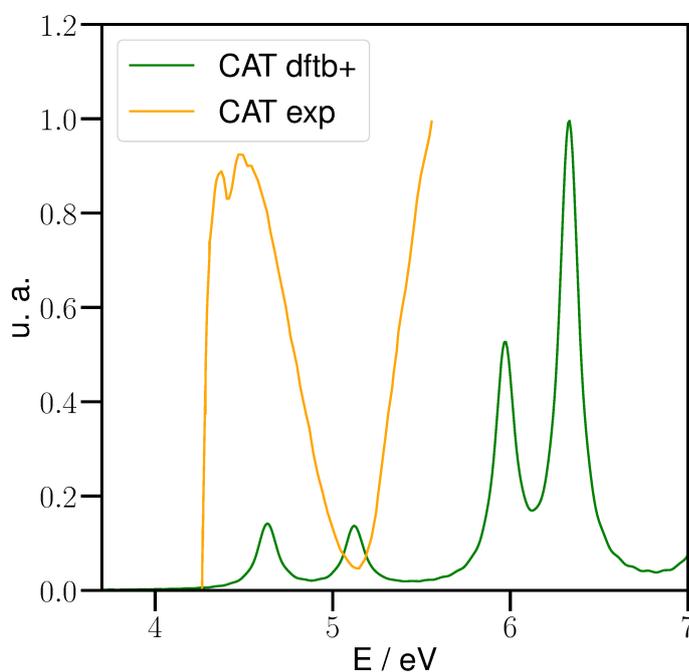


Figura 5.4: Espectros de absorción óptica de CAT aislado obtenidos experimentalmente (naranja) y teóricamente con dftb+ (verde).

5.1. Detalles computacionales.

Los parámetros utilizados para calcular los espectros de absorción y las dinámicas electrónicas son los mismos que se utilizaron en el capítulo 4, es decir: paso de tiempo $0,005$ fs, cantidad de pasos 20000 e intensidad del campo $0,0001 \text{ V \AA}^{-1}$ y $0,01 \text{ V \AA}^{-1}$, respectivamente. La diferencia radica en el estudio de la dinámica electrónica del sistema analizado, ya que en este capítulo se realizó aplicando per-

turbaciones sinusoidales (láseres) sintonizadas con la energía de los máximos de absorción en el rango 0 eV - 4 eV. La acción de un láser sobre el sistema permite estudiar en profundidad cada energía de excitación de interés y analizar la evolución temporal de las poblaciones o la transferencia de carga como se hará a lo largo del capítulo.

El espacio recíproco se muestreó utilizando el método Monkhorst-Pack [33]. En las simulaciones de estructura electrónica se emplearon las cuadrículas de puntos \mathbf{k} :

- Para los cálculos de energía de adsorción $1 \times 1 \times N$ con N variando de 6 a 1 para los sistemas de 1 a 6 celdas unidad, respectivamente.
- Para los cálculos de estructura de bandas $1 \times 1 \times M$ con M variando de 100 a 17 para los sistemas de 1 a 6 celdas unidad, respectivamente.

5.2. Estructura electrónica en equilibrio.

5.2.1. Energía de adsorción.

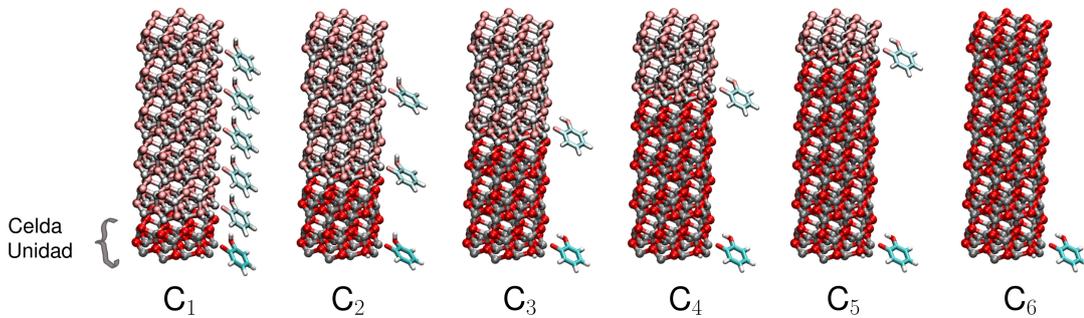


Figura 5.5: Sistemas de estudio CAT+nw con diferentes cubrimientos. Con colores más intensos se muestra la celda unidad (C_1) y las superceldas (el resto de los complejos).

El primer objetivo del capítulo fue estudiar los distintos cubrimientos de colorante (CAT) en el nw (ver figura 5.5) y analizar el efecto que produce en la estructura electrónica en el equilibrio. Para realizar el estudio se utilizaron seis sistemas CAT+nw: C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 y C_6 , los cuales son el resultado de la adsorción monodentada del colorante en su forma disociada a la superficie del nw. En trabajos anteriores del grupo [39] hemos encontrado que aunque la unión bidentada disociativa del CAT es energéticamente preferida, para este modelo de TB, esta forma es inestable y por esta razón, hemos considerado sólo la forma

monodentada. En todos los casos, para mantener al sistema neutro, el protón disociado fue agregado a un O del nw, adyacente al sitio de anclaje. Para lograr los distintos cubrimientos se utilizaron superceldas con nw de distintos tamaños: C_1 se construyó sólo con la celda unidad de nw wurtzita la cual consta de 48 átomos y un diámetro de 9,8 Å. En el sistema C_2 , en cambio, se apilaron dos celdas unidad de nw en el eje z para formar la supercelda, en C_3 tres celdas unidad y así sucesivamente para todos los sistemas. A medida que aumenta el largo del nw en las superceldas, las moléculas de CAT están a una distancia mayor, de esta manera, en C_1 las moléculas entre celdas contiguas se encuentran lo más cerca posible y por lo tanto es el caso de máximo cubrimiento mientras que en C_6 se encuentran más lejos en distancia con respecto a otros complejos siendo este caso el de mínimo cubrimiento. Un punto importante a destacar es el hecho de que las moléculas de CAT se encuentran dispuestas unas arriba de otras, ya que es más estable para dftb+ esta conformación y por ello es la que usaremos a lo largo de todo el capítulo.

Para caracterizar la unión entre el colorante y la superficie del nw se calcularon las energías de adsorción (E_{ad}) para los seis complejos planteados. Antes de realizar estos cálculos es necesario aclarar que los colorantes fueron pre-relajados mediante dftb+ mientras que los nw fueron pre-relajados primero mediante LAMMPS con el campo de fuerza Reaxx [145, 146] y luego con dftb+. Partiendo de estos sistemas pre-relajados, se procedió a adsorber el catecol al nw, desprotonarlo, agregar el protón a un oxígeno superficial del nw para mantener el complejo eléctricamente neutro y luego relajar el sistema completo con dftb+.

La E_{ad} se obtuvo de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_{ad} = E_{(CAT+nw)} - E_{nw} - E_{CAT} \quad (5.1)$$

donde $E_{(CAT+nw)}$ es la energía total del complejo CAT+nw, E_{nw} la energía total del nw de ZnO y E_{CAT} la energía total de la molécula CAT.

La figura 5.6 es un gráfico de E_{ad} en función de N celdas unidad de nw, es decir, la cantidad de celdas unidad apiladas en el eje z: C_1 se corresponde con $N=1$ y C_2 con $N=2$, etc. Se observan valores negativos de E_{ad} entre $-1,1$ eV y $-1,3$ eV aproximadamente, reflejando una unión fuerte entre el adsorbato (CAT) y el adsorbente (nw). Estos resultados indican una quimisorción ya que la energía de adsorción asociada es más negativa que -1 eV [147] (valor relacionado a una quimisorción débil). De esta manera las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie generando la formación de un enlace entre el CAT y el nw. A su vez, $N=1$ y $N=2$ (C_1 y C_2 , respectivamente) muestran una E_{ad} relativamente mayor (en valor absoluto) con respecto a los otros sistemas, la cual denota una estabilidad adicional en estos complejos que no se observa en los demás. La diferencia de energía entre $N=2$ y $N=3$ es de 0,17 eV. La causa de este salto energético

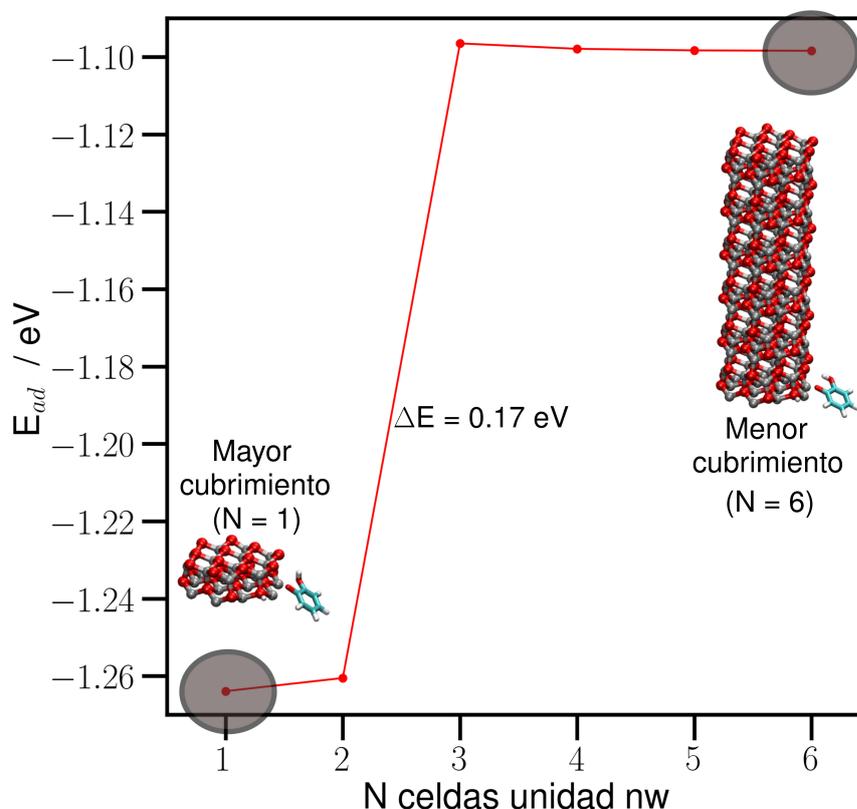


Figura 5.6: Energía de adsorción para los seis sistemas estudiados en función de los distintos largos de superceldas de nw en relación a la celda unidad. Cada uno de los sistemas fue relajado con dftb+.

será estudiada a lo largo del capítulo.

5.2.2. Estructura de bandas.

El método de TB o combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) es semi-empírico y se utiliza principalmente para calcular estructura de bandas y estados de Bloch de una sola partícula de un material. El mismo es simple y computacionalmente muy rápido y por lo tanto, tiende a usarse en cálculos de sistemas muy grandes, con más de unos pocos miles de átomos en la celda unidad.

Cálculo de estructura de bandas dentro del formalismo *tight binding*.

Cuando se calcula la estructura de bandas y un conjunto de estados de una sola partícula aproximados utilizando el método de TB, se intenta incluir los efectos de

5.2. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA EN EQUILIBRIO.

la interacción de una manera semiempírica, utilizando parámetros que podemos ajustar y que coincidan con el experimento. El punto de partida de todos los enfoques semiempíricos es la física. En los metales, por ejemplo, los electrones son casi libres, por lo que podemos tratar los estados de una sola partícula en términos de ondas planas. También podemos adoptar un enfoque diferente y asumir que los estados en un cristal son combinaciones de funciones de onda de átomos aislados, lo cual describiría mejor a los aislantes o semiconductores. A continuación, resolveremos la ecuación de Schrödinger de una sola partícula para los estados en un cristal expandiendo los estados de Bloch en términos de una combinación lineal de orbitales atómicos [21].

En un cristal, se puede definir el hamiltoniano de una sola partícula como:

$$H = H_{at} + \Delta U, \quad (5.2)$$

donde H_{at} es el hamiltoniano del átomo aislado y ΔU comprende todas las diferencias entre el verdadero potencial en el cristal y el potencial del átomo aislado. Suponemos $\Delta U \rightarrow 0$ en el centro de cada átomo del cristal. La descripción de los estados de una sola partícula en el cristal está dado por $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, donde:

$$H \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (5.3)$$

el índice de banda está etiquetado por n , y \mathbf{k} es un vector de onda de la primera zona de Brillouin. Las funciones de onda atómicas, $\phi_i(\mathbf{r})$, son estados propios de H_{at} ,

$$H_{at} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (5.4)$$

donde ϵ_i es la energía del nivel de energía i en el átomo aislado. Estas funciones de onda decaen rápidamente alejándose de $r = 0$ y, por lo tanto, la integral de solapamiento: $\gamma(|\mathbf{R}|) = \int \phi^*(\mathbf{r}) H \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) d\mathbf{r}$, es pequeña entre funciones de onda ubicadas en sitios atómicos separados ($\mathbf{R} \neq 0$) en el cristal (ver figura 5.7).

Los estados de una sola partícula, $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, deben obedecer el teorema de Bloch,

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (5.5)$$

donde \mathbf{R} es un vector de traslación espacial real del cristal. Un solo orbital atómico no satisface el teorema de Bloch, pero podemos plantear fácilmente una CLOA que sí lo haga,

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (5.6)$$

donde hay N sitios de red en el cristal y el factor $\frac{1}{\sqrt{N}}$ asegura que el estado de Bloch esté normalizado.

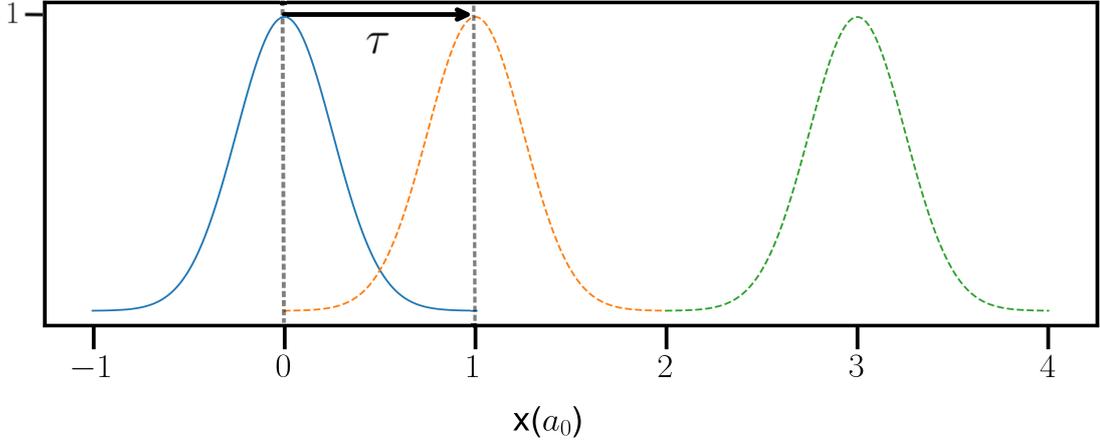


Figura 5.7: Esquema de los orbitales atómicos en un cristal 1D con átomos separados por a_0 . Los vectores de traslación son $\mathbf{R} = 0, \pm a_0 \mathbf{i}, \pm 2a_0 \mathbf{i}, \pm 3a_0 \mathbf{i}, \dots$, donde \mathbf{i} es un vector unitario en la dirección x . Se muestra en el diagrama uno de los vectores vecinos más cercanos, $\tau = a_0 \mathbf{i}$ y las líneas de puntos verticales denotan los bordes de la celda unidad que contiene un solo átomo. La curva azul muestra un orbital atómico centrado en un átomo en $r = 0$, mientras que los gráficos con líneas discontinuas muestran orbitales centrados en $r + \tau$ y $r + 3\tau$. Aquí asumimos que la integral de superposición: $\int \phi^*(\mathbf{r}) H \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) d\mathbf{r}$, es sólo significativa cuando $|\mathbf{R}|$ está cerca de $|\tau|$.

Banda s en un cristal 1D.

Imaginemos un cristal con vectores de traslación \mathbf{R} , que tiene un átomo en la celda unidad, y donde solo los orbitales atómicos s $\phi_s(\mathbf{r})$ contribuyen a los estados del cristal. En el caso de un cristal 1D, los vectores de traslación son $\mathbf{R} = na_0 \mathbf{i}$ donde n es un número entero, a_0 es la separación atómica e \mathbf{i} es un vector unitario en la dirección x . En este caso, hay dos vectores de traslación vecinos más cercanos $\tau = \pm a_0 \mathbf{i}$. Entonces solo hay una banda ($n = 1$) y un estado de Bloch que podemos construir:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (5.7)$$

En este caso simple podemos encontrar la **relación de dispersión** (la relación entre la energía y el vector de onda) simplemente calculando el valor esperado o de expectación de la energía,

$$E(\mathbf{k}) = \int \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) H \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.8)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}'-\mathbf{R})} \int \phi_s^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}) H \phi_s(\mathbf{r}-\mathbf{R}') d\mathbf{r} \quad (5.9)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}'-\mathbf{R})} \int \phi_s^*(x) H \phi_s(x - (\mathbf{R}' - \mathbf{R})) dx \quad (5.10)$$

$$= \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}''} \int \phi_s^*(x) H \phi_s(x - \mathbf{R}'') dx \quad (5.11)$$

$$= \epsilon_s + \sum_{\tau} e^{i\mathbf{k}\cdot\tau} \gamma(|\tau|) \quad (5.12)$$

donde las integrales están sobre todo el espacio. La expresión final (ecuación 5.12) para el valor de expectación se obtuvo a partir de la ecuación 5.8 siguiendo los siguientes pasos:

1. Sustitución de $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ de la ecuación 5.7 en la ecuación 5.8.
2. Cambio de variables de \mathbf{r} a $\mathbf{x} = \mathbf{r} - \mathbf{R}$ en la ecuación 5.10.
3. Reemplazo de $\mathbf{R}'-\mathbf{R}$ por el vector de traslación $\mathbf{R}'' = \mathbf{R}'-\mathbf{R}$ en la ecuación 5.11. Como la suma sobre \mathbf{R}' tiene en cuenta todos los vectores de traslación, se obtiene el mismo resultado al sumar sobre otro vector de traslación. Debido a que cada uno de los términos en la suma de \mathbf{R} ahora es idéntico, esta suma simplemente nos da un factor de N , un término para cada uno de los N posibles valores de \mathbf{R} .
4. Ahora en la ecuación 5.12 podemos separar diferentes términos en la suma de \mathbf{R}'' considerando el rango de los orbitales s atómicos. En el primer término, es decir $\mathbf{R}''=\mathbf{0}$, se observa la energía del orbital atómico ϕ_s en un átomo aislado, ϵ_s y para el segundo término la sumatoria sobre un \mathbf{R}'' pequeño como por ejemplo $\mathbf{R}'' = \tau$ que es el vector de traslación entre un átomo y sus vecinos más cercanos. Por último se reemplazó la integral de solapamiento, γ , con un parámetro cuyo valor coincida con el experimento.

En un cristal 1D sabemos que $\tau = \pm a_0 \mathbf{i}$ y que los únicos vectores de onda significativos, \mathbf{k} , también deben estar en la dirección de \mathbf{i} , de modo que $\mathbf{k} = k\mathbf{i}$. Entonces,

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= \epsilon_s + \gamma(a_0)(e^{ika_0} + e^{-ika_0}) \\ &= \epsilon_s + 2\gamma(a_0) \cos(ka_0) \end{aligned} \quad (5.13)$$

CAPÍTULO 5. TRANSFERENCIA DE CARGA EN COMPLEJOS
NANOWIRES DE ZNO WURTZITA + CATECOL.

La ecuación 5.13 es la relación de dispersión para una sola banda s en un cristal 1D. Describe cómo varía la energía con el momento del cristal y el ancho de banda.

En general, un material tendrá más de un átomo en la celda unidad y las bandas tendrán contribuciones de más de un tipo de orbital. En un cristal con N_b bases atómicas (y donde solo un tipo de orbital atómico contribuye a los estados de banda) podemos hacer N_b combinaciones lineales de orbitales atómicos que satisfagan el teorema de Bloch, los índices $i = 1, 2, \dots, N_b$ etiquetan cada uno de los diferentes átomos de la base y los \mathbf{R}'_i son vectores de traslación entre átomos de tipo i . Sin embargo, es muy fácil generalizar este formalismo para tratar con múltiples tipos de orbitales, todo lo que tenemos que hacer es usar el índice i para etiquetar diferentes sitios base y diferentes tipos de orbitales.

Los SC son sólidos donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos (GAP) mientras que las bandas de valencia y conducción surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia. La figura 5.8 es un esquema que ilustra el origen de las bandas dentro del formalismo TB. En un átomo aislado tenemos un conjunto de niveles atómicos individuales, por ejemplo, 1s, 2s, 2p, etc. En un cristal con N átomos y superposición cero entre estados atómicos tendríamos N niveles degenerados para cada estado atómico. A medida que aumenta la integral de solapamiento, estos niveles se amplían en bandas, cada una de las cuales contiene N valores diferentes de \mathbf{k} permitidos.

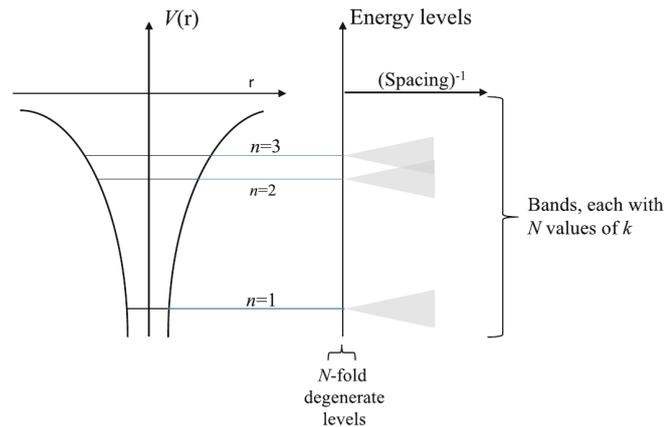


Figura 5.8: (Izquierda) los niveles electrónicos no degenerados en un solo átomo. (Derecha) niveles de energía para los N átomos en un cristal, representados como una función de la integral de solapamiento o la inversa del espacio atómico. Extraído de [4].

Cálculo de estructura de bandas en sistemas catecol+nanowire.

La estructura electrónica de bandas de un SC dado es fundamental para determinar su potencial utilidad. En consecuencia, un conocimiento preciso de la estructura de bandas es fundamental para desarrollar dispositivos eficientes. Dicho esto, primero calculamos con dftb+ las bandas para el SC aislado, es decir, para las seis superceldas de ZnO wurtzita de distinta altura tal como muestra la figura 5.9. En la misma se muestran los gráficos de energía en función del vector de onda \mathbf{k} , en particular los puntos críticos de alta simetría G y Z de la zona de brillouin (ZB) donde G es el origen.

