

UCH-FC
DOC-Q
0668
C1



**ESTUDIO TEÓRICO DE PROPIEDADES ÓPTICAS,
ELECTRÓNICAS Y FOTOCATALÍTICAS DE
SISTEMAS TIPO SURFACTANTE (R-X) – DIÓXIDO
DE TITANIO (TiO₂) (X = COOH, NH₂)
ORDENADOS EN FASE LAMINAR.**

Tesis

**Entregada A La
Universidad De Chile
En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos
Para Optar Al Grado De
Doctorado en Química**

Facultad De Ciencias

Por

**CARLOS JESÚS ORELLANA CONTRERAS
Diciembre, 2017**

Director de Tesis Dr:

FERNANDO MENDIZÁBAL EMALDÍA

Director de Tesis Dr:

GUILLERMO GONZÁLEZ MORAGA

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
INFORME DE APROBACION
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato.

CARLOS JESÚS ORELLANA CONTRERAS

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de ~~20 NOV 2017~~ Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día~~24 NOV 2017~~.....

Director de Tesis:
Dr. Fernando Mendizábal Emaldía

Director de Tesis:
Dr. Guillermo González Moraga

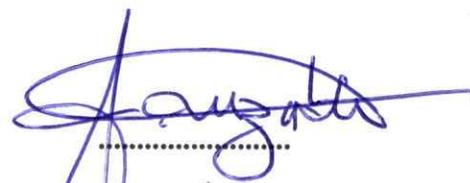
Comisión de Evaluación de la Tesis

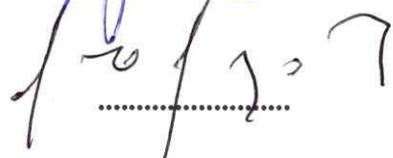
Dr. Gerald Zapata Torres

Dr. Patricio Fuentealba

Dr. Ramiro Arratia Pérez

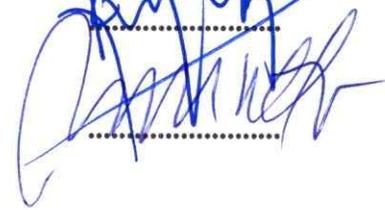
Dr. Héctor Mansilla González


.....


.....


.....




.....

.....

... de la vida...
... de la vida...
... de la vida...
... de la vida...
... de la vida...

... de la vida...

... de la vida...
... de la vida...
... de la vida...
... de la vida...
... de la vida...
... de la vida...
... de la vida...
... de la vida...

**A dios, a mi familia, amigos, directores de tesis, mi amorcito
y a todos los que han estado presentes en este largo proceso..**

... de la vida...
... de la vida...
... de la vida...
... de la vida...
... de la vida...



Carlos Jesús Orellana Contreras nació un 05 de Octubre del año 1988 en la ciudad de Santiago de Chile. Es el hijo mayor de Nancy y Carlos, hermano mayor de Isael y Carmen y Tío de Matías. Sus estudios primarios los realizó en el Liceo Miguel de Cervantes y Saavedra, mientras que sus estudios secundarios los realizó en el Internado Nacional Barros

Arana (INBA), del cual egresó exitosamente el año 2006.

El año 2007, decide estudiar Pedagogía en Química en la Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación (UMCE). Es en este lugar donde comienza a desarrollar su pasión por la Química y sus primeros acercamientos con el quehacer científico. Desarrolló su tesina de pregrado en el departamento de química inorgánica de la Pontificia Universidad Católica de Chile (PUC) bajo la dirección de la Dra. Bárbara Loeb L. y la Dra. Lorena Barrientos P, para luego ser ayudante de investigación en el laboratorio de Nanomateriales de la UMCE, el cual estaba a cargo de la Dra. Barrientos en ese entonces. Fue en estos lugares donde comenzó su interés por el querer perfeccionarse más para ligarse aún más al ámbito de hacer ciencia.

El año 2012 se graduó de profesor de Química y Ciencias Naturales en la UMCE con honores, siendo reconocido como el primer estudiante egresado de su promoción y el de mejor posicionamiento entre sus pares. Sin embargo, la inquietud de seguir creciendo como científico pudo más. Es por ello que el año 2013, ingresa al programa de Doctorado en Química de la Universidad de Chile mediante la obtención de la Beca CONICYT

Doctorado 2013 como una forma de adquirir nuevas herramientas para desarrollar ciencia básica de frontera a futuro y ser capital humano para el país.



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a Dios por bendecirme en cada uno de los pasos que doy en mi vida, ya que todo lo que he logrado en esta vida, como, por ejemplo, la culminación de esta linda etapa en mi vida.

Me gustaría agradecer a la Universidad de Chile, en especial a la Facultad de Ciencias, por la oportunidad de cursar mis estudios de doctorado y a la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT) por el financiamiento entregado para la realización de este doctorado mediante la beca de Doctorado Nacional, adjudicada el año 2013.