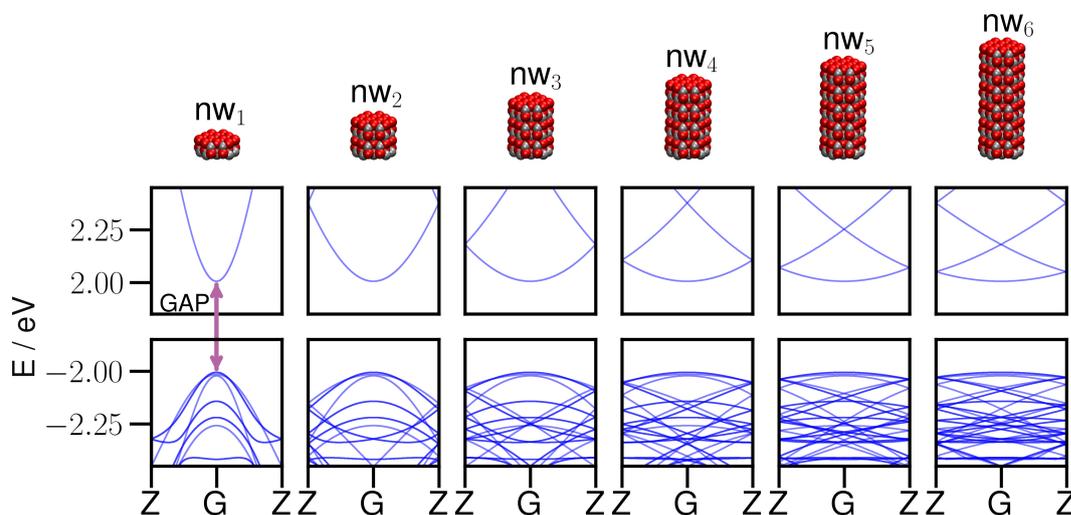


Figura 5.9: Estructura de bandas simuladas con dftb+ de los nw aislados. Se grafica la energía en función del vector de onda \mathbf{k} .

En los gráficos de bandas se pueden observar las bandas de valencia y conducción, la BV con valores negativos de energía desde -2 eV y la BC con energías positivas a partir de 2 eV. El GAP es de aproximadamente 4 eV como muestra la flecha, calculado como la diferencia de energía entre el borde de la BC y el borde de la BV que se encuentra en G (mínima energía). Este valor se mantiene constante a medida que aumenta la altura en las superceldas, la cual tiene sentido ya que estamos tratando con el mismo material independientemente de la cantidad de átomos utilizados.

Los nw de ZnO son una nanoestructura semiconductor con una banda prohibida ajustable debido a los efectos del confinamiento cuántico que presentan. En este contexto, reportes en bibliografía indican que el aumento del diámetro y del número de átomos en el plano xy en los nw produce la disminución del GAP del material [148, 149, 150]. Los sistemas que se analizan en esta tesis no muestran

este efecto debido a que son periódicos en el eje z y el diámetro no cambia. Si cada una de las celdas unidad se repite mediante traslación en este eje, de manera de reproducir todo el nw, se obtienen las mismas estructuras.

A pesar de que el GAP se mantiene constante en la figura 5.9, se pueden observar cambios en las bandas como por ejemplo el plegamiento de las mismas a medida que aumenta la altura o el número de átomos en la supercelda. Este efecto es típico en sistemas periódicos y se puede explicar utilizando un sistema simple como por ejemplo una cadena de moléculas 1D o un polímero, con uno o dos átomos por celda unidad tal como lo describe Yang *et al.* en su trabajo publicado en 2018 [5] (ver figura 5.10).

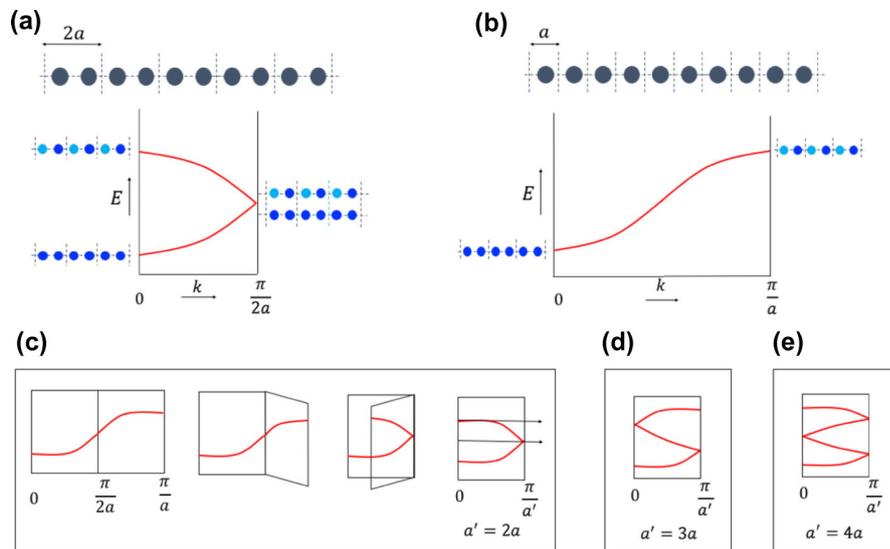


Figura 5.10: Plegado de bandas en polímeros unidimensionales. (a) Estructura de bandas de un polímero en el que hay dos átomos por celda unidad. Las bandas contienen dos ramas que se cruzan en $\mathbf{k} = \pi/2a$. (b) Estructura de banda de un polímero en el que hay un átomo por celda unidad. La ZB se duplica porque la celda unidad es la mitad que en (a). (c) Producción de la estructura de la banda en (a) mediante el plegado de la estructura de la banda en (b). (d) - (e) La ampliación de la celda unidad provoca la multiplicidad de bandas. Las bandas se doblan tres veces cuando la celda unidad se triplica, cuatro veces cuando se cuadruplica. Extraído de [5].

Si consideramos en primer lugar el sistema con dos átomos por celda unidad como se expone en la figura 5.10 (a), observamos que las bandas contienen dos ramas, una hacia arriba desde los orbitales enlazantes y una hacia abajo desde los orbitales antienlazantes. Las mismas se cruzan en $\mathbf{k} = \pi/2a$ donde $2a$ es la longitud de la celda. Cuando la celda tiene un sólo átomo como se muestra en (b), la ZB se duplica $\mathbf{k} = \pi/a$ debido a que la longitud de la celda unidad es la mitad con respecto al caso anterior. Dado que la estructura de bandas no debería depender

5.2. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA EN EQUILIBRIO.

de la elección de la celda unidad, la estructura de bandas de (a) y (b) tienen que brindar la misma información. Esto podría entenderse como que la figura (a) es la figura (b) “plegada”, tal como se muestra en (c). Por último, las figuras (d) y (e) muestran que el proceso de plegado de bandas se puede continuar, es decir que si la celda unidad se triplica, la banda se doblará como se observa en (d) y así sucesivamente. Esto explica por qué vemos mayor plegamiento de bandas en los nw cuanto mayor es la celda considerada.

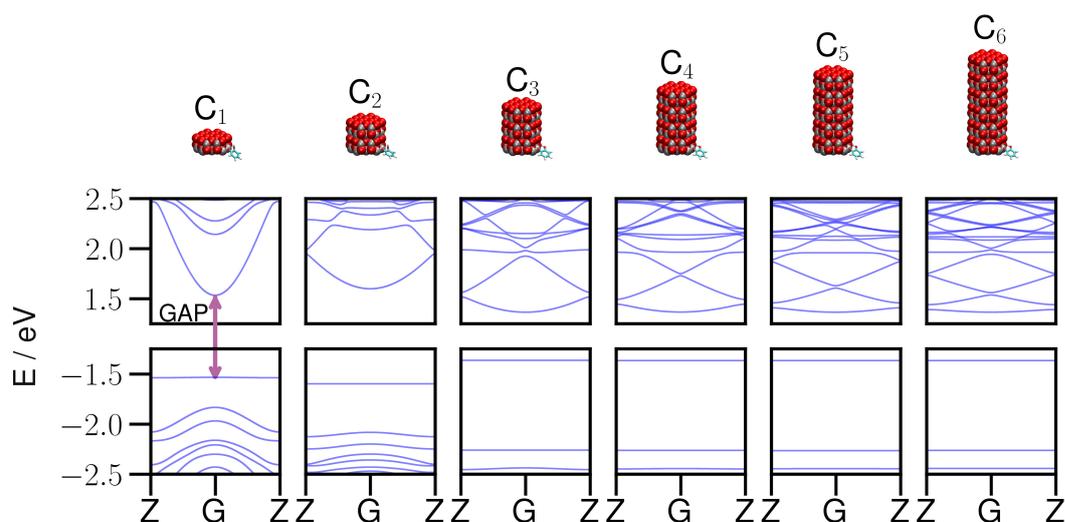


Figura 5.11: Estructura de bandas simuladas con dftb+ de los complejos CAT+nw. Se grafica la energía en función del vector de onda \mathbf{k} .

En la figura 5.11 se muestran los gráficos de los cálculos de estructura de bandas para los complejos CAT+nw, es decir después de que el catecol se adsorba a la superficie del nw.

Al igual que en el caso de los nw aislados, se observa el plegamiento de bandas que crece conforme aumenta el tamaño de la celda. Sin embargo, se encuentran dos diferencias notables, la primera es la disminución de la energía del GAP en más de 1 eV y la segunda es la variación del GAP con el cubrimiento del CAT. En la figura 5.12 se compara el GAP del nw_1 y del sistema C_1 y se observa claramente que $GAP_{C_1} < GAP_{nw_1}$. Por otro lado, la figura 5.13 muestra que el GAP prácticamente no cambia en el caso de los nw aislados, mientras que en los complejos CAT+nw varía conforme aumenta el tamaño en la supercelda, convergiendo para celdas mayores a C_2 .

También se observan importantes diferencias en la BV y por esta razón nos enfocaremos (en este capítulo) en el análisis de las tres bandas de mayor energía para cada sistema como muestra la figura 5.12. Asignamos a la banda más energética de la BV como b_a y las que siguen en energía como b_b y b_c . Para estudiar cuales son

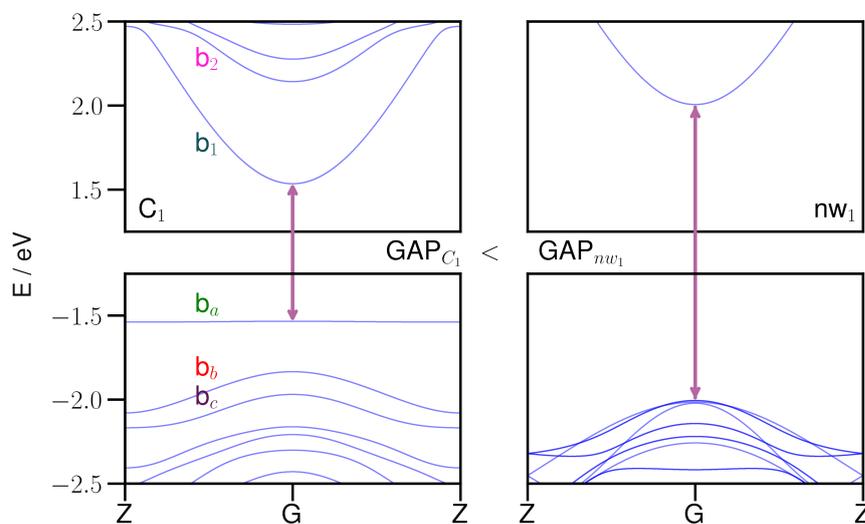


Figura 5.12: Comparación de los gráficos de estructura de bandas de C_1 (izquierda) y nw_1 (derecha)

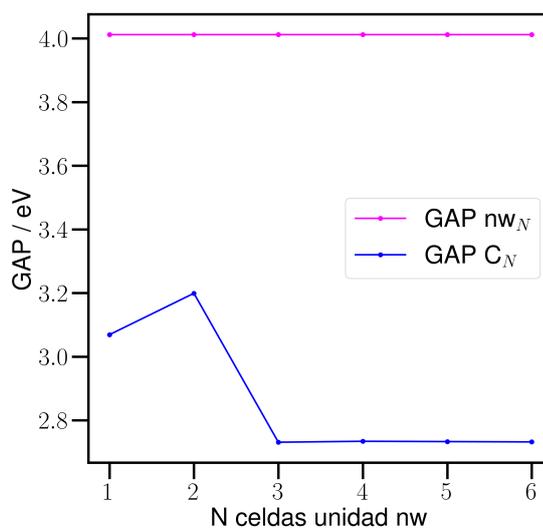


Figura 5.13: Gráfico de energía del GAP en relación a la celda unidad para los nw aislados (rosa) y los complejos CAT+ZnO (azul).

las contribuciones en cada una de las bandas recurrimos a las gráficas de orbitales moleculares (OM) en el punto G (en este caso se emplea el valor absoluto de los OM) como se muestra a continuación en la figura 5.14. Realizando un análisis en simultáneo de la estructura de bandas y los OM podremos obtener una visión más clara de los cambios en la estructura electrónica al formarse el complejo.

En este contexto, es importante destacar la aparición de una nueva banda, b_a ,

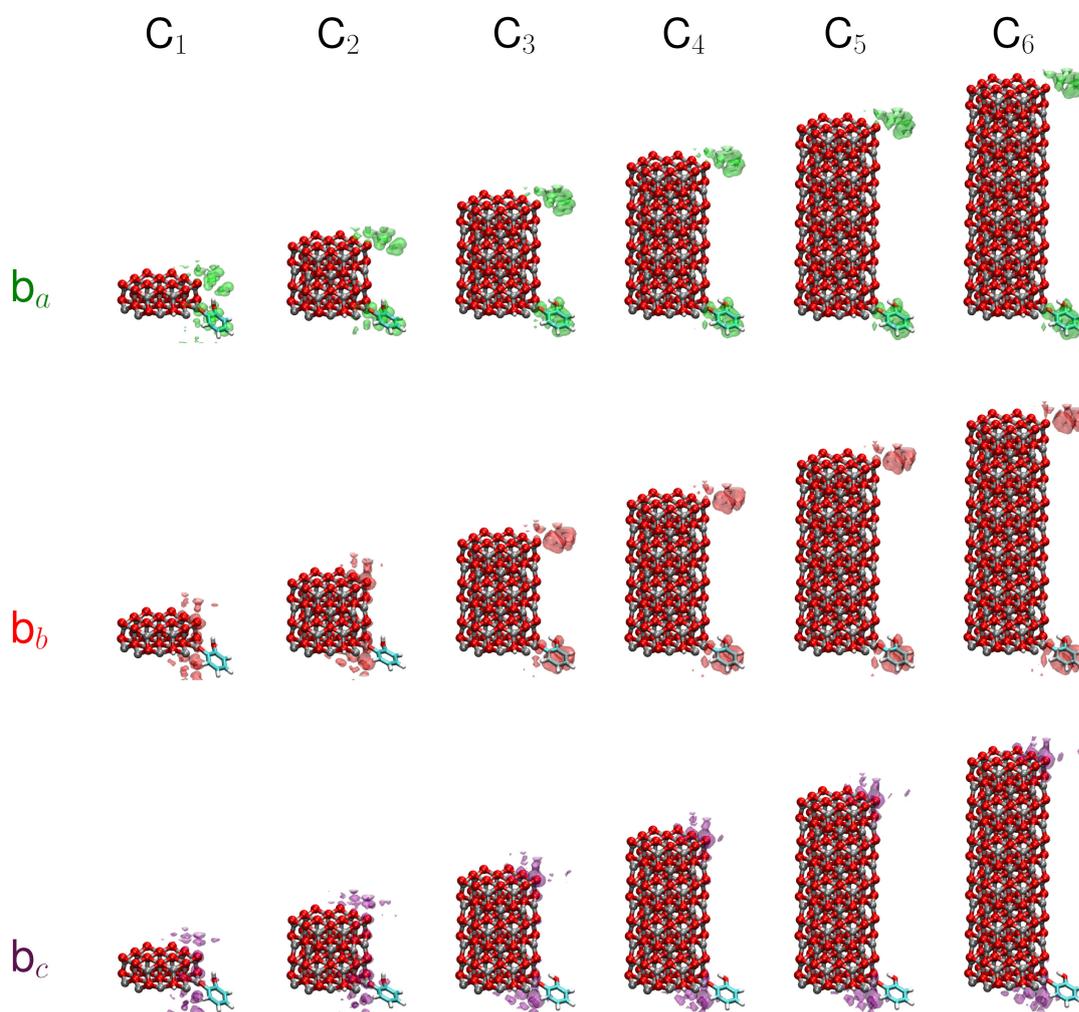


Figura 5.14: Esquema del valor absoluto de los orbitales moleculares para cada uno de los sistemas estudiados correspondientes al punto G de la bandas b_a (verde), b_b (rojo) y b_c (violeta) de la BV.

en la BV del gráfico de estructura de bandas de los complejos como consecuencia de la adsorción del CAT, la cual cuenta con una energía alrededor de $-1,5$ eV y es una de las mayores responsables de la disminución del GAP. El orbital molecular correspondiente a esta banda se encuentra localizado en el colorante en todos los sistemas (ver figura 5.14), de manera que la misma está asociada al catecol. Las bandas que no dependen del vector de onda \mathbf{k} como ocurre en este caso, son llamadas bandas sin dispersión.

Conforme a la figura 5.11, b_b y b_c son bandas sin dispersión solo para los complejos C_3 , C_4 , C_5 y C_6 . A priori podríamos decir que también están relacionadas

con transiciones del catecol en acuerdo con los resultados obtenidos para b_a . En los sistemas C_1 y C_2 , en cambio, las bandas b_b y b_c tienen dispersión ya que en estos casos la energía depende de \mathbf{k} . Si estudiamos los gráficos de la figura 5.14 correspondientes a estas bandas (rojo para b_b y violeta para b_c) encontramos dos tipos de OM. El primer tipo corresponde a los complejos C_3 , C_4 , C_5 y C_6 donde los OM de la banda b_b se encuentran localizados en el catecol y los OM de la banda b_c están localizados en el sitio de unión CAT+nw, tal como lo habíamos predicho. Es decir que efectivamente las bandas sin dispersión involucran OM localizados con contribuciones predominantes del colorante. El segundo tipo de OM se observa en los casos C_1 y C_2 donde la dispersión de las bandas se fundamenta en la distancia entre catecoles de celdas vecinas. Cuando las moléculas de CAT se encuentran a una distancia lo suficientemente corta, los OM que estaban localizados en el catecol interaccionan con los OM de los catecoles de celdas contiguas hasta formar un OM deslocalizado a lo largo del nw pero ubicado cercano al sitio de unión CAT+nw. La deslocalización de los OM otorga una estabilidad extra en C_1 y C_2 con respecto a los demás complejos lo cual se ve reflejada en la dispersión de las bandas b_b y b_c . Esta es la razón por la que E_{ad} es más negativa en estos sistemas. El resto de los complejos no cuentan con esta estabilización, lo cual explicaría el salto energético a energías mayores del complejo C_2 al C_3 en la figura 5.6.

En las simulaciones correspondientes a este capítulo se evaluaron las fuerzas *pi-stacking* entre catecoles y para ello se realizaron dos minimizaciones de energía, mediante DFTB, de dos moléculas paralelas entre sí: (i) considerando y (ii) sin considerar fuerzas de van der Waals. Se encontró que la diferencia entre ambas, es de apenas 0,05 eV, siendo más favorable para (i). Esto se debe principalmente a la interacción de *pi-stacking* entre los colorantes. Aunque la diferencia es pequeña, se consideraron las fuerzas de largo alcance para todos los cálculos.

5.3. Estructura electrónica de no equilibrio.

5.3.1. Espectros de absorción.

Para obtener información sobre las excitaciones electrónicas se calcularon los espectros de absorción óptica del CAT y nw aislados y de los complejos (ver figura 5.15) aplicando una perturbación tipo pulso para excitar todas las frecuencias del sistema. Los espectros de los sistemas aislados muestran bandas de absorción a partir de 4 eV ya que a energías menores es ópticamente transparente. De la figura 5.4 sabemos que el catecol absorbe a partir de 4,5 eV aproximadamente y por eso no se contempla dentro del espectro, el cual considera el rango solar. En el mismo también se aprecian bandas a partir de 4 eV, las cuales se corresponden a las absorciones de las distintas superceldas del nw de acuerdo al GAP observado

5.3. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE NO EQUILIBRIO.

en los gráficos de estructura de bandas (ver figura 5.9). Estos valores de energía corresponden a radiación UV en el espectro electromagnético.

Los espectros de absorción de los complejos CAT+nw presentan diferencias con respecto a los espectros de los componentes aislados, el cambio más evidente y el que más nos interesa es la aparición de nuevas bandas de absorción en el rango 2,7 eV - 4 eV.

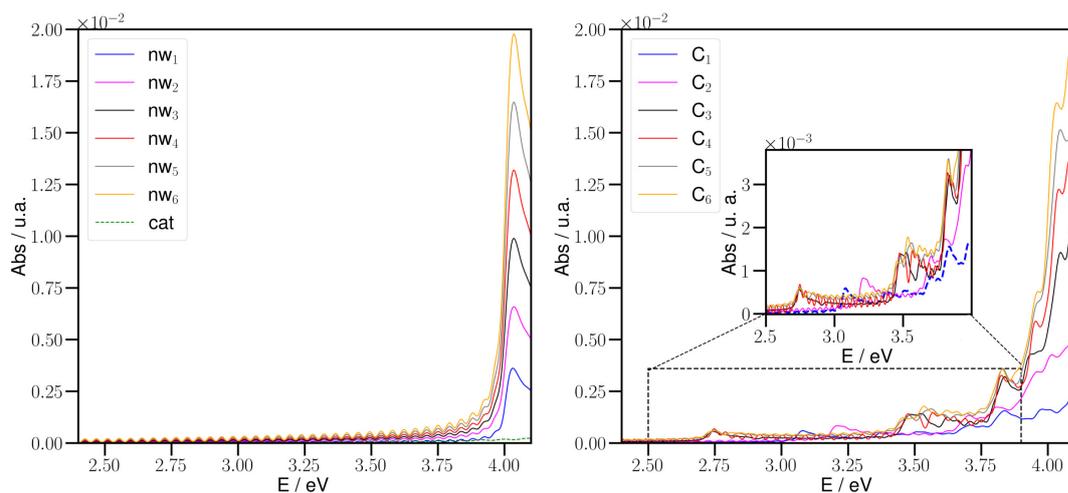


Figura 5.15: Espectros de absorción simulados con dftb+ (**izquierda**) nw_x y CAT aislado (**derecha**) complejos C_x .

Si nos enfocamos solo en las bandas de menor energía para cada complejo, observamos que C_3 , C_4 , C_5 y C_6 tienen el máximo de absorción en 2,7 eV, C_1 en 3,08 eV y C_2 en 3,2 eV. Estos resultados nos muestran que tanto el catecol como los nw son transparentes a la luz visible cuando se encuentran separados. Sin embargo, la adsorción de la molécula a la superficie del SC genera transiciones en el rango visible como es el caso de los sistemas C_1 , C_3 , C_4 , C_5 y C_6 o en el límite UV-visible para C_2 .

Existe un interés particular en C_1 (línea punteada de la figura 5.15 a la derecha), debido a que presenta la E_{ad} más negativa y por ende es el sistema con la unión CAT+nw más fuerte. Por esta razón, a continuación se plantea un análisis más profundo de este complejo. En primer lugar se presentan todos los gráficos de estructura electrónica en el equilibrio como son los cálculos de densidades de estado y estructura de bandas para este sistema junto con los espectros de absorción tal como muestra la figura 5.16. El conjunto de resultados ayudará a la comprensión de las transiciones que ocurren.

En la figura 5.16 (a) y (d) se muestran los cálculos de densidades de estados, en el primero la densidad de estados total (DOS) para C_1 y la densidad de estados proyectada (pdos) del catecol y el nw_1 mientras que en el segundo la DOS del nw_1 .

CAPÍTULO 5. TRANSFERENCIA DE CARGA EN COMPLEJOS NANOWIRES DE ZNO WURTZITA + CATECOL.

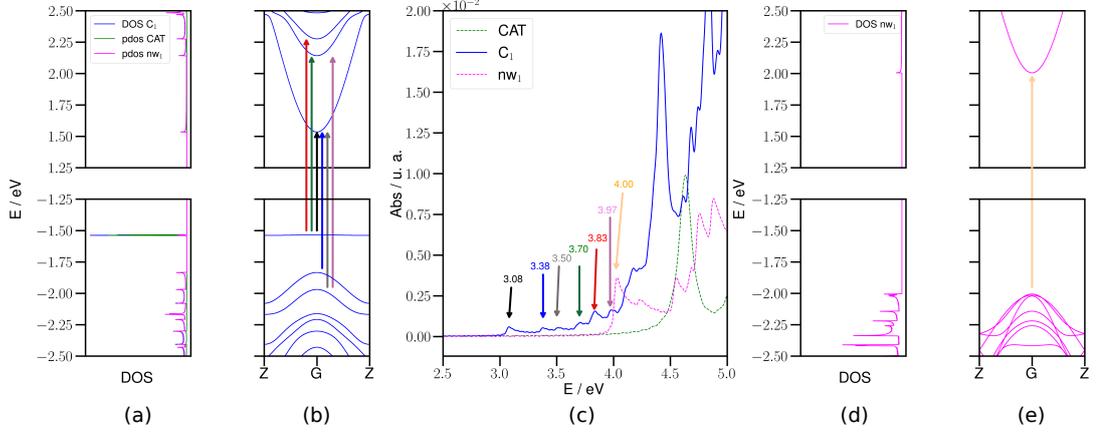


Figura 5.16: (a) DOS C₁, pdos de CAT y nw₁, (b) estructura de bandas para C₁, (c) espectros de absorción de: C₁, nw₁ y CAT, (d) DOS del nw₁ aislado y (e) estructura de bandas del nw₁ aislado.

La estructura de bandas para C₁ y nw₁, se observan en (b) y (e), respectivamente, y en el medio, los espectros de absorción de CAT y nw₁ aislados y C₁.

La densidad de estados por unidad de volumen (o simplemente densidad de estados) en un cristal perfecto donde el potencial tiene la periodicidad de la red de Bravais subyacente tiene la forma:

$$DOS(E) = \sum_n DOS_n(E), \quad (5.14)$$

donde la densidad de estados DOS(E) de la n-ésima banda se define como una integral de superficie [151]:

$$DOS_n(E) = \int_{S_n(E)} \frac{dS}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla E_n(\mathbf{k})|}, \quad (5.15)$$

sea $E_n(\mathbf{k})$ la energía de la n-ésima banda para los valores \mathbf{k} permitidos, $S_n(E)$ la porción de la superficie $E_n(\mathbf{k})=E$ que se encuentra dentro de la celda primitiva y $\nabla E(\mathbf{k})$ un vector normal a esa superficie cuya magnitud es igual a la tasa de cambio de $E_n(\mathbf{k})$ en la dirección normal. Podemos relacionar los gráficos de densidad de estados y estructura de bandas utilizando la ecuación 5.15: $E_n(\mathbf{k})$ es periódica en la red recíproca y en general diferenciable en todas partes y seguramente habrá valores de \mathbf{k} en cada celda primitiva en los que $\nabla E = 0$. En los máximos y mínimos locales el gradiente es cero y en consecuencia el integrando de la densidad de estados diverge.

Observamos que la DOS y ambas pdos de C₁ de la figura 5.16 (a) divergen para los valores de energías calculados en el punto G de la estructura de bandas

(b) donde la derivada es cero. El gráfico (a) muestra cuales son las especies que contribuyen con estados a las bandas, el catecol aporta estados a toda la b_a (en $-1,5$ eV) sin dispersión mientras que el nw_1 aporta estados al resto de las bandas que tienen dispersión. Estos resultados coinciden con lo que hemos observado al graficar los OM (figura 5.14). En el gráfico (d) se observa la DOS del nw aislado con discontinuidades en los máximos y mínimos locales de la estructura de bandas (e).

El espectro de absorción de C_1 (c) señala con flechas las nuevas bandas que aparecen al formarse el complejo en el rango 3 eV - 4 eV. Se puede asignar en la estructura de bandas (b), mediante flechas de colores, cuáles son las transiciones que generan las absorciones en el espectro restando las energías en G entre dos bandas y comparando esos valores con las energías de los máximos de absorción del espectro. Estas asignaciones se realizaron en G debido a que en este punto ocurren las transiciones de menor energía para cada banda. Por ejemplo, la banda en el espectro con máximo de absorción a 3,08 eV (flecha negra) se corresponde con la diferencia energética entre el borde de la b_a y la b_1 , entonces suponemos que la absorción ocurre por la transición mencionada. Sin embargo, es necesario estudiar la naturaleza de las excitaciones de una manera más profunda analizando la evolución temporal de las poblaciones y de las cargas. Estos cálculos se llevaron a cabo perturbando el sistema con un campo eléctrico que oscila en el tiempo. Para ello se realizaron simulaciones de láseres continuos sintonizados con las energías de interés, en este caso las energías que analizamos son 3,08 eV, 3,38 eV, 3,50 eV, 3,70 eV, 3,83 eV y 3,97 eV.

5.3.2. Evolución temporal de las cargas de Mulliken y de las poblaciones electrónicas.

En primer lugar se iluminó el sistema con un láser sintonizado a 3,08 eV, es decir con el máximo de absorción de la banda menos energética (como señala la figura 5.17) durante 100 fs. Para obtener información acerca de la evolución temporal de las cargas mientras el complejo C_1 es irradiado, se calcularon y graficaron las cargas de Mulliken en el periodo de tiempo mencionado (figura 5.17 (b) arriba a la derecha). Se observa del gráfico que a medida que transcurre el tiempo el nw va adquiriendo carga negativa (rosa) en la misma medida en la que el catecol (verde) se carga positivamente. Estos resultados indican que los electrones se inyectan desde el catecol a la BC del nw , es decir que la carga se transfiere desde el colorante al SC. Otra observación importante en el gráfico es que la dependencia entre las cargas y el tiempo es prácticamente lineal, lo cual señala que a dinámicas más largas la transferencia seguirá aumentando.

La figura 5.17 (c) muestra tres gráficos de estructura de bandas de C_1 . Sobre

CAPÍTULO 5. TRANSFERENCIA DE CARGA EN COMPLEJOS NANOWIRES DE ZNO WURTZITA + CATECOL.

cada uno de ellos se muestra la diferencia de población electrónica que se genera al iluminar con el láser:

$$\Delta P = \text{Población electrónica cuando se ilumina con el láser} - \text{Población electrónica antes de iluminar con el láser} \quad (5.16)$$

cuando ΔP es positivo, la población electrónica aumenta con la irradiación mientras que cuando ΔP arroja un valor negativo, la población electrónica disminuye. En los gráficos se muestran los valores de ΔP tomados en tres tiempos distintos de la dinámica y se representa en rojo la diferencia de población positiva ($\Delta P+$) y en azul la diferencia de población negativa ($\Delta P-$).

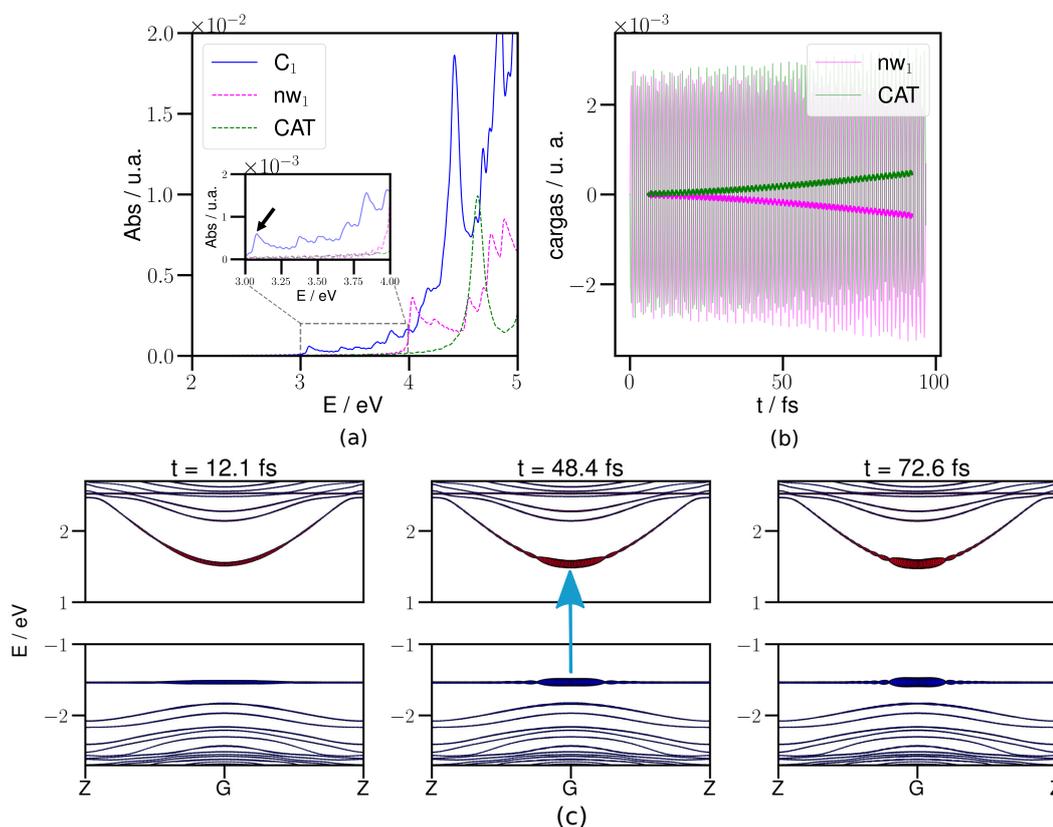


Figura 5.17: (a) Espectro de absorción para C₁, CAT aislado y nw₁ aislado, (b) cargas en función del tiempo perturbando el sistema con un láser de 3,08 eV y (c) estructura de bandas de C₁. Sobre las bandas se grafica ΔP que se genera al iluminar C₁ con el láser a tres tiempos distintos: en azul se representa la disminución de la población electrónica ($\Delta P-$) al iluminar y en rojo el aumento de la población electrónica al iluminar con el láser ($\Delta P+$).

5.3. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE NO EQUILIBRIO.

A tiempos cortos (12,1 fs) el láser no llega a aportar la energía necesaria para generar una diferencia de población y en consecuencia se produzca la transición, en ese momento todas las transiciones son posibles. A medida que transcurre el tiempo, por ejemplo a la mitad de la dinámica (48,4 fs), se observa la disminución de población en b_a a $-1,5$ eV y aumento en la banda menos energética de la BC, es decir b_1 (ver figura 5.12). En el punto G (en ambas bandas) es donde se produce la mayor ΔP y por eso es allí donde ocurre la transición (flecha de color celeste). Tan pronto nos alejamos del centro de la ZB, ΔP comienza a disminuir y se observa la presencia de nodos (donde $\Delta P = 0$). A tiempos más largos (72,6 fs), la transición observada es la misma pero la población electrónica cambia, ΔP se va localizando cada vez más en G y los nodos se muestran para valores diferentes de \mathbf{k} con respecto al caso anterior.

Los resultados obtenidos en los gráficos se pueden explicar mediante la Regla de Oro de Fermi o la Regla de Oro de la Teoría de Perturbaciones dependiente del tiempo, la cual aplica la teoría perturbaciones dependiente del tiempo a un sistema que sufre una transición desde un estado inicial $|i\rangle$ a un estado final $|f\rangle$ que es parte de un continuo de estados. Cuando la energía pertenece a una parte continua del espectro de H_0 (hamiltoniano del sistema sin perturbar), entonces debemos tener en cuenta todos los estados a los que el sistema puede saltar. Para una gran cantidad de problemas, es suficiente la teoría de la perturbación independiente del tiempo. Sin embargo, hay casos en los que queremos estudiar cómo los sistemas responden a las perturbaciones impuestas y luego se establecen en estados estacionarios después de un intervalo, es decir, estudiar las transiciones inducidas por una perturbación entre estados estacionarios del sistema no perturbado. En casos como estos, utilizamos la teoría de la perturbación dependiente del tiempo para calcular, entre otras cosas, las probabilidades de transición.

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para el sistema es [152]:

$$H|\Psi(t)\rangle = [H_0 + W(t)]|\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} \quad (5.17)$$

donde se asume que el hamiltoniano H del sistema puede ser escrito de la forma $H = H_0 + W(t)$ donde $W(t)$ es la perturbación aplicada al sistema y que el estado del sistema $|\Psi\rangle$ al tiempo t , se expresa como una combinación lineal de las funciones base ϕ_n :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|\Psi_n(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|\phi_n(t)\rangle e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad (5.18)$$

Las funciones base ϕ_n provienen de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo del sistema sin perturbar ($H_0\phi_n = E_n\phi_n$) y están relacionadas con las funciones de onda no perturbadas dependientes del tiempo por:

CAPÍTULO 5. TRANSFERENCIA DE CARGA EN COMPLEJOS
NANOWIRES DE ZNO WURTZITA + CATECOL.

$$|\Psi_n(t)\rangle = |\phi_n(t)\rangle e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad (5.19)$$

Al insertar la relación 5.18 en 5.17 y proyectando el resultado en ϕ_n obtenemos:

$$\frac{\partial c_n(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k c_k(t) W_{nk}(t) e^{iw_{nk}t} \quad (5.20)$$

donde $W_{nk} = \langle \phi_n | W(t) | \phi_k \rangle$ son los elementos de matriz de la perturbación y w_{nk} es $\frac{E_n - E_k}{\hbar}$. Para evaluar los coeficientes de 5.20 suponemos que: **(a)** el sistema está inicialmente en el estado $|i\rangle$, por lo tanto, todos los coeficientes en $t = 0$ son iguales a cero, excepto para c_i : $c_j(t = 0) = \delta_{ij}$ y **(b)** la perturbación es muy débil y se aplica durante un corto período de tiempo, de modo que todos los coeficientes permanecen casi sin cambios. Entonces la ecuación 5.20 ahora se transforma en:

$$\frac{\partial c_n(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} c_i(t) W_{ni}(t) e^{iw_{ni}t} \quad (5.21)$$

así que para cualquier estado final el coeficiente será:

$$\frac{\partial c_n(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t W_{fi}(t') e^{iw_{fi}t'} dt' \quad (5.22)$$

La aplicación de la perturbación cambia el estado del sistema desde el estado inicial $|\phi_i\rangle$ a un estado final $|\phi_f\rangle$, ambos son estados propios del hamiltoniano no perturbado H_0 . La probabilidad de encontrar el sistema en el estado propio $|\phi_f\rangle$ es:

$$P_{if}(t) = |\langle \phi_f | \psi(t) \rangle|^2 \quad (5.23)$$

y utilizando 5.22 obtenemos:

$$P_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t W_{fi}(t') e^{iw_{fi}t'} dt' \right|^2 \quad (5.24)$$

Una perturbación oscilante (como un láser) está definida de la forma:

$$W(t) = 2W \cos(\omega t) = W(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (5.25)$$

Insertando esta ecuación en 5.22 obtenemos:

$$c_f(t) = \frac{W_{fi}}{i\hbar} \left\{ \frac{e^{i(w_{fi} + \omega)t} - 1}{i(w_{fi} + \omega)} + \frac{e^{i(w_{fi} - \omega)t} - 1}{i(w_{fi} - \omega)} \right\} \quad (5.26)$$

Entonces la ecuación 5.24 se transforma en (e introduciendo la función $F(t, \omega - w_{fi})$):

$$P_{if}(t) = \frac{W_{fi}^2}{\hbar^2} \left| \frac{e^{i(w_{fi}+w)t} - 1}{i(w_{fi} + w)} + \frac{e^{i(w_{fi}-w)t} - 1}{i(w_{fi} - w)} \right|^2 \quad (5.27)$$

$$= \frac{W_{fi}^2}{\hbar^2} F(t, w - w_{fi}) \quad (5.28)$$

Cuando el estado final es parte de un continuo de estados la probabilidad se obtiene integrando la probabilidad dada por la ecuación 5.28 con la densidad de estados $\rho(E)$ como peso:

$$P(t) = \int_{E_{acc}} P_{if}(t)\rho(E)dE \quad (5.29)$$

donde E_{acc} denota todos los estados a los que el sistema puede saltar bajo la influencia de la perturbación. Sustituyendo 5.28 en 5.29 obtenemos:

$$P(t) = \int_{E_{acc}} \frac{W_{fi}^2}{\hbar^2} F(t, w - w_{fi})\rho(E)dE \quad (5.30)$$

como el rango de energías es muy estrecho, el elemento de matriz W_{fi} y la densidad de estados $\rho(E)$ se pueden considerar como constantes. Entonces la probabilidad es una integral de $F(t, w - w_{fi})$:

$$P(t) = \frac{W_{fi}^2}{\hbar^2} \rho(E) \int_{E_{acc}} F(t, w - w_{fi})dE \quad (5.31)$$

En la figura 5.18 se observa un gráfico de $F(t, w)$ en función de w , a cuatro tiempos distintos, donde $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$.

Los cuatro gráficos representan a $F(t, w)$ como una función con un pico centrado en $w = w_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$ y valores de w donde $F(t, w) = 0$ o la probabilidad es cero (nodos). A medida que el sistema evoluciona temporalmente, la función se va haciendo más aguda en w_{fi} , es decir que en $t \rightarrow \infty$ F es una función delta de Dirac. Simultáneamente, los nodos toman valores que se van acercando cada vez más a w_{fi} .

$F(t, w)$ justifica entonces la concentración de ΔP en la frecuencia de resonancia (que se muestra en G) con el aumento del tiempo, tal como se observó en la figura 5.17. Luego, al graficar las diferencias de poblaciones electrónicas a los cuatro tiempos mencionados anteriormente utilizando la Regla de Oro de Fermi encontramos que el modelo planteado representa cualitativamente los cálculos obtenidos con dftb+ (ver figura 5.19).

Estos resultados, los cuales obedecen la regla de oro de Fermi, no sólo permiten explicar la evolución de las poblaciones electrónicas simuladas cuando iluminamos

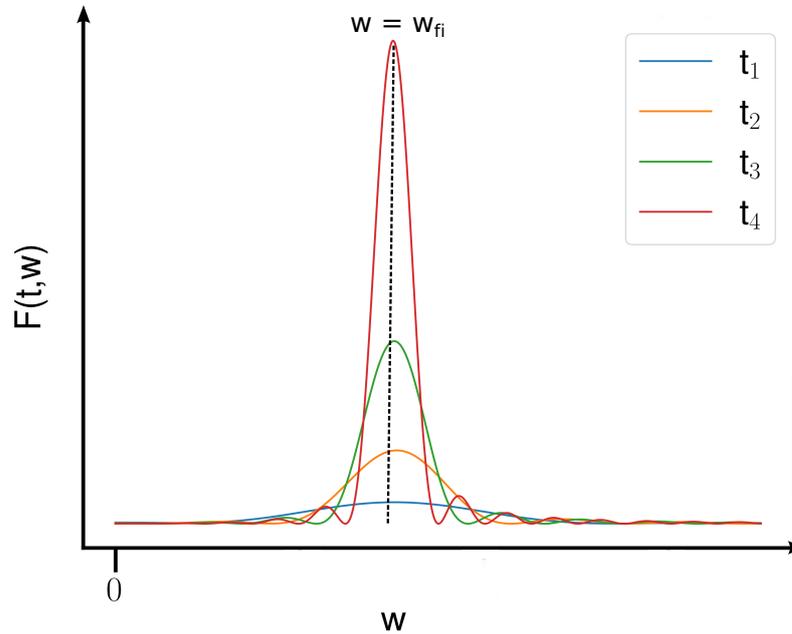


Figura 5.18: $F(t, w)$ en función de w , donde $F(t, w)$ actúa como una función delta de Dirac para cuatro tiempos donde $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$.

C_1 con un láser sintonizado a 3,08 eV sino que también permiten explicar la relación entre las transiciones que ocurren y la transferencia de carga. En ese caso, la transición más probable se produce en G y es la responsable de la banda a 3,08 eV del espectro de absorción y de la transferencia de carga entre el colorante y el nw_1 debido a que ocurre entre una banda molecular del CAT y otra con mayores contribuciones por parte del SC. La regla de oro de Fermi se ve reflejada en todas las iluminaciones analizadas.