Me gustaría agradecer a las personas que han guiado y que han contribuido a este proceso de desarrollo de esta tesis doctoral. En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores de Tesis, al Dr. Fernando Mendizábal E. y al Dr. Guillermo González M. Gracias por los consejos y por ser constantes guías en el proceso de desarrollo y ejecución de esta tesis. También me gustaría agradecer a los miembros de la comisión evaluadora de esta tesis doctoral, por sus consejos e inversión de tiempo para ser parte de este proceso. También me gustaría agradecer al Dr. Dage Sundholm y a los miembros del grupo de investigación *svenska kemin* de *Helsingfors Universitet* en Finlandia. Muchas gracias por el apoyo entregado en el desarrollo de mi pasantía y muchas gracias por los conocimientos entregados de forma desinteresada hacia mi persona. También, me gustaría agradecer a las personas que han pasado por el laboratorio de química inorgánica teórica, ya que todos

de alguna manera han contribuido al desarrollo de esta tesis, mediante algún consejo o enseñando algo desconocido para mí en el ámbito de la química computacional. Me gustaría agradecer de manera particular al Dr. Sebastián Miranda R por ser parte de este proceso de tesis, contribuyendo con los estudios EDA y NCI.

Me gustaría agradecer a mi familia por apoyarme constantemente en cada paso que doy en mi vida. Muchas gracias por estar ahí siempre que los he necesitado y porque sé que van a seguir estando ahí más adelante.

Me gustaría agradecer también a las personas que he conocido durante este proceso. Me gustaría agradecer a los amigos que he hecho durante mi permanencia en el programa de doctorado. Muchas Gracias a Miguel, Camila, Darío, Jazmín y Daniel por los momentos vividos durante esta etapa de mi vida, y por estar ahí cuando he necesitado algún consejo o desahogarme. También me gustaría agradecer a los chicos del grupo Wii U Chile por cada uno de los momentos vividos durante este periodo de tiempo, especialmente a los Ricolinos por el fuerte lazo de amistad que hemos formado, los cuales siempre han estado manifestando su apoyo.

Me gustaría agradecer a los amigos de la vida que aún me acompañan hasta el día de hoy, Danilo, Felipe, Patricio, Macarena, Deborah, Yesenia, Lorena, Cristy, Mauricio y Dexoro, muchas gracias por todo y muchas gracias por a pesar de vernos con menos frecuencia que cuando lo solíamos hacer antes, yo sé que su cariño sigue intacto y que cada uno de ustedes me apoya en todos mis proyectos, y este no fue la excepción.

Me gustaría agradecer a las personas que han contribuido a mi pasión por la química y el hacer ciencia. Me gustaría agradecer a la profesora Cecilia Sandoval I. por mostrarme en primera instancia este maravilloso mundo que es la química. También, me gustaría agradecer a los profesores que tuve en la UMCE, especialmente al profesor Germán Mena R. y a la Profesora Teresa Izamit T por heredarme ese gusto por la Química Inorgánica, por hacerme notar las habilidades científicas que podía desarrollar y ser motivadores constantes en que continuara estudios de posgrado. Por otra parte, me gustaría agradecer también a la que considero mi madrina científica, la Dra. Lorena Barrientos P. Muchas gracias por todo, por enseñarme la rigurosidad que se debe tener al querer hacer ciencia y muchas gracias por cada consejo o palabra de aliento dada.

Finalmente, pero no menos importante, me gustaría agradecer a mi amor. Una de las cosas más maravillosas que me han pasado durante este proceso de redacción de tesis, es definitivamente haberte conocido. Muchas gracias por ser siempre un pilar fundamental para mí, muchas gracias por el constante ánimo que me estás dando, a pesar de no estar físicamente juntos en este momento, creo que sin el aliento que me das cada día, nunca hubiera terminado este proceso. Te amo mucho.

MUCHAS GRACIAS A TODOS



INDICE

Introducción.....	1
1.1- Planteamiento del problema.....	1
1.2- Fotocatálisis y Nanotecnología.....	2
1.2.1- Mecanismo electrónico de los procesos de fotoexcitación de semiconductores....	5
1.3- Dióxido de titanio como semiconductor en procesos de producción de corriente eléctrica.....	6
1.3.1- Dificultades presentadas por el semiconductor.....	6
1.3.2- Celdas Solares a base de Dióxido de Titanio sensibilizadas por tinturas (DSSC). 7	
1.3.3- Celdas Solares a base de Dióxido de Titanio sensibilizadas por puntos cuánticos (QDSSC).....	8
1.3.4- Celdas Solares a base de Dióxido de Titanio sensibilizadas por clusters metálicos (MCSSC).....	10
1.3.5- Morfología del semiconductor nanoestructurado como un factor que determina la eficiencia de una celda solar a base de dióxido de titanio.....	11
1.4- Dióxido de titanio como fotocatalizador en reacciones que involucran procesos avanzados de oxidación (AOP).....	15
1.4.1- Dióxido de titanio como agente fotocatalizador para remediación de aguas residuales.....	16
1.4.2- Morfología del semiconductor nanoestructurado como un factor que determina la eficiencia de una reacción de remediación de aguas residuales.....	18
1.5- Semiconductores laminares híbridos orgánico-inorgánicos a base de TiO_2	20
1.6- Sistemas en los cuales se incorporan nanopartículas metálicas a los compósitos.....	24
1.7- Clusters metálicos del tipo $[M_x(SR)_y]^*$ (M = Au, Ag).	27
1.8- Evidencia teórica relevante de modelos que describen propiedades de TiO_2 como semiconductor y fotocatalizador.	28
1.9- Evidencia teórica relevante de modelos que describen propiedades de clusters del tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ (M = Au, Ag).....	32
1.10- Propuesta de Investigación.....	33
1.11- Hipótesis de trabajo.....	34
1.12- Objetivo General	35
1.13- Objetivos específicos	35
Modelos y metodología.....	37
2.1- Construcción de los modelos representativos estudiados a base de TiO_2	37