Al iluminar C_1 con un láser sintonizado con la energía del máximo de absorción de la segunda banda, es decir a 3,38 eV (ver figura 5.20) no se observa transferencia de carga entre CAT y el nw aunque las transiciones estén presentes tal como lo indica el espectro. Para entender este hecho nos remitimos a los gráficos de ΔP sobre las bandas, en el cual observamos varias transiciones: **(i)** una transición en G que ocurre entre la b_b y b_1 , ambas bandas con contribuciones del nw_1 (ver figura 5.16 (a) y (b)) y **(ii)** dos transiciones una a cada lado de G, entre G y el punto crítico Z que ocurren entre la b_a y b_1 . En este último caso, las mismas provienen de las excitaciones que se produjeron en el máximo de absorción de la banda de menos energía (3,08 eV). La transición en G no contribuye a la transferencia de carga ya que se da entre dos bandas con mayores contribuciones por parte del nw_1 mientras que las otras dos transiciones sí contribuyen como se observó en la iluminación anterior. La resultante de las transiciones que ocurren da como resultado final la

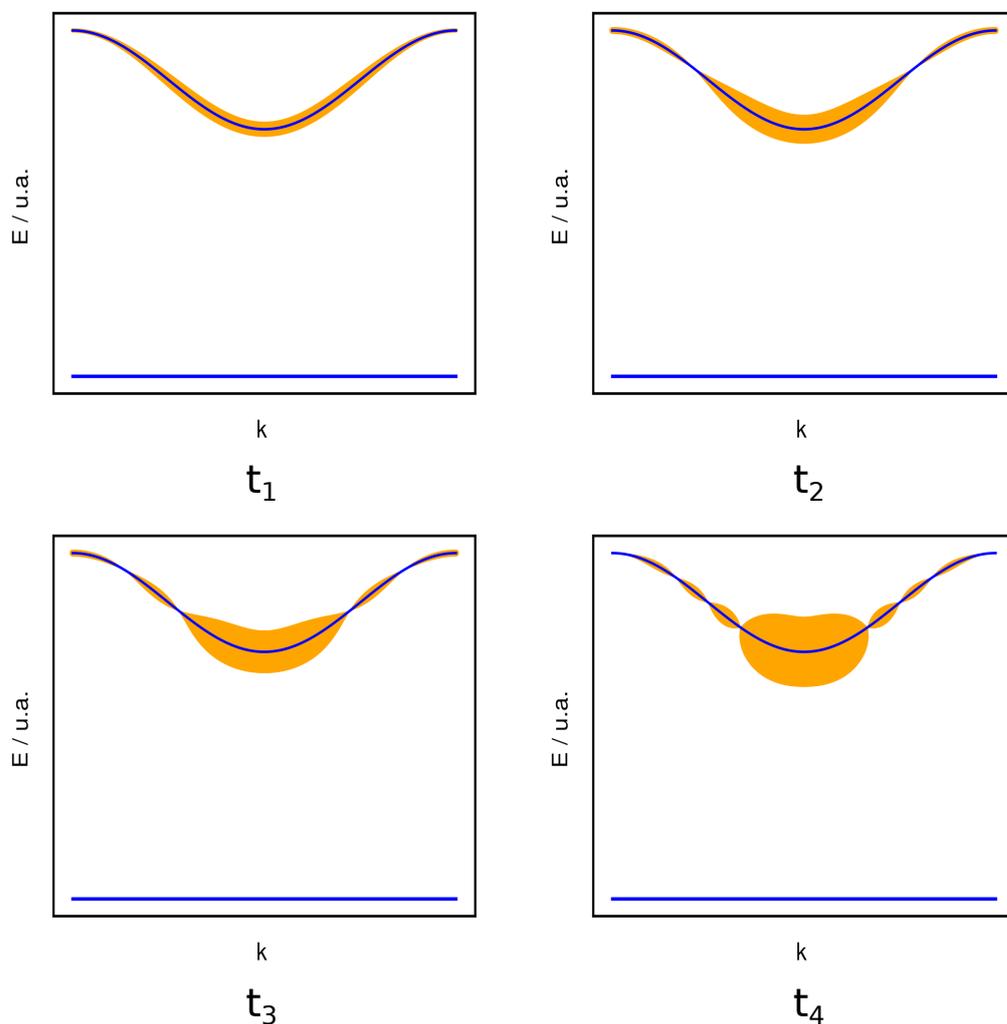


Figura 5.19: Estructura de bandas (azul) y ΔP (naranja) cuando el estado final es parte de un continuo de estados de acuerdo a la Regla de Oro de Fermi para cuatro tiempos, donde $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$.

ausencia de la transferencia de carga.

En la figura 5.21 se muestran las evoluciones temporales de las poblaciones (izquierda) y de las cargas de Mulliken (derecha) para las iluminaciones a 3,50 eV, 3,70 eV, 3,83 eV y 3,97 eV. A medida que aumenta la energía de la irradiación, se observan por un lado nuevas transiciones y por otro, que las excitaciones que provienen de las bandas de menor energía se van acercando cada vez más al punto crítico Z y se alejan de G (observar flechas celestes). De los cálculos realizados, sólo se observa transferencia de carga para 3,08 eV, 3,83 eV y 3,87 eV, particularmente en 3,83 eV se transfiere mayor carga con respecto al resto. Si bien en las

CAPÍTULO 5. TRANSFERENCIA DE CARGA EN COMPLEJOS NANOWIRES DE ZNO WURTZITA + CATECOL.

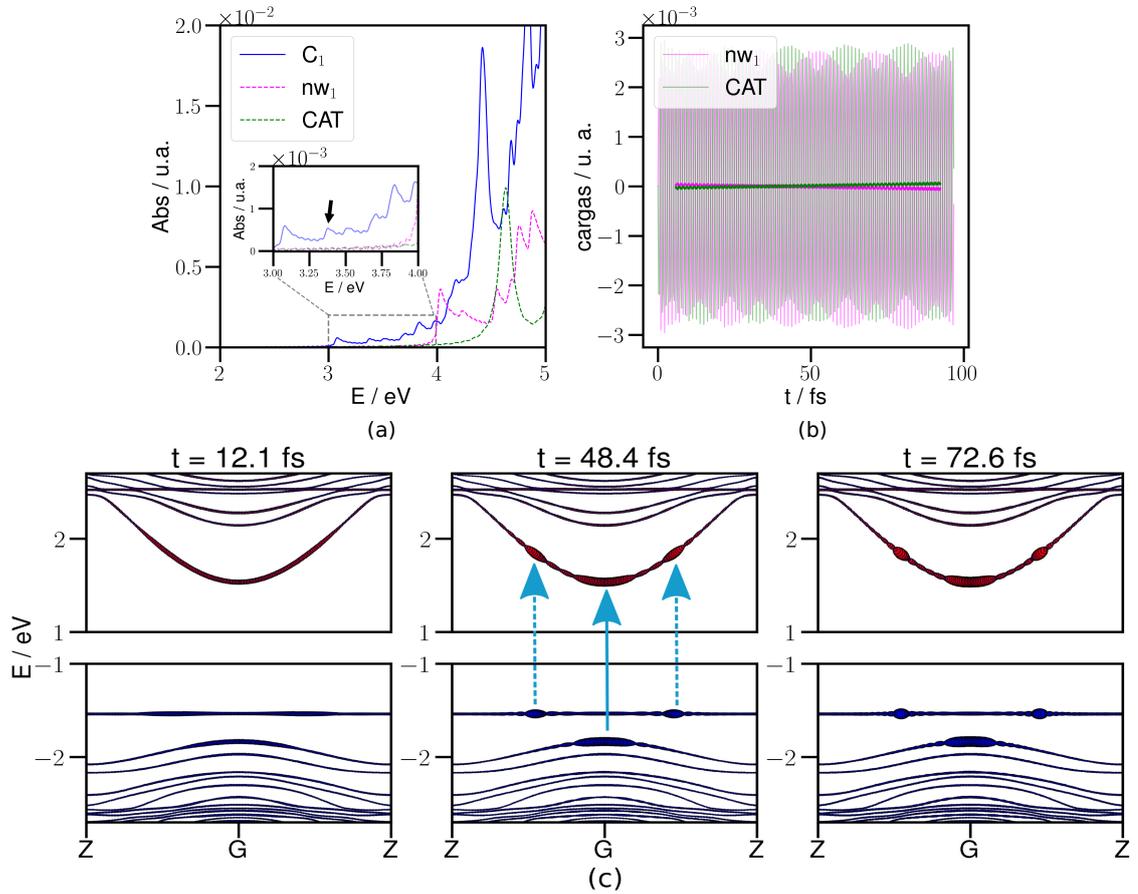


Figura 5.20: (a) Espectro de absorción para C₁, CAT aislado y nw₁ aislado, (b) cargas en función del tiempo perturbando el sistema con un láser de 3,38 eV y (c) estructura de bandas de C₁. Sobre las bandas se grafica ΔP que se genera al iluminar C₁ con el láser a tres tiempos distintos: en azul se representa la disminución de la población electrónica al iluminar (ΔP^-) y en rojo el aumento de la población electrónica al iluminar con el láser (ΔP^+).

irradiaciones más energéticas analizadas hay mayores contribuciones para que la transferencia ocurra, en 3,97 eV aparece una nueva excitación entre dos bandas con aportes predominantes del nw disminuyendo el resultado final. Es importante mencionar que todas las flechas que representan las excitaciones entre bandas tienen la misma longitud, entonces asignando solo una transición podemos mover la flecha y predecir todas las transiciones que ocurren. Este procedimiento ayuda principalmente a investigar iluminaciones a mayores energías en donde el proceso de asignación es engorroso.

5.3. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE NO EQUILIBRIO.

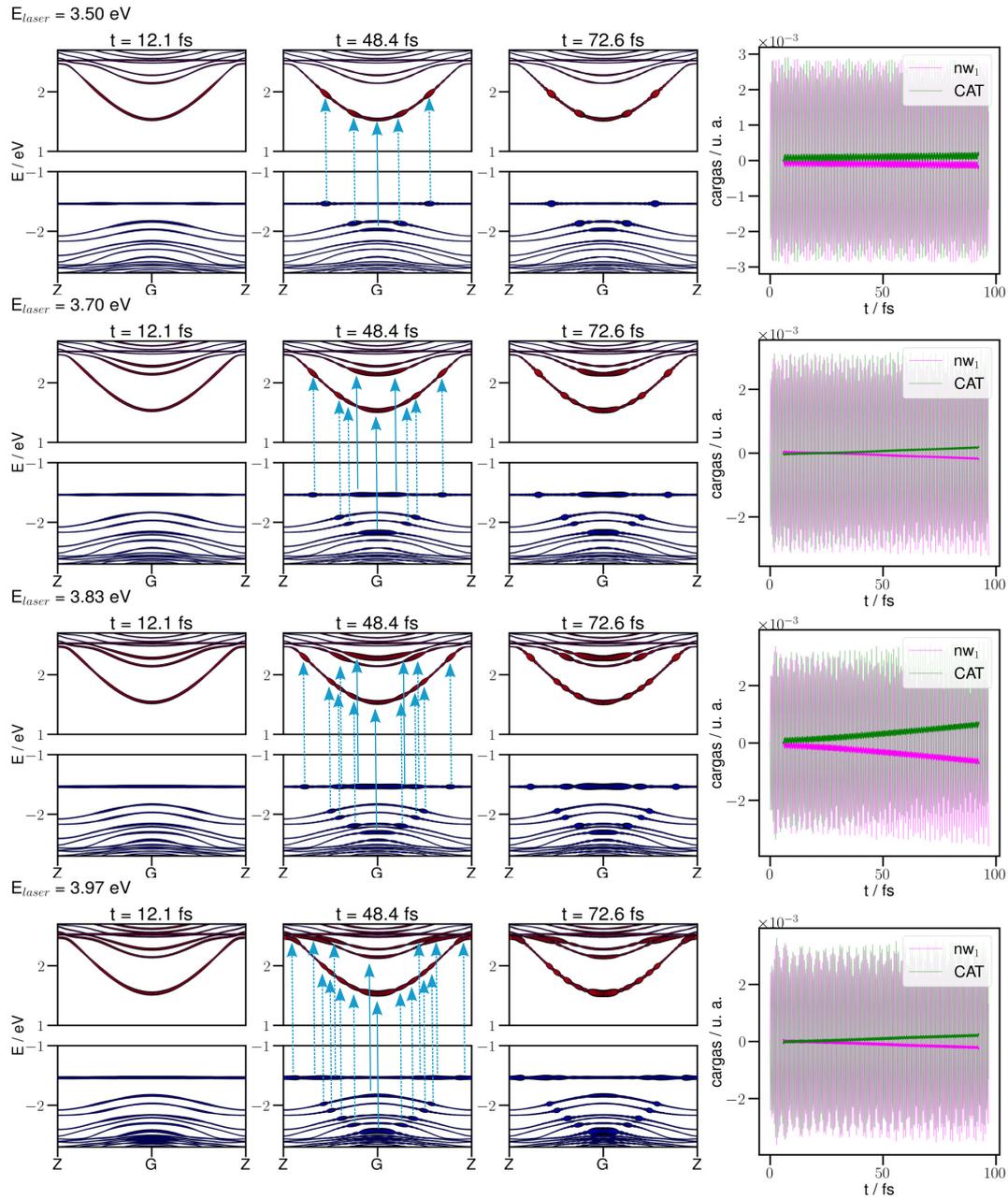


Figura 5.21: Gráficos de: **(izquierda)** estructura de bandas de C_1 y ΔP que se genera al iluminar el sistema con E_{laser} (energía del láser) de 3,50 eV, 3,70 eV, 3,83 eV y 3,97 eV a tres tiempos distintos: en azul $\Delta P-$ y en rojo $\Delta P+$ donde las flechas punteadas representan las nuevas transiciones y **(derecha)** cargas de Mulliken en función del tiempo correspondientes a cada una de las E_{laser} utilizadas.

5.4. Conclusiones.

En este capítulo se utilizó como herramienta el código *dftb+* para calcular propiedades del estado fundamental y del estado excitado de sistemas CAT+nw. El hecho de utilizar distintos cubrimientos de catecol en la superficie del nw se ve reflejado en todos los resultados obtenidos. Los sistemas de mayor cubrimiento C_1 y C_2 presentan una estabilidad adicional respecto a los demás complejos debido a la deslocalización de los OM a lo largo del nw producto de la corta distancia entre moléculas de catecol de celdas unidad contiguas. La estabilización se ve reflejada en la dispersión de la estructura de bandas y en los valores de E_{ad} .

Los complejos CAT+nw de ZnO muestran bandas de absorción en la zona del visible lo cual no ocurría cuando el colorante y el nw se encontraban aislados. La aparición de esas bandas se debe principalmente a las interacciones que ocurren entre el SC y el catecol, en donde este último se corresponde con colorantes que presentan mecanismo de inyección directa. También se observó el GAP del nw aislado a 4 eV y la dependencia del GAP del complejo CAT+nw con el cubrimiento del colorante, el cual converge para superceldas mayores a C_2 .

Cuando analizamos C_1 particularmente, se llega a la conclusión de que la evolución temporal de las poblaciones al iluminar el sistema con un láser responde a la regla de oro de Fermi. También se observa que cada banda en el espectro de absorción del complejo es el resultado de muchas transiciones y que solo se aprecia transferencia de carga cuando al iluminar predominan transiciones que ocurren desde bandas con mayores aportes del colorante a bandas con mayores aportes del nw.

Capítulo 6

Propiedades catalíticas de *nanowires* de ZnO wurtzita.

Hoy en día, las DSSC de mayor rendimiento utilizan electrolitos líquidos a base de disolventes orgánicos, los cuales tienen el inconveniente de una alta presión de vapor y un severo impacto medioambiental. Además, varios disolventes orgánicos son tóxicos y/o explosivos, lo que limita seriamente sus aplicaciones prácticas en DSSC debido a problemas de seguridad. A pesar de que se han propuesto varias alternativas a los disolventes orgánicos [153, 154], el problema que a veces se ignora es la contaminación de la celda por medio de humedad/agua que afecta tanto al rendimiento de la celda como a la estabilidad a largo plazo. De hecho, siempre están presentes trazas de agua en la solución electrolítica y en los poros/huecos de la película del electrodo SC, que eventualmente se introducen durante el ensamblaje de la celda o al operar en condiciones ambientales. En consecuencia, es fundamental averiguar cual es el papel específico del agua como componente en las DSSC, si se trata de un envenenamiento o un aspecto clave para mejorar su *performance*, lo cual se logra a partir del análisis minucioso de todos los fenómenos establecidos en el medio acuoso. En los últimos años, la comunidad científica ha orientado sus investigaciones en dirección a las DSSC fabricadas con electrolitos a base de agua, haciendo estudios tanto experimentales [155, 156] como teóricos con DFT y TD-DFT [6]. De esta manera se podrían lograr fácilmente costos reducidos, no inflamabilidad, volatilidad reducida y compatibilidad ambiental mejorada. Las modificaciones de fotoánodos, la introducción de nuevos aditivos y tensioactivos, la selección de pares rédox específicamente concebidos, la preparación de cátodos adecuados y la estabilización de electrolitos han conducido progresivamente a la fabricación de DSSC 100 % acuosas (DSSC acuosas, ver figura 6.1) [157, 158]. Lograr un alto rendimiento en una celda completamente acuosa representa un avance significativo para las DSSC y devuelve la atención a su propósito inicial: la realización de un sistema fotosintético artificial capaz de convertir la energía de

la luz solar visible en electricidad, mediante el uso de un disolvente único, agua, el solvente de la vida. Por último y no menos importante el uso del agua como componente clave puede representar un gran paso hacia su amplia difusión en el mercado.

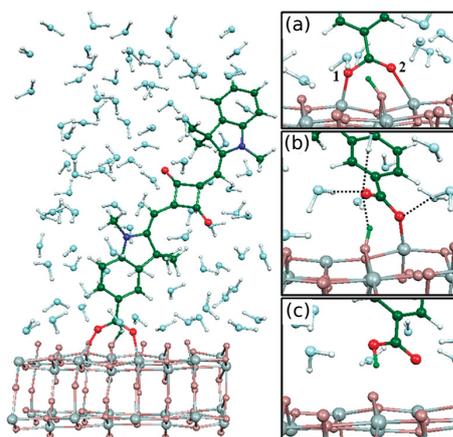


Figura 6.1: Imagen de una DSSC acuosa: esquarina adsorbida sobre un *slab* de TiO_2 anatasa, rodeada por 90 moléculas de agua. En las imágenes del lado derecho, se muestran las configuraciones relevantes muestreadas durante el estudio TD-DFT: **(a)** configuración inicial bidentada con átomos de oxígeno etiquetados, **(b)** configuración monodentada y **(c)** colorante disociado. Las líneas punteadas en **(b)** representan enlaces de hidrógeno al grupo carboxílico. Extraído de [6].

De acuerdo al trabajo publicado por Bella *et al* [17], la calidad de la interfase fotoánodo/electrolito afecta negativamente la eficiencia de las DSSC acuosas en comparación con las basadas en disolventes orgánicos. La hidrofiliidad excesiva de la superficie sensibilizada con el colorante favorece la desorción de la molécula sensibilizadora disminuyendo así la fotocorriente y la estabilidad en el tiempo; por otro lado, los colorantes altamente hidrófobos no permiten la humectabilidad completa del electrodo lo que, a su vez, da como resultado un proceso de regeneración menos efectivo para los electrolitos acuosos. Las estrategias más efectivas hacia DSSC acuosas realistas incluyen el uso de complejos de cobalto como mediadores rédox, colorantes hidrófobos combinados/funcionalizados con tensioactivos o débilmente hidrófilos obtenidos mediante la modificación de sensibilizadores ya disponibles y contraelectrodos tolerantes al agua con una amplia superficie [159, 160]. Sin embargo, el estudio de las DSSC acuosas se encuentra en una etapa temprana y aún faltan estudios comparativos que puedan mejorar en gran medida el conocimiento de estos sistemas.

El objetivo de este capítulo es estudiar el efecto del agua como componente en

sistemas agua+nw de ZnO wurtzita, sin el sensibilizador. En este caso interesa analizar en detalle las interacciones que ocurren exclusivamente entre ambas especies utilizando distintos niveles de teoría (software): dinámica molecular (LAMMPS), DFT (Quantum espresso) y DFTB (dftb+). Para realizar dicha investigación se estudiaron dos sistemas:

1. **1 molécula de H₂O+nw**: con el objetivo de describir adsorción del agua sobre el nw, analizando estructura, orientación de la molécula y energía de adsorción.
2. **n moléculas de H₂O solvatando el nw**: con el objetivo de investigar el efecto del nw en la estructuración del agua y la reactividad de nw de distintos diámetros respecto a la disociación del agua.

6.1. Detalles computacionales.

Las minimizaciones de energía y simulaciones de dinámica molecular (DM) se llevaron a cabo utilizando el programa LAMMPS [19]. Las interacciones entre los elementos del sistema nw de ZnO en medio acuoso se describieron con el campo de fuerza reactivo ReaxFF ya que ha demostrado tener buena concordancia con resultados experimentales y DFT [146, 145]. El paso de integración para realizar los cálculos fue de 0,5 fs. A pasos de integración mayores la energía total del sistema comienza a oscilar, mientras que a 0,5 fs se mantiene constante durante toda la simulación (tal como debería en un ensamble NVE). De esta manera se logra avanzar eficientemente en el tiempo sin introducir energías espurias en el sistema. El resto de las simulaciones se realizaron mediante un ensamble de número de átomos, volumen y temperatura constantes (NVT). Para ello se utilizó el termostato de Nose-Hoover.

Los cálculos de primeros principios se realizaron usando DFT implementada en el programa Quantum-Espresso (QE) [30]. Los efectos de intercambio y correlación electrónica fueron estudiados utilizando funcionales en la aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof [161] (PBE) y Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids (PBEsol) [162]. A lo largo de los cálculos se emplearon valores de 50 Ry y 350 Ry para el umbral de energía de la función de onda y de la densidad de carga, respectivamente. El espacio recíproco se muestreó con una cuadrícula de puntos \mathbf{k} de $1 \times 1 \times 3$ mediante el método Monkhorst-Pack [33], correspondiente a dos celdas unidad en el eje z. Cálculos de prueba con y sin espín revelaron que el sistema no presenta magnetización por lo que en el resto de los cálculos no se consideró el espín. Por último, se utilizó la corrección de Grimme DFT-D [163] para las fuerzas de dispersión de largo alcance, dado que en los sistemas analizados en este capítulo, las interacciones de puente hidrógeno

son fundamentales. Como se describirá más adelante, fue necesario ayudar estas correcciones un funcional PBEsol para describir mejor estas interacciones.

Para el cálculo de energías de activación, se realizaron cálculos de CI-NEB usando cinco imágenes entre estados estables.

En las relajaciones a nivel DFTB se empleó la cuadrícula de puntos \mathbf{k} $1 \times 1 \times 3$ al igual que QE, lo cual corresponde a dos celdas unidad de nw en el eje z .

6.2. Complejos $1\text{H}_2\text{O} + \text{nanowire}$ de ZnO wurtzita.

En primer lugar se realizaron simulaciones a nivel DM, DFT y DFTB de sistemas $\text{H}_2\text{O} + \text{nw}$ utilizando solamente una molécula de agua. Las superceldas que se utilizaron en los cálculos son las que se muestran en la figura 6.2, las cuales se construyeron apilando dos celdas unidad o dos nw_1 a lo largo del eje z . Es importante aclarar que las estructuras de la celda unidad son las mismas que se utilizaron en el capítulo 5. Se eligió este tamaño de celda para evitar interacciones de las moléculas de agua entre imágenes periódicas y a su vez lograr un relativo bajo costo computacional (especialmente al utilizar QE).

La molécula de agua se puede adsorber a la superficie del nw de diversas maneras. En esta tesis se propusieron dos configuraciones: C_A y C_B (ver figura 6.2), en C_A el O del agua interactúa con un Zn superficial del nw ($\text{O}_w - \text{Zn}_{\text{nw}}$) mientras que en C_B uno de los H del agua interactúa con un O superficial del nw ($\text{H}_w - \text{O}_{\text{nw}}$). Ambos Zn y O superficiales tienen número de coordinación 3 resultando más reactivos con respecto a otros átomos que se encuentran en el interior del nw con número de coordinación 4.

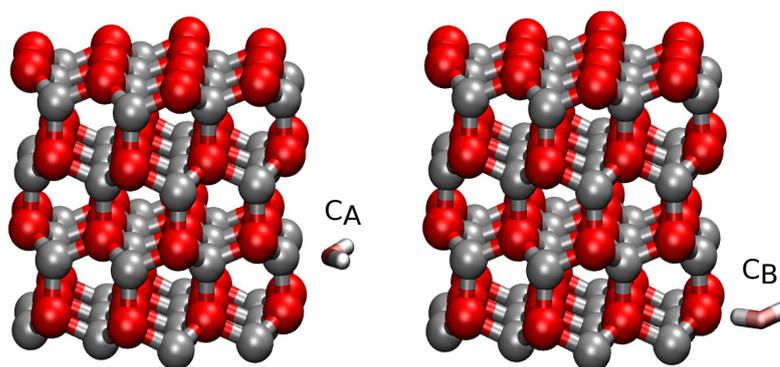


Figura 6.2: Superceldas utilizadas para los cálculos. C_A y C_B son las configuraciones propuestas para la interacción del agua con la superficie del nw. Los colores rojo, gris y blanco representan los átomos de oxígeno, zinc e hidrógeno, respectivamente.

6.2.1. Análisis configuracional.

Las dos configuraciones planteadas fueron relajadas utilizando tres aproximaciones: Clásica (mediante el programa LAMMPS y utilizando el campo de fuerza ReaxFF), DFTB (mediante el paquete abierto dftb+) y DFT (mediante el paquete abierto QE).

Una manera típica de buscar mínimos estables es simplemente relajando desde las distintas configuraciones. Sin embargo, antes de realizar este procedimiento decidimos dejar que la DM, a través de LAMMPS, pruebe varias configuraciones hasta quedarse con la más estable a medida que disminuye la temperatura. En este método (templado simulado), el sistema explora la superficie de energía potencial y a medida que disminuye la temperatura se va ubicando en mínimos locales. De esta manera, al llegar a aproximadamente 0 K, el sistema se encuentra en un mínimo que puede ser el mínimo global o un mínimo local muy estable. El gráfico de la figura 6.3 muestra la rampa de temperatura 300 K-0,05 K que se utilizó para el templado a medida que avanza la dinámica.

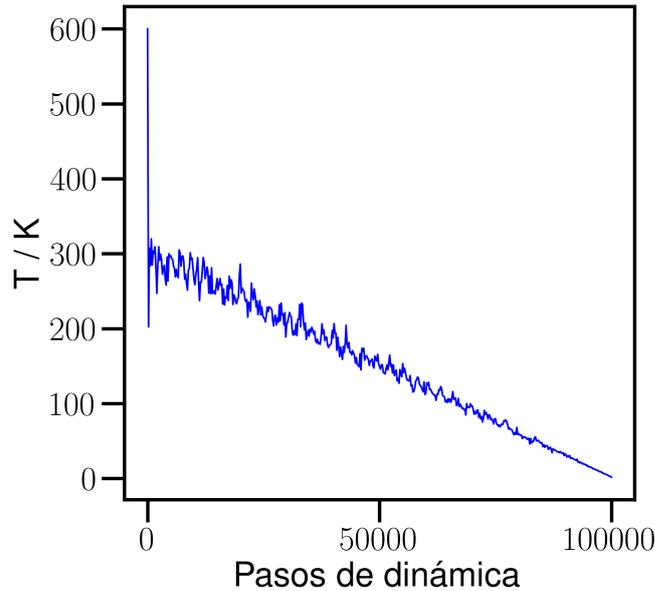


Figura 6.3: Gráfico de temperatura en función de los pasos de dinámica para la relajación de C_A y C_B en LAMMPS utilizando templado simulado.

Luego de aplicar esta metodología se realizó una relajación (a 0 K) de los átomos y de la celda de simulación en el eje z con LAMMPS. A partir de dos configuraciones diferentes, mediante el templado simulado, se obtuvo la misma configuración final (muy probablemente, la de equilibrio). Las estructuras obtenidas con DM fueron relajadas nuevamente por dftb+ y QE con el mismo procedimiento. Los resultados

obtenidos de las optimizaciones de geometría se muestran en la figura 6.4.

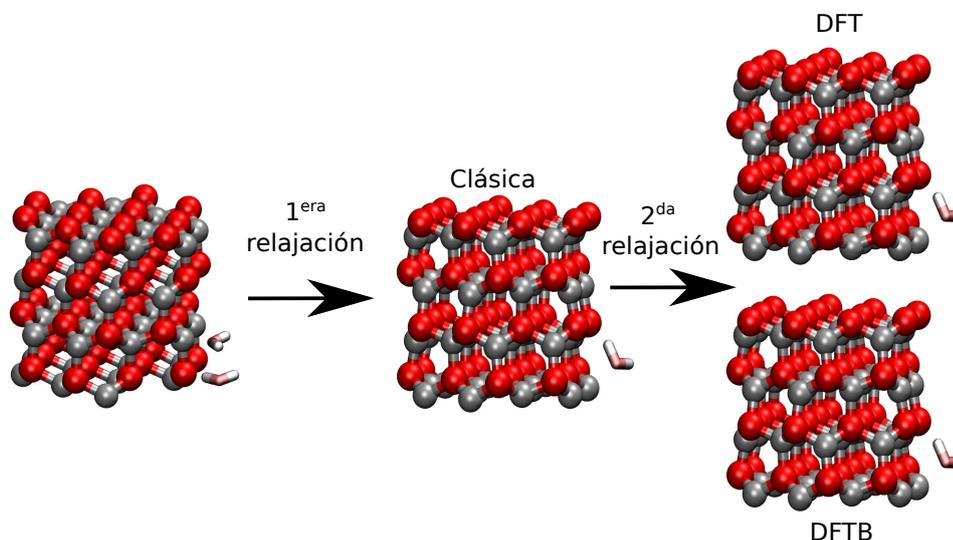


Figura 6.4: Relaxaciones de las configuraciones C_A y C_B utilizando primero las aproximaciones clásica y luego DFTB y DFT.

De las optimizaciones de geometría utilizando DFT y DFTB surgieron estructuras en apariencia iguales a las obtenidas con la aproximación clásica. Para corroborarlo, se compararon por un lado los diámetros y alturas del nw y por otro las distancias entre el hidrógeno del agua y el oxígeno del nw (H_w-O_{nw}) y entre el oxígeno del agua y del zinc del nw ($Zn_{nw}-O_w$). Estos parámetros muestran el posicionamiento de las moléculas de agua respecto al nw. Todas las mediciones se realizaron para cada una de las estructuras obtenidas luego de las relajaciones con las distintas aproximaciones.

	Diámetro (Å)	Altura (Å)
Clásica	9,80	5,47
DFTB	9,98	5,46
DFT	9,88	5,40

Tabla 6.1: Comparación de diámetro y altura del nw de los sistemas $1H_2O+nw$ relajados en z utilizando las aproximaciones clásica, DFTB y DFT.

La tabla 6.1 compara sólo las estructuras de los nw de los sistemas $1H_2O+nw$. No se han encontrado reportes de estructuras cristalográficas para el diámetro utilizado en estos sistemas. Sin embargo, para diámetros mayores (20 nm - 100 nm) es posible encontrar trabajos científicos en los cuales se miden parámetros de red, longitudes y diámetros de nw de ZnO wurtzita [164, 165]. Los valores obtenidos

con QE son tomados como referencia ya que los cálculos con DFT han demostrado ser altamente exitosos en describir propiedades estructurales de materia condensada, en especial semiconductores [166, 167]. De acuerdo a esta expresión, las tres estructuras de nw pueden considerarse equivalentes debido a que el diámetro y la altura obtenidas con las metodologías clásica y DFTB difieren en menos de 1,5% con respecto a DFT, error que se considera razonable. El valor de diámetro que arroja LAMMPS (clásica) es más próximo a la referencia en comparación con DFTB, mientras que este último muestra al nw con altura más cercana a DFT.

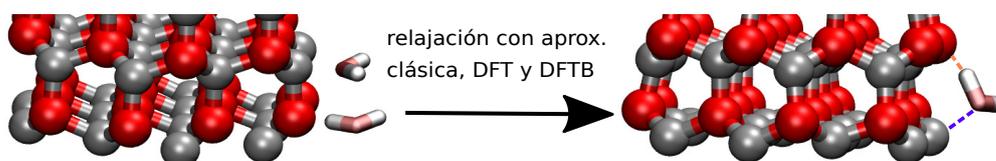


Figura 6.5: (Izquierda) configuraciones iniciales (C_A - C_B) y (derecha) configuración final en todos los casos (C_C).

	Distancia $\text{H}_w\text{-O}_{nw}$ (Å)	Distancia $\text{Zn}_{nw}\text{-O}_w$ (Å)
Clásica	1,56	2,20
DFTB	1,68	2,13
DFT	1,64	2,12

Tabla 6.2: Comparación de las distancias $\text{H}_w\text{-O}_{nw}$ y $\text{Zn}_{nw}\text{-O}_w$ de los sistemas $1\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$ relajados con las aproximaciones clásica, DFTB y DFT.

La tabla 6.2 compara las distancias $\text{H}_w\text{-O}_{nw}$ y $\text{Zn}_{nw}\text{-O}_w$ para los sistemas $1\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$ optimizados utilizando los tres niveles de teoría. En este caso se observan resultados acordes a los de DFT ya que las diferencias con respecto a la misma también son menores a 5%. Podemos decir, entonces, que las tres estructuras obtenidas de las relajaciones de C_A y C_B con distintas aproximaciones son equivalentes entre si, lo cual significa que las mismas conciden en que la configuración más estable del sistema $1\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$ ZnO es la que se muestra en la figura 6.5 (C_C). Los resultados nos permiten validar las metodologías en cuestión, otorgando credibilidad a los cálculos de relajación en sistemas $\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$ ZnO. Por otro lado observamos que la configuración mas estable encontrada por las tres técnicas plantea la interacción simultánea del H y O del agua con los O y Zn del nw superficial, es decir: $\text{H}_w\text{-O}_{nw}$ y $\text{Zn}_{nw}\text{-O}_w$, en lugar de considerar un sólo tipo de interacción como planteamos al inicio del capítulo.

En último lugar, para investigar la unión que se establece entre el adsorbato (agua) y la superficie del SC (nw) se realizaron cálculos de energía de adsorción, E_{ad} , para la configuración C_C (ver tabla 6.3). La E_{ad} se obtuvo de acuerdo a la

siguiente ecuación:

$$E_{ad} = E_{(H_2O+nw)} - E_{nw} - E_{H_2O} \quad (6.1)$$

donde $E_{(H_2O+nw)}$ es la energía total del sistema $1H_2O+nw$, E_{nw} la energía total del nw de ZnO y E_{H_2O} la energía total de la molécula de agua.

E_{ad} (eV)	
C_C	
Clásica	-1,02
DFTB	-1,05
DFT	-1,00

Tabla 6.3: Energías de adsorción para C_C calculadas mediante las tres aproximaciones analizadas.

Se observan valores negativos de E_{ad} para las tres simulaciones, reflejando una unión fuerte entre el adsorbato (H_2O) y el adsorbente (nw). Las aproximaciones clásica y DFTB arrojan valores que difieren en menos de 5% con respecto a la referencia (DFT).

6.3. Complejos $nH_2O+nanowire$ de ZnO wurtzita.

En esta sección se realizó en primer lugar un cálculo de DM a 300 K para el sistema nH_2O+nw ZnO con $n=229$ moléculas de agua, suficientes para solvatar al óxido hasta 12 Å desde la superficie del mismo. Como supercelda para la simulación se utilizaron cinco celdas unidad de nw apiladas en el eje z y 10 Å de *cutoff* (distancia a partir de la cual la interacción entre átomos se considera nula). La altura fue seleccionada con el objetivo de no forzar una configuración ficticia del agua inducida por interacciones (puente hidrógeno, por ejemplo) entre celdas vecinas. La figura 6.6 muestra la estructura obtenida luego del cálculo a 300 K con LAMMPS.

El gráfico de la función de distribución radial ($g(r)$), de dicha estructura, de H y O en el agua respecto de la superficie del alambre se muestra en la figura 6.7 (a). Por definición, la $g(r)$ es la probabilidad de hallar una partícula a una distancia dada de otra partícula/superficie/etc. comparada con la probabilidad de una distribución aleatoria de igual densidad. Del análisis de $g(r)$ se puede deducir la orientación de moléculas respecto a una superficie. En este contexto se observa una gran probabilidad de encontrar H a una distancia radial de 1,00 Å de la superficie del nw y recién a 2,1 Å los primeros átomos de O. La distancia entre estos picos,

y la probabilidad nula de encontrar partículas entre ellos, sugiere que no estamos viendo la orientación de una molécula de agua sino indicios de disociación de moléculas en la superficie, en la que el agua estaría cediendo H a la superficie. Tras un posterior análisis de las estructuras se corroboró que en efecto, este es el caso. En la figura 6.7 (a) también se observa que el alambre induce un claro efecto de estructuración en el agua, lo cual se evidencia en los distintos picos en la $g(r)$ hasta los 8 Å. Luego de 10 Å, la función toma el valor de 1, es decir, la probabilidad de encontrar H u O a partir de esas distancias de la superficie, es la misma que la de encontrar una partícula aleatoriamente distribuida. De esto se desprende que el sitio y orientación de las moléculas a esa distancia, ya no guarda ninguna relación con la superficie. Podemos concluir entonces que a estas distancias el agua tiene una estructura del agua *bulk* (de la sustancia masiva).

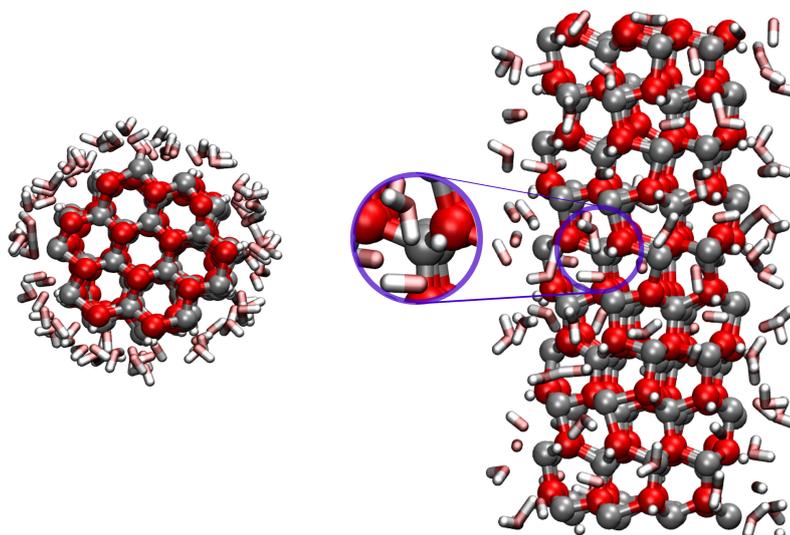
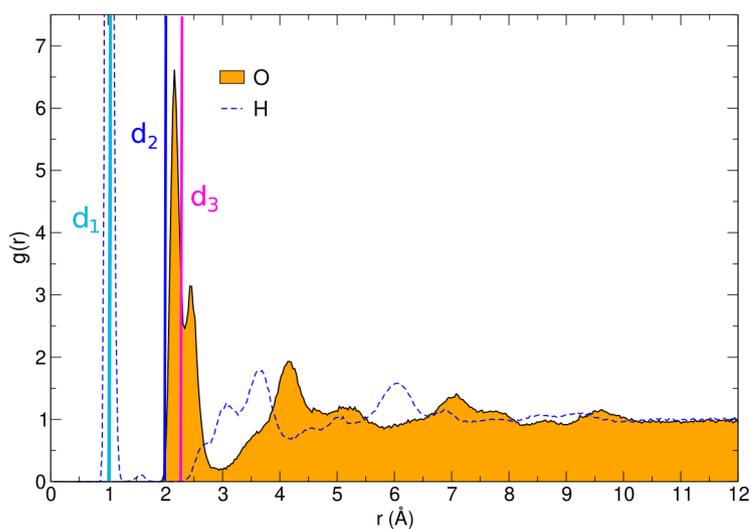
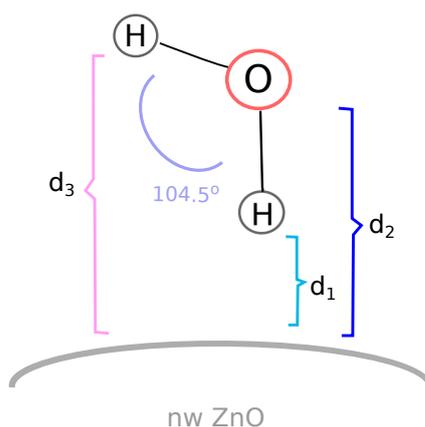


Figura 6.6: Dinámica en LAMMPS a 300 K para el nw con el primer cilindro de solvatación de agua.

Como se mencionó en el párrafo anterior, una revisión más profunda de la $g(r)$ brinda indicios de la orientación del agua así como de una disociación en la superficie. Para facilitar el análisis, se realizó un esquema de una posible orientación de una molécula de agua en la figura 6.7 (b). Dado que en el gráfico de $g(r)$ el pico del hidrógeno está a 1 Å del nw, se posicionó primero a esta partícula a 1 Å de la superficie (d_1). De acuerdo a la $g(r)$, el primer pico de O está a 2,3 Å del alambre. Aquí ya hay un primer indicio de una disociación ya que lo más lejos que podría estar el O en una molécula de agua adsorbida a través de un H en el nw es de 2,0 Å. Sin embargo, el indicio más contundente de la disociación de agua



(a) Gráfico de $g(r)$



(b) Esquema de H_2O+nw

Figura 6.7: (a) Distribución radial de agua en presencia del nw de ZnO. Con líneas de colores se muestran las distancias que corresponden a la adsorción del agua en forma molecular. (b) Representación esquemática de una molécula de agua adsorbida a la superficie del nw de ZnO.

viene dado por la aparición del segundo pico de H en la $g(r)$, el cual se encuentra a aproximadamente 3 Å del nw (además hay otro pico a 3,6 Å). En el esquema de la figura 6.7 (b), lo más lejos que podría estar el segundo H más cercano a la superficie del nw es 2,3 Å. Es importante resaltar que cualquier otra orientación de la molécula de agua, no haría más que disminuir la distancia entre la superficie y el átomos de oxígeno. Una molécula de agua disociada, sin embargo, se ajusta perfectamente al gráfico de $g(r)$, ya que el H^+ disociado estaría en la cercanía

de alambre, y el OH^- restante se alejaría levemente con distintas orientaciones (siempre con el oxígeno más cerca del nw que el hidrógeno) dando lugar a los distintos picos y la ancha distribución en la $g(r)$ entre 2,5 Å y 4,0 Å.

La disociación de agua se corroboró mediante visualizaciones de las estructuras, tal como se muestra en la figura 6.6. Se encontró que los H disociados forman un nuevo enlace con los O superficiales tricordinados del nw. También se muestra en la figura el acercamiento de otra molécula de agua vecina con el objetivo de brindar las condiciones adecuadas para que la reacción ocurra (ver círculo violeta de la figura 6.6). Realizando un cálculo de las cargas con LAMMPS y a su vez del número de coordinación del O, se observó la formación de OH^- con la disociación. Los resultados obtenidos con DM corrobora la hipótesis planteada al analizar la ya que los H que se muestran a 1 Å en la figura 6.7 son los H que se disocian de las moléculas de agua y forman enlace con la superficie del nw.

6.3.1. Disociación de agua sobre *nanowires* de ZnO wurtzita.

La disociación del agua sobre superficies de ZnO ya ha sido contemplada previamente tanto teórica como experimentalmente en diversas investigaciones [168, 169, 170, 171]. En estos trabajos se observó la adsorción alternada de moléculas de agua en forma molecular y disociativa sobre la superficie no polar de ZnO (1 0 $\bar{1}$ 0). Estudios teóricos concluyeron [168] que la interacción entre las propias moléculas de agua activa la reacción de disociación: las moléculas de agua aisladas permanecen intactas hasta que una segunda molécula de agua dona un enlace de hidrógeno, activando la primera molécula para la disociación. También se realizaron cálculos DFT y de campo de fuerza de superficies ZnO (1 1 $\bar{2}$ 0) [172] en las cuales se favorece la adsorción completamente disociativa del agua debido a que este tipo de unión ofrece a la estructura una red estabilizadora de enlaces de hidrógeno, mientras que la adsorción molecular ofrece pocos o ninguno.

En el trabajo de Raymand *et al.* [168] se realizaron simulaciones computacionales del sistema ZnO (1 0 $\bar{1}$ 0) con una monocapa de agua utilizando el campo de fuerza reactivo ReaxFF (DM) y el funcional híbrido B3LYP [173, 174] (DFT). Ambos cálculos muestran una buena correlación al mostrar un perfil de disociación similar: es más estable la configuración en la cual la mitad de las moléculas de agua presentes se adsorben de manera molecular a la superficie y la otra mitad de forma disociada. De esta manera, el funcional B3LYP valida la disociación de algunas moléculas de agua que propone el campo de fuerza ReaxFF.

Los cálculos de DM (utilizando el potencial ReaxFF) que se realizaron en este capítulo, plantean también la disociación de algunas moléculas de agua en el sistema $n\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$ y como en el caso anterior, debe ser validado con un método

preciso como es la DFT. En lugar de B3LYP se utilizaron funcionales como PBE y PBEsol debido principalmente al costo computacional que implica utilizar un funcional híbrido. La desventaja de los funcionales híbridos es que tienden a ser ≈ 3 órdenes de magnitud más caros que los GGA ya que utilizan un conjunto base de ondas planas (como el QE). Sin embargo, el costo computacional para el híbrido es considerablemente más bajo cuando se usa un conjunto base atómico (Gaussian) [175].

En primera instancia, se realizó un cálculo CI-NEB (*climbing nudget elastic band*) en QE utilizando el funcional PBE. Como sistema de estudio se utilizó el nw de ZnO con una altura de dos celdas unidad en el eje z y dos moléculas de agua adsorbidas a la superficie del mismo. Como se mencionó anteriormente, la interacción entre dos moléculas contribuye a la reacción de disociación de una de ellas. Para la simulación se utilizó la estructura con el agua sin disociar como estado inicial y la estructura con el agua disociada como estado final (ver figuras 6.8 (a) y (b)). Es importante recalcar que los estados mostrados en la figura 6.8 fueron previamente relajados con QE.

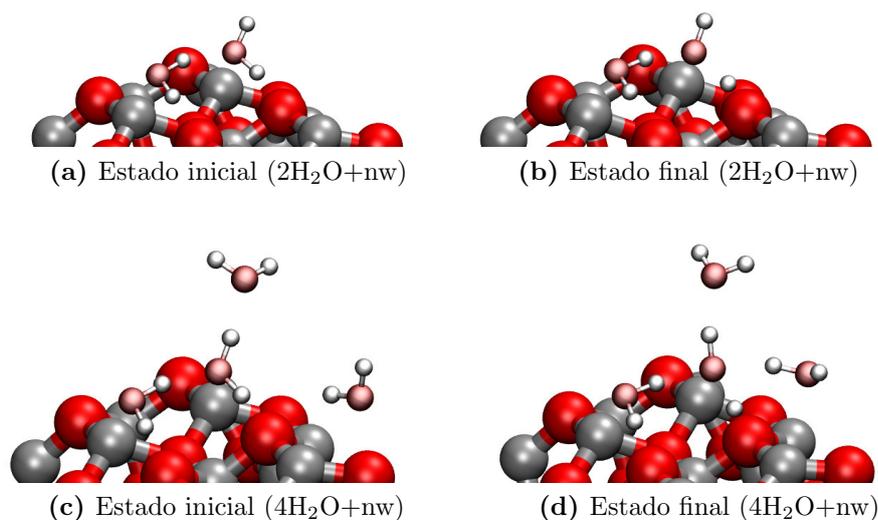


Figura 6.8: (a) y (b) Estados inicial y final, respectivamente, del sistema $2\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$ ZnO calculados utilizando PBE. (c) y (d) Estados inicial y final, respectivamente, del sistema $4\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$ ZnO calculados utilizando PBEsol.

En la figura 6.9 (a) se muestra la energía potencial en función de la coordenada de reacción mediante la técnica CI-NEB con QE, considerando solo dos moléculas de agua. Esta última permite obtener además del camino de reacción de mínima energía, la energía de activación (E_a) de la disociación del agua sobre la superficie del nw de ZnO wurtzita. Como se puede observar en la figura 6.9 (a), la reacción

es endotérmica con una E_a de 0,07 eV. En consecuencia, el proceso inverso es exotérmico con una E_a aún menor ($\approx 0,01$ eV).

Estos resultados están en discordancia con los obtenidos en el trabajo de Raymond *et al.*, donde se utiliza el funcional híbrido B3LYP. En dicha investigación el estado final es más estable que el inicial. Se hipotetizó que esto podría deberse a dos razones: **(i)** no hay suficiente cantidad de moléculas de agua que estabilicen preferentemente el estado final y **(ii)** el funcional empleado subestima la estabilización por puentes hidrógeno. Se decidió entonces realizar dos cambios: en primer lugar agregar dos moléculas de agua, expectantes de la reacción y que interaccionen entre sí mediante puentes hidrógeno (ver figuras 6.8 (c) y (d)) y luego repetir los cálculos pero esta vez utilizando un funcional PBEsol (ver figura 6.9 (b)). Este último es más adecuado para describir las fuerzas de medio y largo alcance que PBE, lo cual es crucial a la hora de contemplar interacciones como puentes hidrógeno [176].

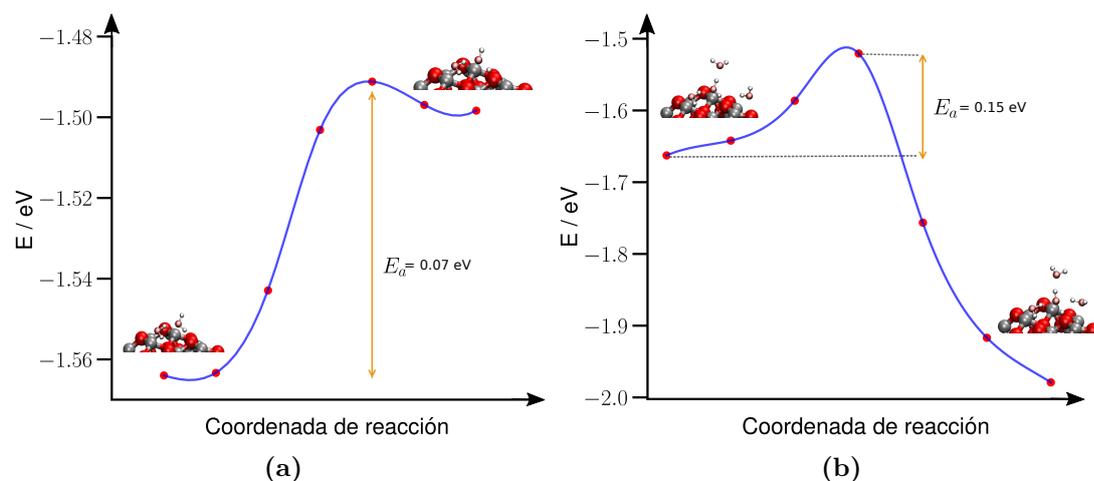


Figura 6.9: Gráficos de energía en función de coordenada de reacción para las siete imágenes de los sistemas $2\text{H}_2\text{O}+\text{nw ZnO}$ (a) y $4\text{H}_2\text{O}+\text{nw ZnO}$ (b) calculadas con la técnica CI-NEB en QE utilizando los funcionales PBE y PBEsol, respectivamente.

Las diferencias entre las energías de relajación de los estados inicial y final ($\Delta E = E_f - E_i$) calculadas con los distintos funcionales se muestran en la tabla 6.4. Se observa que PBEsol favorece el estado final (con una energía de 0,14 eV) al igual que B3LYP. Se atribuye esta diferencia de energía a favor del estado final, a la estabilización del OH^- de la molécula disociada por parte de tres moléculas de agua, tal como se observa en la figura 6.8 (d). La discrepancia de PBE con PBEsol

y B3LYP se debe principalmente a que el primero no explica correctamente interacciones de mediano y largo alcance. De esta manera, PBEsol valida el potencial ReaxFF en cuanto a la disociación de algunas moléculas de agua sobre la superficie de nw de ZnO a 300 K.

Por último, es importante recalcar en este capítulo la importancia de la correcta elección del funcional a la hora de realizar los cálculos, especialmente cuando están involucradas interacciones puente hidrógeno.

Funcional	ΔE (eV)
PBE	0,27
PBEsol	-0,14

Tabla 6.4: Diferencias de energías de relajación entre el estado final (E_f , agua disociada) y el estado inicial (E_i , agua sin disociar): $\Delta E = E_f - E_i$, calculadas con el software QE con los funcionales PBE y PBEsol en el sistema $4\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$.

6.3.2. Complejos $n\text{H}_2\text{O}+\text{nanowire}$ utilizando *nanowires* con distintos diámetros.

Con el objetivo de realizar un análisis cuantitativo de la disociación de agua sobre nw se realizaron cálculos de DM a 300 K con LAMMPS en sistemas $n\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$ utilizando nw de distinto diámetro: nw_{d1} , nw_{d2} , nw_{d3} , nw_{d4} y nw_{d5} y $n= 229, 323, 425, 534$ y 648 moléculas de agua, respectivamente (ver figura 6.10). El número de moléculas aumenta conforme el tamaño del nw con el objetivo de rodear a cada óxido con agua hasta 12 \AA desde la superficie.

Con los resultados obtenidos en las simulaciones se realizó la figura 6.11, la cual muestra dos gráficos para la disociación de agua en función del tiempo en ps. Cada curva graficada es el promedio de tres DMs.

La imagen (a) grafica la proporción de disociación de agua (C) para el menor diámetro (nw_{d1}), es decir la relación entre la cantidad de disociaciones que ocurren y la cantidad de disociaciones posibles, mediadas por la superficie del nw. Para ello se consideraron todos los sitios libres de O tricoordinado de nw. Se realizó el mismo gráfico para todos los nw obteniendo resultados muy similares cualitativamente. A medida que avanza la dinámica comienzan a disociarse las moléculas de agua generando enlaces H_w-O_{nw} y iones OH^- tal como muestran las curvas azul y rosa, respectivamente. La relación entre los productos de la disociación es 1:1 por lo que ambas curvas se muestran idénticas. A tiempos cortos las moléculas se disocian con mayor rapidez debido a que la superficie del nw cuenta con todos los sitios de O disponibles para que ocurra la reacción mientras que a tiempos largos los sitios libres comienzan a ocuparse y por ende las disociaciones disminuyen. La evolución

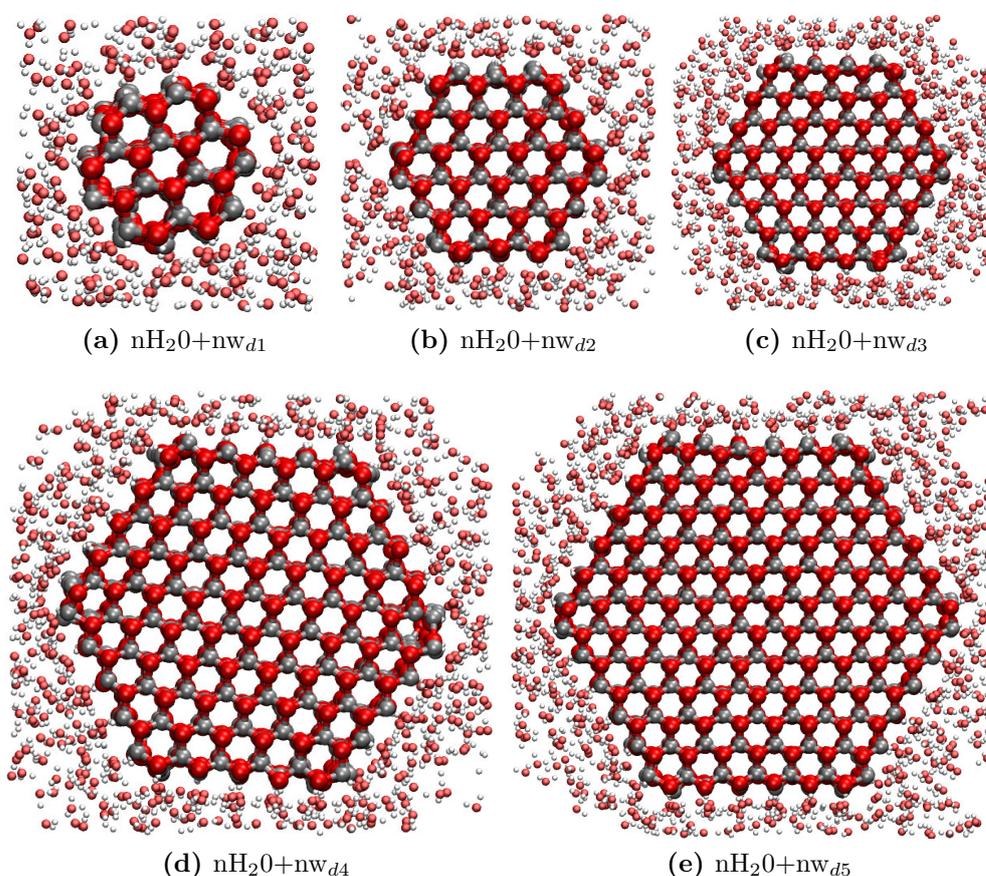


Figura 6.10: Sistemas $n\text{H}_2\text{O}+\text{nw}$ ZnO (con n moléculas de agua) luego de realizar simulaciones de DM con LAMMPS a 300 K. Los diámetros para cada nw son: **(a)** 10,48 Å para nw_{d1} ($n=229$), **(b)** 16,99 Å para nw_{d2} ($n=323$), **(c)** 23,36 Å para nw_{d3} ($n=425$), **(d)** 30,33 Å para nw_{d4} ($n=534$) y **(e)** 36,79 Å para nw_{d5} ($n=648$).

temporal de los sitios de O superficiales libres del nw (O_{nw}) se muestra en la curva roja, de la cual se observa que a 100 ps, la mitad de los sitios disponibles ya han sido ocupados. Por último la curva verde muestra que no forman iones H_3O^+ a lo largo de la reacción.

En el gráfico (b) se representa la proporción de disociación de agua por unidad de superficie (C_S) para los cinco diámetros elegidos. El hecho de que el cálculo sea por unidad de superficie nos permite comparar el poder catalítico de los distintos nw para la disociación del agua. Cuando el nw tiene menor diámetro hay una mayor proporción de disociación de agua, es decir, que ocurren más disociaciones con respecto al total posible en comparación a otros de mayor diámetro. En este caso nw_{d1} es el que presenta menor diámetro y en consecuencia una mayor proporción

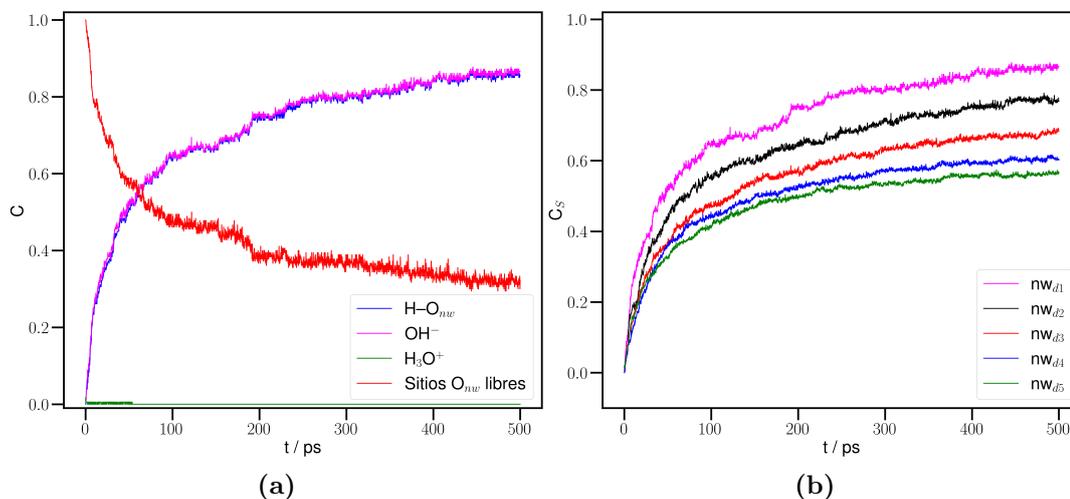


Figura 6.11: (a) Gráfico de C en función del tiempo para el sistema nH_2O+nw_{d1} con $n=229$ y (b) gráfico de C_S (C por unidad de superficie) en función del tiempo ($1 =$ toda la superficie del nw) para nw con distintos diámetros. Donde C es la proporción de disociación de agua.

de disociación. Se debe destacar que nw_{d1} también muestra una mayor velocidad de proporción de disociación en relación a los otros nw más anchos (ver curva rosa). Esto puede atribuirse a la mayor reactividad de nw_{d1} ya que el menor diámetro del sistema hace que la relación superficie/volumen sea mayor.

6.4. Conclusiones.

Utilizando el método DFT como referencia, se validaron termodinámicamente (E_{ad}) y estructuralmente el potencial ReaxFF (LAMMPS) y el set de parámetros mio-1-1 [177] y znorg [178] (dftb+) en sistemas H_2O+nw ZnO. También se validó cinéticamente el potencial ReaxFF a través del cálculo de la E_a .

Mediante simulaciones de DM con el potencial ReaxFF se observó la estructuración (hasta los 8 Å aproximadamente) de las moléculas de agua debido a la presencia del nw. A distancias mayores de 10 Å dicha estructuración desaparece y el agua adopta la estructura *bulk*. También se observó la disociación espontánea de moléculas de agua en la superficie de nw de ZnO a 300 K, lo cual pudo ser validado mediante cálculos DFT. Por último se encontró que el nw con mayor potencial catalítico es el de menor diámetro.

Capítulo 7

Conclusiones Generales.

En la presente tesis se realizaron aportes en la investigación de materiales nanoestructurados y sus posibles aplicaciones en el marco de las energías limpias y renovables. Como la principal fuente de energía que llega a la Tierra es el sol, constituyendo así un recurso inmenso e inacabable, es fundamental el estudio de la interacción de la luz con la materia para entender cuál es la mejor manera en la que puede ser aprovechada.

Nanoestructuras semiconductoras como NP de TiO_2 o nw de ZnO fueron estudiadas a lo largo de este trabajo, las cuales fueron sensibilizadas con colorantes para captar la energía del sol. Esto último es importante de resaltar ya que los SC mencionados son transparentes a la luz visible pero con la absorción de moléculas en su superficie se produce un cambio en la estructura electrónica de ambos, lo cual se ve reflejado en la estructura de bandas o propiedades ópticas como se analizó detalladamente en el capítulo 5.

Las DSSC son, a grandes rasgos, nanoestructuras sensibilizadas inmersas en una celda electroquímica. Diversos parámetros se tienen en cuenta a la hora de confeccionar una DSSC y por eso la selección estratégica de los materiales es fundamental. La eficiencia general de conversión de luz solar a energía eléctrica de una DSSC se puede expresar como el producto de tres términos clave [8]:

$$H = \eta_{abs} \cdot \eta_{inj} \cdot \eta_{coll} \quad (7.1)$$

donde η_{abs} es la eficiencia de absorción de luz por el colorante, η_{inj} es la eficiencia de la inyección de carga desde el estado excitado del colorante, y η_{coll} es la eficiencia de recolección de carga en la capa de óxido mesoporoso. En el marco de las simulaciones computacionales utilizadas en esta tesis, calculamos espectros de absorción óptica y transferencia de carga, lo cual brinda contribuciones al cálculo de η_{abs} y η_{inj} , mientras que no hemos profundizado en la eficiencia η_{coll} con estos métodos.

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES GENERALES.

Un fotosensibilizador ideal será el que absorba toda la luz solar en la región del visible-IR cercano con un alto coeficiente de absorción. A lo largo del trabajo se analizaron tres colorantes: ALZ, FSD101 y CAT, de los cuales sólo los dos primeros absorben en el visible mientras que el tercero absorbe en el UV cuando están aislados. Esto indica a priori que ALZ y FSD101 recolectan más eficientemente la luz solar. Sin embargo, se ha demostrado en esta tesis como en trabajos anteriores que la adsorción del colorante CAT a la superficie de los SC utilizados produce la aparición de una nueva banda en la zona del visible del espectro, lo cual no ocurre con las demás moléculas. A la hora de elegir un colorante también son deseables otras propiedades que han sido nombradas a lo largo de la tesis como es la disposición energética adecuada de los orbitales HOMO-LUMO de la molécula que permita la inyección cuantitativa de cargas del colorante al SC o viceversa. Las energías de estos orbitales y su comparación con las bandas del SC se pueden obtener mediante simulaciones computacionales y en consecuencia orientarnos con respecto a la selección del colorante.

Para una transferencia de electrones eficiente se requiere un buen acoplamiento electrónico entre el SC y el fotosensibilizador. En este caso, se demostró que el CAT tiene un mayor acoplamiento con la NP de TiO_2 (capítulo 4) y con el nw de ZnO (capítulo 5) con respecto a otros colorantes analizados y por ende muestra una mayor transferencia de carga. En el capítulo 4 se calculó la eficiencia de la transferencia de carga en sistemas CAT+NP obteniendo un valor que supera ampliamente las eficiencias de los otros complejos y este resultado está directamente relacionado con el mecanismo (directo) por el cuál se lleva a cabo la transferencia de carga. Desde el punto de vista computacional, el catecol es una molécula de pocos átomos, por lo que el costo asociado es relativamente bajo con respecto a otras moléculas. Sin embargo, a pesar de las ventajas que presenta el colorante, las eficiencias globales de las DSSC basadas en CAT son bajas. Muchos trabajos [179, 100, 139, 99] afirman que este resultado se debe a la rápida recombinación de carga de los electrones inyectados en el electrodo semiconductor al colorante oxidado.

Como mencionamos a lo largo de la tesis, las DSSC pueden ser de tipo n o tipo p, es decir compuestas por semiconductores tipo n o tipo p, respectivamente. Por otro lado la transferencia de carga que ocurre entre el colorante y el SC puede llevarse a cabo de forma directa o indirecta dependiendo del grado de acoplamiento entre las dos partes. El modelo que se presentó en el capítulo 1, puede representar cualquier sistema colorante adsorbido a un semiconductor no periódico como por ejemplo sistemas colorante+NP. En la figura 7.1 se muestran los espectros de absorción del CAT aislado y del complejo CAT+NP de TiO_2 simulados con dftb+. Este sistema cuenta con un colorante con energía de excitación H-L mayor al GAP del SC. En la figura 7.1 se muestran los espectros de absorción de una molécula diatómica

aislada y de un complejo diatómica+SC no periódico. Los parámetros del modelo TB se ajustaron de forma que representen el sistema CAT+NP, es decir con un gran acoplamiento entre la molécula diatómica y el SC ($\gamma = 0,1$) y un valor de δ lo suficientemente grande como para que la energía H-L sea mayor al GAP. Al comparar los espectros obtenidos mediante los dos métodos, observamos en ambos casos la aparición de una nueva banda a bajas energías y que la banda del colorante no se aprecia debido a que absorbe en la misma zona que el SC.

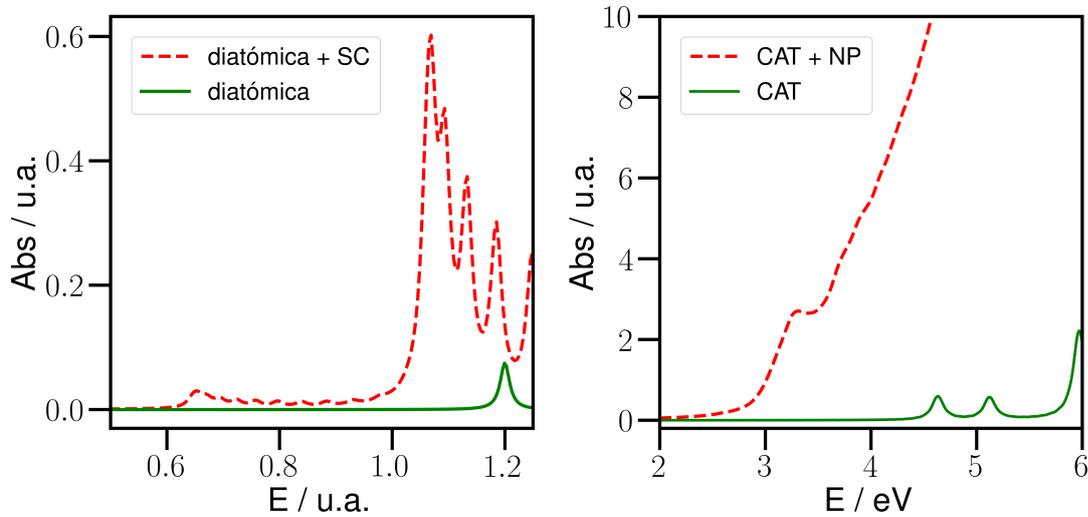


Figura 7.1: (Izquierda) espectros de absorción para una molécula diatómica y el complejo diatómica+SC simulados mediante un modelo simple TB y (derecha) espectros de absorción para el CAT y el complejo CAT+NP simulados con dftb+.

Utilizando el modelo TB, se pudo profundizar en el estudio del acoplamiento entre los colorantes y el SC. Este parámetro es importante ya que puede determinar el mecanismo de transferencia de carga que se lleva a cabo en la celda.

Los SC utilizados en este trabajo (TiO_2 anatasa y ZnO wurtzita) son buenos candidatos para fotoelectrodos en una DSSC ya que ambos son amigables con el medio ambiente, tienen similares GAP y energía de borde de la BC. En comparación al TiO_2 , el ZnO tiene una mayor movilidad de electrones y menor estabilidad química, ya que se disuelve en condiciones ácidas y básicas [58]. La utilización de películas de NP de TiO_2 en las DSSC es un enfoque tradicional, ampliamente utilizado, sin embargo, la relativa facilidad de sintetizar ZnO altamente cristalino con diferentes morfologías (en la estructura wurtzita) ha permitido el uso e investigación de nw de ZnO como fotoánodos. La ruta directa a lo largo de nanoestructuras 1D disminuye la posibilidad de recombinación de carga, sin embargo, el área superficial pequeña de los nw limita la eficiencia de conversión de energía a niveles

relativamente bajos. Muchos trabajos científicos [7, 129] han demostrado que la utilización de *nanoforest* de nw de ZnO como fotoánodo (ver figura 7.2) aumenta significativamente la eficiencia debido al aumento del área de superficie que permite una mayor carga del colorante y recolección de luz, así como la recombinación de carga reducida a través de la conducción directa a lo largo de las ramas cristalinas de nanoárboles de ZnO.

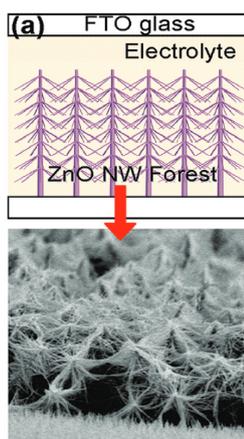


Figura 7.2: Representación esquemática de *nanoforest* de nw de ZnO utilizado como fotoánodo en una DSSC. Extraído de [7].

En particular, para investigar los complejos CAT+nw de ZnO en esta tesis fue fundamental contar con un método computacional como el TD-DFTB capaz de calcular propiedades ópticas para sistemas periódicos con un costo computacional relativamente bajo. Al modelar sistemas con condiciones periódicas de contorno podemos elegir una celda pequeña que represente toda la superficie, lo cual permitió en este caso simular sistemas colorante+nw de ZnO con un gran cubrimiento de colorante. Si bien en este trabajo se consideró la adsorción de moléculas de catecol dispuestas unas arriba de otras a la superficie del nw, no es la única forma a la cual se une el catecol. Sin embargo, esta configuración más estable según dftb+ mostró una interacción entre orbitales moleculares que en otras configuraciones no se observa.

Utilizar dinámica molecular como otro método de simulación tuvo la finalidad de incorporar realismo a las simulaciones. Este objetivo se llevó a cabo teniendo en cuenta el efecto de la temperatura y considerando las interacciones del nw con moléculas de agua debido a las trazas presentes en DSSC a base de electrolitos orgánicos. En este caso sería útil agregar colorantes al sistema, en conjunto con el agua y estudiar las interacciones con ambas moléculas. De esta forma se podría averiguar si el agua interfiere en la eficiencia global de la celda.

Los métodos computacionales utilizados en esta tesis no representan todos las variables que se deben tener en cuenta a la hora de calcular valores de eficiencia en las DSSC, sin embargo se pueden estudiar detalladamente los procesos que involucren SC y colorantes como son los cálculos de propiedades ópticas y estructura electrónica, los cuales pueden orientar a experimentalistas a la hora de confeccionar una DSSC.

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES GENERALES.

Bibliografía

- [1] Valeria C. Fuertes, Christian F. A. Negre, M Belén Oviedo, Franco P Bonafé, Fabiana Y Oliva, and Cristián G Sánchez. A theoretical study of the optical properties of nanostructured TiO₂. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 25(11):115304, 2013.
- [2] Candela Mansilla Wettstein. *Estudio Computacional de las Propiedades Ópticas de Nanomateriales Captadores de Luz*. PhD thesis, Universidad Nacional de Córdoba, 2019. Capítulo 4.
- [3] Aleksandra B. Djuric and Yu Hang Leung. Optical properties of ZnO nanostructures. *Small*, 2(8-9):944–961, 2006.
- [4] Mildred Dresselhaus, Gene Dresselhaus, Stephen Cronin, and Antonio Souza Filho. *Weak and Tight Binding Approximations for Simple Solid State Models*. 2018.
- [5] Shuo Ying Yang, Hao Yang, Elena Derunova, Stuart S.P. Parkin, Binghai Yan, and Mazhar N. Ali. Symmetry demanded topological nodal-line materials. *Advances in Physics: X*, 3(1):265–297, 2018.
- [6] Filippo De Angelis, Simona Fantacci, and Ralph Gebauer. Simulating Dye-Sensitized TiO₂ Heterointerfaces in Explicit Solvent: Absorption Spectra, Energy Levels, and Dye Desorption. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2:813–817, 2011.
- [7] Seung Hwan Ko, Daeho Lee, Hyun Wook Kang, Koo Hyun Nam, Joon Yeob Yeo, Suk Joon Hong, Costas P. Grigoropoulos, and Hyung Jin Sung. Nanoforest of hydrothermally grown hierarchical ZnO nanowires for a high efficiency dye-sensitized solar cell. *Nano Letters*, 11(2):666–671, 2011.
- [8] Kuppuswamy Kalyanasundaram. *Dye-sensitized Solar Cells*. Swiss academic, 2010.
- [9] Bent Sørensen. *Renewable Energy. Physics, Engineering, Environmental Impacts, Economics and Planning. Fourth Edition*. 2011.
- [10] National Renewable Energy Laboratory (NREL). Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, 2020.
- [11] Kunta Yoshikawa, Hayato Kawasaki, Wataru Yoshida, Toru Irie, Katsunori Konishi, Kunihiro Nakano, Toshihiko Uto, Daisuke Adachi, Masanori Kanematsu, Hisashi Uzu, and Kenji Yamamoto. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nature Energy*, 2(5), 2017.

BIBLIOGRAFÍA

- [12] Jasmin S. Shaikh, Navajsharif S. Shaikh, Sawanta S. Mali, Jyoti V. Patil, Krishna K. Pawar, Pongsakorn Kanjanaboos, Chang Kook Hong, J. H. Kim, and Pramod S. Patil. Nanoarchitectures in dye-sensitized solar cells: metal oxides, oxide perovskites and carbon-based materials. *Nanoscale*, 10(11):4987–5034, 2018.
- [13] William Shockley and Hans J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32:510–519, 1961.
- [14] Filipe Martinho. Challenges for the future of tandem photovoltaics on the path to terawatt levels: A technology review. *Energy and Environmental Science*, 14(7):3840–3871, 2021.
- [15] Brian O’Regan and Michael Grätzel. A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*, 353(6346):737–740, 1991.
- [16] Simon Mathew, Aswani Yella, Peng Gao, Robin Humphry-Baker, Basile F. E. Curchod, Negar Ashari-Astani, Ivano Tavernelli, Ursula Rothlisberger, Md. Khaja Nazeeruddin, and Michael Grätzel. Dye-sensitized solar cells with 13 % efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*, 6(3):242–247, 2014.
- [17] Federico Bella, Claudio Gerbaldi, Claudia Barolo, and Michael Grätzel. Aqueous dye-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, 44(11):3431–3473, 2015.
- [18] Molecular dynamics simulations. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Advanced_Theoretical_Chemistry_\(Simons\)/07%3A_Statistical_Mechanics/7.03%3A_Molecular_Dynamics_Simulations](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Advanced_Theoretical_Chemistry_(Simons)/07%3A_Statistical_Mechanics/7.03%3A_Molecular_Dynamics_Simulations), 2021.
- [19] Steve Plimpton. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1):1–19, 1995.
- [20] Prof. Ursula Röthlisberger. Introduction to electronic structure methods. https://www.epfl.ch/labs/lcbc/wp-content/uploads/2019/09/lecture_2019-1.pdf, 2019.
- [21] Mervyn Roy. The tight binding method background: a hierarchy of methods. <http://www.physics.rutgers.edu/~eandrei/chengdu/reading/tight-binding.pdf>, 2015.

-
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864–B871, 1964.
- [23] W. Kohn and L. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [24] David Sholl and Janice A Steckel. *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons, 2011.
- [25] Marcus Elstner and Gotthard Seifert. Density functional tight binding. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 372:20120483, 02 2014.
- [26] 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.
- [27] Gabriele Giuliani and Giovanni Vignale. *Quantum Theory of the Electron Liquid*. 2005.
- [28] Pekka Koskinen and Ville Mäkinen. Density-functional tight-binding for beginners. *Computational Materials Science*, 47(1):237–253, 2009.
- [29] Anders S. Christensen, Tomáš Kubař, Qiang Cui, and Marcus Elstner. Semiempirical Quantum Mechanical Methods for Noncovalent Interactions for Chemical and Biochemical Applications. *Chemical Reviews*, 116(9):5301–5337, 2016.
- [30] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L. Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano De Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougousis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P. Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics Condensed Matter*, 21(39), 2009.
- [31] 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.

- [32] Franco P. Bonafé, Bálint Aradi, Ben Hourahine, Carlos R. Medrano, Federico J. Hernández, Thomas Frauenheim, and Cristián G. Sánchez. A Real-Time Time-Dependent Density Functional Tight-Binding Implementation for Semiclassical Excited State Electron-Nuclear Dynamics and Pump-Probe Spectroscopy Simulations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 16(7):4454–4469, 2020.
- [33] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13:5188–5192, 1976.
- [34] Graeme Henkelman, Blas P. Uberuaga, and Hannes Jónsson. Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *Journal of Chemical Physics*, 113(22):9901–9904, 2000.
- [35] Abdul Majid, Maryam Sana, Salah Khan, Zeyad Almutairi, and Naeem Ahmad.
- [36] Jun Ichi Fujisawa and Minoru Hanaya. Light Harvesting and Direct Electron Injection by Interfacial Charge-Transfer Transitions between TiO₂ and Carboxy-Anchor Dye LEG4 in Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(1):8–15, 2018.
- [37] Candela Mansilla Wettstein and Cristián G. Sánchez. Characterization of ZnO as substrate for DSSC. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(34):21910–21916, 2018.
- [38] 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. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3:2548–2555, 2012.
- [39] Christian F. A. Negre, Valeria Fuertes, Maria Belén Oviedo, Fabiana Y. Oliva, and Cristián G. Sánchez. Quantum Dynamics of Light-Induced Charge Injection in a Model Dye–Nanoparticle Complex. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(28):14748–14753, 2012.
- [40] Hamze Mousavi, Samira Jalilvand, Jabbar Khodadadi, and Mohadese Yousefvand. Tight-binding description of semiconductive conjugated polymers. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1199:113190, 2021.
- [41] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger. Solitons in polyacetylene. *Physical Review Letters*, 42:1698–1701, 1979.

-
- [42] Belén Oviedo. *Dinámica cuántica de sistemas moleculares en tiempo real*. PhD thesis, Universidad Nacional de Córdoba, 2013. Capítulo 5.
- [43] Adrian P. Sutton. *Electronic Structure of Materials*. Clarendon Press, 1993. Capítulos 3 y 5.
- [44] Christian F. A. Negre. *Dinámica cuántica de nanosistemas fuera del equilibrio*. PhD thesis, Universidad Nacional de Córdoba, 2010.
- [45] Robert G. Parr and Weitao Yang. *Density Functional Theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1989. Capítulo 4.
- [46] Christian F. A. Negre, Karin J. Young, Ma Belén Oviedo, Laura J Allen, Cristián G Sánchez, Katarzyna N Jarzemska, Jason B Benedict, Robert H Crabtree, Philip Coppens, Gary W Brudvig, and Victor S Batista. Photoelectrochemical hole injection revealed in polyoxotitanate nanocrystals functionalized with organic adsorbates. *Journal of the American Chemical Society*, 136(46):16420–9, 2014.
- [47] Mike Finnis. *Interatomic forces in condensed matter*. Oxford University Press, 2003. Capítulo 1, sección 8.
- [48] N. Prabavathy, S. Shalini, R. Balasundaraprabhu, Dhayalan Velauthapillai, S. Prasanna, and N. Muthukumarasamy. Enhancement in the photostability of natural dyes for dye-sensitized solar cell (DSSC) applications: a review. *International Journal of Energy Research*, 41(10):1372–1396, 2017.
- [49] Tammy P. Chou, Qifeng Zhang, Glen E. Fryxell, and Guozhong Cao. Hierarchically structured ZnO film for dye-sensitized solar cells with enhanced energy conversion efficiency. *Advanced Materials*, 19(18):2588–2592, 2007.
- [50] Magnus Borgström, Errol Blart, Gerrit Boschloo, Emad Mukhtar, Anders Hagfeldt, Leif Hammarström, and Fabrice Odobel. Sensitized hole injection of phosphorus porphyrin into NiO: Toward new photovoltaic devices. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(48):22928–22934, 2005.
- [51] Haidong Zheng, Yasuhiro Tachibana, and Kourosch Kalantar-Zadeh. Dye-sensitized solar cells based on WO₃. *Langmuir*, 26(24):19148–19152, 2010.
- [52] Xiaobo Chen and Samuel S. Mao. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews*, 107(7):2891–2959, 2007.
- [53] Michael D. McGehee. Paradigm Shifts in Dye-Sensitized Solar Cells. *Science*, 334(6056):607–608, 2011.

- [54] Oleg V. Prezhdo, Walter R. Duncan, and Victor V. Prezhdo. Photoinduced electron dynamics at the chromophore-semiconductor interface: A time-domain ab initio perspective. *Progress in Surface Scienc*, 84(1-2):30–68, 2009.
- [55] Fabrice Odobel, Loïc Le Pleux, Yann Pellegrin, and Error Blart. New Photovoltaic Devices Based on the Sensitization of p-type Semiconductors: Challenges and Opportunities. *Accounts of Chemical Research*, 43(8):1063–1071, 2010.
- [56] Fabrice Odobel, Yann Pellegrina, Elizabeth A. Gibsonb, Anders Hagfeldtc, Amanda L. Smeighd, and Leif Hammarströmd. Recent advances and future directions to optimize the performances of p-type dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 256(21-22):2414–2423, 2012.
- [57] Marta Buchalska, Joanna Kuncewicz, Elzbieta Świątek, Przemysław Łabuz, Tomasz Baran, Grazyna Stochel, and Wojciech Macyk. Photoinduced hole injection in semiconductor-coordination compound systems. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(3-4):767–775, 2013.
- [58] Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, Lars Kloo, and Henrik Pettersson. Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 110:6595–6663, 2010.
- [59] Danilo Dini. Nanostructured Metal Oxide Thin Films as Photoactive Cathodes of P-Type Dye-Sensitised Solar Cells. *Physical Chemistry Communications*, 3(1):14–51, 2016.
- [60] Idan Hod, Zion Tachan, Menny Shalom, and Arie Zaban. Characterization and control of the electronic properties of a NiO based dye sensitized photocathode. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(17):6339, 2013.
- [61] Dehua Xiong, Huan Wang, Wenjun Zhang, Xianwei Zeng, Haimei Chang, Xiujian Zhao, Wei Chen, and Yi bing Cheng. Preparation of p-type AgCrO₂ nanocrystals through low-temperature hydrothermal method and the potential application in p-type dye-sensitized solar cell. *Journal of alloys and compounds*, 642:104–110, 2015.
- [62] Oliver Langmar, Carolina R. Ganivet, Annkatrin Lennert, Rubén D. Costa, Gema De La Torre, Tomás Torres, and Dirk M. Guldi. Combining electron-accepting phthalocyanines and nanorod-like CuO electrodes for p-type dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie*, 54(26):7688–7692, 2015.

-
- [63] Tengfei Jiang, Martine Bujoli-Doeuff, Yoann Farre, Yann Pellegrin, Eric Gautron, Mohammed Boujtita, Laurent Cario, Stephane Jobic, and Fabrice Odobel. CuO nanomaterials for p-type dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 6:112765–112770, 2016.
- [64] Takuya Iwamoto, Yuta Ogawa, Lina Sun, Matthew S. White, Eric D. Glowacki, Marcus C. Scharber, Niyazi Serdar Sariciftci, Kazuhiro Manseki, Takashi Sugiura, and Tsukasa Yoshida. Electrochemical self-assembly of nanostructured CuSCN/rhodamine B hybrid thin film and its dye-sensitized photocathodic properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(30):16581–16590, 2014.
- [65] Kathy J. Chen, Adèle D. Laurent, Florent Boucher, Fabrice Odobel, and Denis Jacquemin. Determining the most promising anchors for CuSCN: Ab initio insights towards p-type DSSCs. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(6):2217–2227, 2016.
- [66] Sisi Du, Pengfei Cheng, Peng Sun, Biao Wang, Yaxin Cai, Fengmin Liu, Jie Zheng, and Geyu Lu. Highly efficiency p-type dye sensitized solar cells based on polygonal star-morphology Cu₂O material of photocathodes. *Chemical Research in Chinese Universities*, 30(4):661–665, 2014.
- [67] Marinela Miclau, Nicolae Miclău, Radu Banica, and Daniel Ursu. Effect of polymorphism on photovoltaic performance of Cu₂O delafossite nanomaterials for p-type dye-sensitized solar cells application. *Materials Today: Proceedings*, 4:6975–6981, 2017.
- [68] Jahar Sarkar and Souvik Bhattacharyya. Operating characteristics of transcritical CO₂ heat pump for simultaneous water cooling and heating. *Archives of Thermodynamics*, 33(4):23–40, 2012.
- [69] Jing Kun Fang, Tengxiao Sun, Yi Tian, Yingjun Zhang, Chuanfei Jin, Zhimin Xu, Yu Fang, Xiangyu Hu, and Haobin Wang. Novel diyne-bridged dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *Materials Chemistry and Physics*, 195:1–9, 2017.
- [70] Chunyang Jia, Zhongquan Wan, Jiaqiang Zhang, Zi Li, Xiaojun Yao, and Yu Shi. Theoretical study of carbazole-triphenylamine-based dyes for dye-sensitized solar cells. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86:387–391, 2012.
- [71] Minjie Li, Li Kou, Ling Diao, Qing Zhang, Zhonggao Li, Qiang Wu, Wencong Lu, Dengyu Pan, and Zhen Wei. Theoretical Study of WS₂-Based

- Organic Sensitizers for Unusual Vis/NIR Absorption and Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(18):9782–9790, 2015.
- [72] Asif Mahmood, Salah Ud-Din Khan, and Usman Ali Rana. Theoretical designing of novel heterocyclic azo dyes for dye sensitized solar cells. *Journal of Computational Electronics*, 13(4):1033–1041, 2014.
- [73] Weiwei Zhang, Yongzhen Wu, Haibo Zhu, Qipeng Chai, Jingchuan Liu, Hui Li, Xiongrong Song, and Wei Hong Zhu. Rational Molecular Engineering of Indoline-Based D-A- π -A Organic Sensitizers for Long-Wavelength-Responsive Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(48):26802–26810, 2015.
- [74] Jiayu Wang, Kuan Liu, and Xiaowei Zhan. Triarylamine: Versatile Platform for Organic, Dye-Sensitized, and Perovskite Solar Cells. *Chemical Reviews*, 116(23):14675–14725, 2016.
- [75] Salami Beni, Maryam Zarandi, Ali Madram, Yadollah Bayat, Alireza Chermahini, and Raheleh Ghahary. Synthesis and characterization of organic dyes bearing new electron-withdrawing group for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica acta*, 186:504–511, 2015.
- [76] Maxime Godfroy, Cyril Aumaitre, Florent Caffy, Yann Kervella, Lydia Cabau, Laia Pellejà, Pascale Maldivi, Stéphanie Narbey, Frédéric Oswald, Emilio Palomares, Damien Joly, and Renaud Demadrille. Dithienylpyrazine-based photosensitizers: Effect of swapping a connecting unit on optoelectronic properties and photovoltaic performances. *Dyes and Pigments*, 146:352–360, 2017.
- [77] Supawadee Namuangruk, Siriporn Jungsuttiwong, Nawee Kungwan, Vinich Promarak, Taweesak Sudyoasuk, Bavornpon Jansang, and Masahiro Ehara. Coumarin-based donor- π -acceptor organic dyes for a dye-sensitized solar cell: photophysical properties and electron injection mechanism. *Theoretical Chemistry Accounts*, 135(1):1–13, 2016.
- [78] Haijing Feng, Ranran Li, Yicong Song, Xiaoyan Li, and Bo Liu. Novel D- π -A- π -A coumarin dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells: Effect of π -bridge on optical, electrochemical, and photovoltaic performance. *Journal of Power Sources*, 345:59–66, 2017.
- [79] Liang Han, Ji He, and Shaoliang Jiang. New difluorenylaminocoumarin photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Research on Chemical Intermediates*, 43(10):5779–5794, 2017.

- [80] Özgül Birel, Said Nadeem, and Hakan Duman. Porphyrin-Based Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): a Review. *Journal of Fluorescence*, 27(3):1075–1085, 2017.
- [81] Aswani Yella, Hsuan-Wei Lee, Hoi Nok Tsao, Chenyi Yi, Aravind Kumar Chandiran, Md.Khaja Nazeeruddin, Eric Wei-Guang Diao, Chen-Yu Yeh, Shaik M Zakeeruddin, and Michael Grätzel. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science*, 334:629–634, 2011.
- [82] Mao Mao, Xiaolin Zhang, Bin Zhu, Jianbo Wang, Guohua Wu, Yan Yin, and Qinhu Song. Comparative studies of organic dyes with a quinazoline or quinoline chromophore as π -conjugated bridges for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 124:72–81, 2016.
- [83] Ursu Daniel, Dabici Anamaria, Iuliana Sebarchievicia, and Marinela Miclau. Photovoltaic Performance of Co-doped CuCrO_2 for p-type Dye-sensitized Solar Cells Application. *Energy Procedia*, 112:497–503, 2017.
- [84] Ana Morandeira, Gerrit Boschloo, Anders Hagfeldt, and Leif Hammarström. Coumarin 343 - NiO Films as Nanostructured Photocathodes in Dye-Sensitized Solar Cells: Ultrafast Electron Transfer, Effect of the I_3^-/I^- Redox Couple and Mechanism of Photocurrent Generation. *Journal of Physical Chemistry C*, 112:9530–9537, 2008.
- [85] Yu Mizoguchi and Shinobu Fujihara. Fabrication and Dye-Sensitized Solar Cell Performance of Nanostructured NiO/Coumarin 343 Photocathodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11(8):K78, 2008.
- [86] Ana Morandeira, Gerrit Boschloo, Anders Hagfeldt, and Leif Hammarström. Photoinduced ultrafast dynamics of coumarin 343 sensitized p-type-nanostructured NiO films. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(41):19403–19410, 2005.
- [87] Peter K. B. Palomaki, Marissa R. Civic, and Peter H. Dinolfo. Photocurrent enhancement by multilayered porphyrin sensitizers in a photoelectrochemical cell. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(15):7604–7612, 2013.
- [88] Martin Wild, Jan Griebel, Anna Hajduk, Dirk Friedrich, Annegret Stark, Bernd Abel, and Katrin R. Siefertmann. Efficient synthesis of triarylamine-based dyes for p-type dye-sensitized solar cells. *Scientific Reports*, 6:1–8, 2016.

- [89] Sebastian Feihl, Rubén D. Costa, Stephan Pflock, Cordula Schmidt, Jörg Schönamsgruber, Susanne Backes, Andreas Hirsch, and Dirk M. Guldi. Nickel oxide nanostructured electrodes towards perylenediimide-based dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 2(30):11495, 2012.
- [90] Chia Hao Chang, Yung Chung Chen, Chih Yu Hsu, Hsien Hsin Chou, and Jiann T. Lin. Squaraine-arylamine sensitizers for highly efficient p-type dye-sensitized solar cells. *Organic Letters*, 14(18):4726–4729, 2012.
- [91] Dorine Ameline, Stéphane Diring, Yoann Farre, Yann Pellegrin, Gaia Naponiello, Errol Blart, Benoît Charrier, Danilo Dini, Denis Jacquemin, and Fabrice Odobel. Isoindigo derivatives for application in p-type dye sensitized solar cells. *RSC Advances*, 5(104):85530–85539, 2015.
- [92] Julien Warnan, James Gardner, Loïc Le Pleux, Jonas Petersson, Yann Pellegrin, Errol Blart, Leif Hammarström, and Fabrice Odobel. Multichromophoric sensitizers based on squaraine for NiO based dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(1):103–113, 2014.
- [93] Yung-Sheng Yen, Wei-Ting Chen, Chih-Yu Hsu, Hsien-Hsin Chou, Jiann T. Lin, and Ming-Chang P. Yeh. Arylamine-based dyes for p-type dye-sensitized solar cells. *Organic Letters*, 13(18):4930–4933, 2011.
- [94] P. Naik, A. Planchat, Y. Pellegrin, F. Odobel, and Airody Vasudeva A. Adhikari. Exploring the application of new carbazole based dyes as effective p-type photosensitizers in dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 157:1064–1073, 2017.
- [95] Ji Young Park, Bo Youn Jang, Chi Hwan Lee, Hyeong Jin Yun, and Jae Hong Kim. Influence of the anchoring number in a carbazole-based photosensitizer on the photovoltaic performance of p-type NiO dye sensitized solar cells. *RSC Advances*, 4(106):61248–61255, 2014.
- [96] Zhaoyang Yao, Heng Wu, Yang Li, Junting Wang, Jing Zhang, M. Zhang, Yanchun Guo, and Peng Wang. Dithienopicenocarbazole as the kernel module of low-energy-gap organic dyes for efficient conversion of sunlight to electricity. *Energy and Environmental Science*, 8:3192–3197, 2015.
- [97] Masanori Matsui and Masaki Akaogi. Molecular dynamics simulation of the structural and physical properties of the four polymorphs of tio₂. *Molecular Simulation*, 6(4-6):239–244, 1991.

-
- [98] Haider Iftikhar, Gabriela Gava Sonai, Syed Ghufuran Hashmi, Ana Flávia Nogueira, and Peter David Lund. Progress on electrolytes development in dye-sensitized solar cells. *Materials*, 12(12), 2019.
- [99] Robert Huber, Sebastian Spörlein, Jacques E. Moser, Michael Grätzel, and Josef Wachtveitl. The Role of Surface States in the Ultrafast Photoinduced Electron Transfer from Sensitizing Dye Molecules to Semiconductor Colloids. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(38):8995–9003, 2000.
- [100] Yuhuang Wang, Kun Hang, Neil A. Anderson, and Lian Tianquan. Comparison of Electron Transfer Dynamics in Molecule-to-Nanoparticle and Intramolecular Charge Transfer Complexes. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(35):9434–9440, 2003.
- [101] Christian F. A. Negre. *Dinámica cuántica de nanosistemas fuera del equilibrio*. PhD thesis, Universidad Nacional de Córdoba, 2010. Apéndice B.
- [102] T. A. Niehaus, S. Suhai, F. Della Sala, M. Elstner, G. Seifert, and Th. Frauenheim. Tight-binding approach to time-dependent density-functional response theory. *Physical Review B*, 63(8):1–9, 2001.
- [103] Eunju Lee Tae, Seung Hwan Lee, Jae Kwan Lee, Su San Yoo, Eun Ju Kang, and Kyung Byung Yoon. A strategy to increase the efficiency of the dye-sensitized TiO₂ solar cells operated by photoexcitation of dye-to-TiO₂ charge-transfer bands. *Journal of Physical Chemistry B*, 109:22513–22522, 2005.
- [104] Islam M. Abdellah and Ahmed El-Shafei. Efficiency enhancement of ruthenium-based DSSCs employing A- π -D- π -A organic Co-sensitizers. *RSC Advances*, 10(47):27940–27953, 2020.
- [105] Xingyi Jin, Libo Sun, Dongyuan Li, Cheng Long Wang, and Fu Quan Bai. Efficiency difference between furan- and thiophene-based D- π -A dyes in DSSCs explained by theoretical calculations. *RSC Advances*, 8(52):29917–29923, 2018.
- [106] W. H. Strehlow and E. L. Cook. Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators. 2(1):163–200, 1973.
- [107] Pawan K. Mishra, Harshita Mishra, Adam Ekielski, Sushama Talegaonkar, and Bhuvaneshwar Vaidya. Zinc oxide nanoparticles: a promising nanomaterial for biomedical applications. *Drug Discovery Today*, 22(12):1825–1834, 2017.

BIBLIOGRAFÍA

- [108] V. V. Titov, A. A. Lisachenko, I. Kh Akopyan, M. E. Labzovskaya, and B. V. Novikov. Long-Lived Photocatalysis Centers Created in ZnO via Resonant Exciton Excitation. *Physics of the Solid State*, 61(11):2134–2138, 2019.
- [109] Tao Shen, Kaike Yang, Baoying Dou, Su-Huai Wei, Yuanyue Liu, and Hui-Xiong Deng. Clarification of the relative magnitude of exciton binding energies in ZnO and SnO 2 . *Applied Physics Letters*, 120(4):042105, 2022.
- [110] Gaurav Malik, Satyendra Mourya, Jyoti Jaiswal, and Ramesh Chandra. Effect of annealing parameters on optoelectronic properties of highly ordered ZnO thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 100:200–213, 2019.
- [111] Saira Shabbir, A. Shaari, Bakhtiar Ul Haq, R. Ahmed, and M. Ahmed. Investigations of novel polymorphs of ZnO for optoelectronic applications. *Optik*, 206(December 2019):164285, 2020.
- [112] Ozgur, Ya I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morko. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4):1–103, 2005.
- [113] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch. Electrical properties of bulk ZnO. *Solid State Communications*, 105(6):399–401, 1998.
- [114] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove. Residual native shallow donor in ZnO. *Physical Review Letters*, 82(12):2552–2555, 1999.
- [115] Yuri M. Strzhemechny, Howard L. Mosbacker, David C. Look, Donald C. Reynolds, Cole W. Litton, Nelson Y. Garces, Nancy C. Giles, Larry E. Halliburton, Shigeru Niki, and Leonard J. Brillson. Remote hydrogen plasma doping of single crystal ZnO. *Applied Physics Letters*, 84(14):2545–2547, 2004.
- [116] Chris G. Van De Walle. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. *Physical Review Letters*, 85(5):1012–1015, 2000.
- [117] Hiroyuki Kato, Michihiro Sano, Kazuhiro Miyamoto, and Takafumi Yao. Growth and characterization of Ga-doped ZnO layers on a-plane sapphire substrates grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 237-239(1-4):538–543, 2002.
- [118] J. C. Fan, K. M. Sreekanth, Z. Xie, S. L. Chang, and K. V. Rao. P-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices. *Progress in Materials Science*, 58(6):874–985, 2013.

-
- [119] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 292(5523):1897–1899, 2001.
- [120] Michael H. Huang, Yiyang Wu, Henning Feick, Ngan Tran, Eicke Weber, and Peidong Yang. Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. *Advanced Materials*, 13(2):113–116, 2001.
- [121] Bin Liu and Hua Chun Zeng. Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm. *Journal of the American Chemical Society*, 125(15):4430–4431, 2003.
- [122] Ehsan Shabani, Mohammad J. Abdekhodaie, Seyyed Abbas Mousavi, and Fariborz Taghipour. ZnO nanoparticle/nanorod-based label-free electrochemical immunoassay for rapid detection of MMP-9 biomarker. *Biochemical Engineering Journal*, 164:107772, 2020.
- [123] Nidhi Chauhan, Shaivya Gupta, Devesh K. Avasthi, Rainer Adelung, Yogendra Kumar Mishra, and Utkarsh Jain. Zinc Oxide Tetrapods Based Biohybrid Interface for Voltammetric Sensing of *Helicobacter pylori*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(36):30631–30639, 2018.
- [124] Haoquan Yan, Justin Johnson, Matt Law, Rongrui He, Kelly Knutsen, Juan R. McKinney, Johnny Pham, Richard Saykally, and Peidong Yang. ZnO Nanoribbon Microcavity Lasers. *Advanced Materials*, 15(22):1907–1911, 2003.
- [125] Paramjot Singh, Deep Kamal Kaur Randhawa, Tarun, B. C. Choudhary, Gurleen Kaur Walia, and Navjot Kaur. First principles investigation on armchair zinc oxide nanoribbons as uric acid sensors. *Journal of Molecular Modeling*, 26(1), 2020.
- [126] Zhong Lin Wang. Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today*, 7(6):26–33, 2004.
- [127] Zhong Lin Wang. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications. *Journal of Physics Condensed Matter*, 16(25), 2004.
- [128] Y. W. Heo, D. P. Norton, L. C. Tien, Y. Kwon, B. S. Kang, F. Ren, S. J. Pearton, and J. R. Laroche. ZnO nanowire growth and devices. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 47(1-2):1–47, 2004.
- [129] Surajit Ghosh, Rohan Sartape, and Jayanta Chakraborty. Role of dye-induced corrosion in determining the efficiency of ZnO-based DSSC: the

BIBLIOGRAFÍA

- case of ZnO nanoforest in N719. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(3):2202–2220, 2020.
- [130] F. Dehghan Nayeri, E. Asl Soleimani, and F. Salehi. Synthesis and characterization of ZnO nanowires grown on different seed layers: The application for dye-sensitized solar cells. *Renewable Energy*, 60:246–255, 2013.
- [131] Qiang Peng and Yuancheng Qi. ZnO Nanowires and Their Application for Solar Cells. *Nanowires - Implementations and Applications*, 2011.
- [132] Jason B. Baxter and Eray S. Aydil. Nanowire-based dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 86(5):1–3, 2005.
- [133] Priti Tiwana, Pablo Docampo, Michael B. Johnston, Henry J. Snaith, and Laura M. Herz. Electron mobility and injection dynamics in mesoporous ZnO, SnO₂, and TiO₂ films used in dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, 5(6):5158–5166, 2011.
- [134] Matt Law, Lori E. Greene, Justin C. Johnson, Richard Saykally, and Peidong Yang. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Materials*, 4(6):455–459, 2005.
- [135] Alessandro Sinopoli, Ilaria Citro, Giuseppe Calogero, and Antonio Bartolotta. Combined experimental and DFT-TDDFT investigation on anthocyanidins for application in dye-sensitised solar cells. *Dyes and Pigments*, 143:291–300, 2017.
- [136] P. Persson, R. Bergstrom, and S. Lunell. Quantum chemical study of photoinjection processes in dye-sensitized TiO₂ nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(44):10348–10351, 2000.
- [137] Nada M. Dimitrijevic, Zoran V. Saponjic, David M. Bartels, Marion C. Thurnauer, David M. Tiede, and Tijana Rajh. Revealing the nature of trapping sites in nanocrystalline titanium dioxide by selective surface modification. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(30):7368–7375, 2003.
- [138] Heinz Frei, Donald J. Fitzmaurice, and Michael Grätzel. Surface Chelation of Semiconductors and Interfacial Electron Transfer. *Langmuir*, 6(1):198–206, 1990.
- [139] G. Ramakrishna, Hirendra N. Ghosh, Ajay K. Singh, Dipak K. Palit, and Jai P. Mittal. Dynamics of back-electron transfer processes of strongly coupled triphenyl methane dyes adsorbed on TiO₂ nanoparticle surface as studied by fast and ultrafast visible spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(51):12786–12796, 2001.

-
- [140] Robert S. Mulliken. Molecular Compounds and their Spectra. II. *Journal of the American Chemical Society*, 74(3):811–824, 1952.
- [141] M J S Dewar, Ved P Kubba, and R Pettit. New heteroaromatic compounds. Part II. Boron compounds isoconjugate with indole, 2:3-benzofuran and thionaphthen. *Journal of the Chemical Society*, (0):3076–3079, 1958.
- [142] Ana Lucia Pinto, Luis Cruz, Vânia Gomes, Hugo Cruz, Giuseppe Calogero, Victor de Freitas, Fernando Pina, A. Jorge Parola, and J. Carlos Lima. Catechol versus carboxyl linkage impact on DSSC performance of synthetic pyranoflavylum salts. *Dyes and Pigments*, 170(December 2018):107577, 2019.
- [143] Naimat Ullah, Syed Mujtaba Shah, Rotaba Ansir, Sule Erten-Ela, Syed Mushtaq, and Saima Zafar. Pyrocatechol violet sensitized cadmium and barium doped TiO₂/ZnO nanostructures: As photoanode in DSSC. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 135(June):106119, 2021.
- [144] Alejandro Cadranel, Philipp Haines, Ramandeep Kaur, Arjun Menon, Peter W. Münich, Peter R. Schol, and Dirk M. Guldi. Photon- and Charge-Management in Advanced Energy Materials: Combining 0D, 1D, and 2D Nanocarbons as well as Bulk Semiconductors with Organic Chromophores. *Advanced Energy Materials*, 11(4), 2021.
- [145] Germán J. Soldano, Franco M. Zanotto, and Marcelo M. Mariscal. Mechanochemical stability of sub-nm zno chains. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18:7688–7694, 2016.
- [146] Germán J. Soldano, Franco M. Zanotto, and Marcelo M. Mariscal. Mechanical stability of zinc oxide nanowires under tensile loading: is wurtzite stable at the nanoscale? *RSC Advances*, 5:43563–43570, 2015.
- [147] Omowumi D. Agboola and Nsikak U. Benson. Physisorption and chemisorption mechanisms influencing micro (nano) plastics-organic chemical contaminants interactions: A review. *Frontiers in Environmental Science*, 9, 2021.
- [148] Study of quantum confinement effects in ZnO nanostructures. *Materials Research Express*, 5(3), 2018.
- [149] Peili Zhao, Xiaoxi Guan, He Zheng, Shuangfeng Jia, Lei Li, Huihui Liu, Lulu Zhao, Huaping Sheng, Weiwei Meng, Yuanlin Zhuang, Jiangbing Wu, Luying

BIBLIOGRAFÍA

- Li, and Jianbo Wang. Surface-and Strain-Mediated Reversible Phase Transformation in Quantum-Confined ZnO Nanowires. *Physical Review Letters*, 123(21):216101, 2019.
- [150] H. J. Xiang, Jinlong Yang, J. G. Hou, and Qingshi Zhu. Piezoelectricity in ZnO nanowires: A first-principles study. *Applied Physics Letters*, 89(22), 2006.
- [151] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt-Saunders, 1976. Capítulo 8.
- [152] Emmanuel N. Koukaras. Fermi's Golden Rule. <http://staff.ustc.edu.cn/~yuanzs/teaching/Fermi-Golden-Rule-No-II.pdf>.
- [153] Houpu Li, Zhibin Yang, Longbin Qiu, Xin Fang, Hao Sun, Peining Chen, Shaowu Pan, and Huisheng Peng. Stable wire-shaped dye-sensitized solar cells based on eutectic melts. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(11):3841–3846, 2014.
- [154] Jennifer M Pringle. Recent progress in the development and use of organic ionic plastic crystal electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(5):1339–1351, 2013.
- [155] Samantha Husmann, Lucas F. Lima, Lucimara S. Roman, and Aldo J.G. Zarbin. Photoanode for Aqueous Dye-Sensitized Solar Cells based on a Novel Multicomponent Thin Film. *ChemSusChem*, 11(7):1238–1245, 2018.
- [156] Giuseppe Cassone, Giuseppe Calogero, Jiri Sponer, and Franz Saija. Mobilities of iodide anions in aqueous solutions for applications in natural dye-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(18):13038–13046, 2018.
- [157] Juan Carlos De Haro, Elisavet Tatsi, Lucia Fagiolari, Matteo Bonomo, Claudia Barolo, Stefano Turri, Federico Bella, and Gianmarco Griffini. Lignin-Based Polymer Electrolyte Membranes for Sustainable Aqueous Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9(25):8550–8560, 2021.
- [158] Finely tuning electrolytes and photoanodes in aqueous solar cells by experimental design. *Solar Energy*, 163(February):251–255, 2018.
- [159] Simone Galliano, Federico Bella, Matteo Bonomo, Fabrizio Giordano, Michael Grätzel, Guido Viscardi, Anders Hagfeldt, Claudio Gerbaldi, and Claudia Barolo. Xanthan-Based Hydrogel for Stable and Efficient Quasi-Solid

-
- Truly Aqueous Dye-Sensitized Solar Cell with Cobalt Mediator. *Solar RRL*, 5(7):1–6, 2021.
- [160] Meghry Jilakian and Tarek H. Ghaddar. Eco-Friendly Aqueous Dye-Sensitized Solar Cell with a Copper(I/II) Electrolyte System: Efficient Performance under Ambient Light Conditions. *ACS Applied Energy Materials*, 5(1):257–265, 2022.
- [161] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [162] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters.*, 100:136406, 2008.
- [163] Stefan Grimme. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, 27:1787–99, 11 2006.
- [164] Hanmei Hu, Xianhuai Huang, Chonghai Deng, Xiangying Chen, and Yitai Qian. Hydrothermal synthesis of ZnO nanowires and nanobelts on a large scale. *Materials Chemistry and Physics*, 106(1):58–62, 2007.
- [165] Edgars Butanovs, Aleksejs Zolotarjovs, Alexei Kuzmin, and Boris Polyakov. Nanoscale X-ray detectors based on individual CdS, SnO₂ and ZnO nanowires. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1014(May), 2021.
- [166] Tangui Le Bahers, Michel Rérat, and Philippe Sautet. Semiconductors used in photovoltaic and photocatalytic devices: Assessing fundamental properties from DFT. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(12):5997–6008, 2014.
- [167] Jacky Even, Laurent Pedesseau, Eric Tea, Samy Almosni, Alain Rolland, Cédric Robert, Jean-Marc Jancu, Charles Cornet, Claudine Katan, Jean-François Guillemoles, et al. Density functional theory simulations of semiconductors for photovoltaic applications: hybrid organic-inorganic perovskites and iii/v heterostructures. *International Journal of Photoenergy*, 2014, 2014.

BIBLIOGRAFÍA

- [168] Bernd Meyer, Hassan Rabaa, and Dominik Marx. Water adsorption on ZnO(100): from single molecules to partially dissociated monolayers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(13):1513–1520, 2006.
- [169] Y. Wang, M. Muhler, and Ch Wöll. Spectroscopic evidence for the partial dissociation of H₂O on ZnO(10 $\bar{1}$ 0). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(13):1521–1524, 2006.
- [170] Stephane Kenmoe and P. Ulrich Biedermann. Water adsorbate phases on ZnO and impact of vapor pressure on the equilibrium shape of nanoparticles. *Journal of Chemical Physics*, 148(5), 2018.
- [171] Olga Dulub, Bernd Meyer, and Ulrike Diebold. Observation of the dynamical change in a water monolayer adsorbed on a ZnO surface. *Physical Review Letters*, 95(13):1–4, 2005.
- [172] David J. Cooke, Arnaud Marmier, and Stephen C. Parker. Surface structure of (10 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 0) surfaces of ZnO with density functional theory and atomistic simulation. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(15):7985–7991, 2006.
- [173] Axel D. Becke. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2):1372–1377, 1993.
- [174] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37:785–789, 1988.
- [175] Comparison pbe and b3lyp functional. <https://www.researchgate.net/post/Comparison-PBE-and-B3LYP-functional>, 2016.
- [176] Difference between pbe and pbesol functional. https://www.researchgate.net/post/What_is_the_difference_between_PBE_and_PBEsol_functional, 2021.
- [177] 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*, 58:7260–7268, 1998.
- [178] Ney H Moreira, Grygoriy Dolgonos, Bálint Aradi, Andreia L da Rosa, and Thomas Frauenheim. Toward an Accurate Density-Functional Tight-Binding Description of Zinc-Containing Compounds. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(3):605–614, 2009.

- [179] Yousuke Ooyama, Kosuke Yamaji, and Joji Ohshita. Photovoltaic performances of type-II dye-sensitized solar cells based on catechol dye sensitizers: Retardation of back-electron transfer by PET (photo-induced electron transfer). *Materials Chemistry Frontiers*, 1(11):2243–2255, 2017.