2.1.1-	Sistemas moleculares del tipo TiO_2 -Surfactante.....	37
2.1.2-	Cluster moleculares tipo $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ (M= Au, Ag, R = $-\text{CH}_2\text{COOH}$).....	45
2.1.3-	Sistemas moleculares del tipo $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ - TiO_2 -Surfactante.....	46
2.1.4-	Diseño de tinturas inorgánicas N719 y LD14.....	48
2.2-	Métodos.....	49
2.2.1-	Optimización de geometría de los sistemas estudiados.	49
2.2.2-	Conjunto de Funciones Base.	49
2.2.3-	Cálculo de energías de interacción de los sistemas $[\text{Ti}^{(m)}[\text{X}]_n]$	50
2.2.4-	Estimación de contribución energética de fenómenos de dispersión.....	52
2.2.5-	Excitación y luminiscencia.	54
2.2.6-	Evaluación de interacciones no covalentes.....	56
2.2.7-	Análisis de descomposición de energía (EDA).	56
2.2.8-	Modelos de solvatación de los sistemas estudiados.....	57
Resultados y Discusión	59
3.1-	Estudio de sistemas tipo $\text{Ti}[\text{X}]_n$ (X= HDA, PAc) (n= 1,2).....	59
3.1.1-	Estructura Geométrica.	59
3.1.2-	Estudio de las interacciones en los modelos $\text{Ti}^{(m)}[\text{X}]_n$	63
3.2-	Estudio de sistemas tipo $[\text{Ti}^{(m)}[\text{X}]_2]_2$ (X= HDA, PAc) (n= 1,2).....	74
3.2.1-	Estudio de modelos teóricos tipo $[\text{Ti}^{(a)}[\text{X}]_2]_2$ en los cuales los surfactantes interaccionan entre si de forma penetrante.....	74
3.2.2-	Estudio de modelos teóricos tipo $[\text{Ti}^{(m)}[\text{X}]_2]_2$ en los cuales los surfactantes interaccionan entre si de forma lateral.	76
3.2.3-	Validación estructural de modelos teóricos tipo $[\text{Ti}^{(m)}[\text{X}]_2]_2$ (X=HDA,PAc) en los cuales los surfactantes interaccionan entre si de forma lateral.....	79
3.2.4-	Análisis de transferencia de carga surfactante - semiconductor en modelos teóricos tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ (X=HDA, PAc).....	90
3.2.5-	Estudio de propiedades ópticas de los modelos tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ (X=HDA, PAc, LH).	90
3.2.6-	Obtención de los espectros de absorción y emisión de los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ (X=HDA, PAc, LH) utilizando la metodología B3LYP-D3 y el conjunto base def2-SVP.	105
3.2.7-	Comparación de espectros UV-Visible entre los modelos $\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2$ y $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ (X=HDA, PAc, LH) utilizando la metodología sTDDFT, el conjunto base def2-SVP y la funcional B3LYP.	120
3.2.8-	Simulación de los espectros RAMAN de sistemas tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ (X=HDA, PAc, LH) utilizando la metodología B3LYP-D3 y el conjunto base def2-SVP.	125

3.3-	Estudio de clusters moleculares tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ (M= Au, Ag, R= $-CH_2COOH$)....	129
3.3.1-	Estructura Geométrica.	129
3.3.2-	Obtención de los espectros de absorción y de emisión UV-Visible de los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ (M= Au, Ag, R= $-CH_2COOH$) a nivel sTDDFT.	132
3.3.3-	Obtención de los espectros de absorción y de emisión UV-Visible de los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ (M= Au, Ag, R= $-CH_2COOH$) a nivel TDDFT.	139
3.4-	Estudio de clusters moleculares tipo $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ (M= Au, Ag, R= $-CH_2COOH$, X= HDA, PAc, LH).	148
3.4.1-	Estructura Geométrica.	148
3.4.2-	Obtención de los espectros de absorción UV-Visible de los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ (M= Au, Ag, R= $-CH_2COOH$, X= HDA, PAc, LH), a nivel sTDDFT.	150
3.4.3-	Evaluación de Energía Libre de Gibbs de inyección electrónica (ΔG_{inj}) en los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ (M= Au, Ag, R= $-CH_2COOH$, X= HDA, PAc, LH), con el sentido de inyección $[Ti^{(b)}[X]_2] \rightarrow [M_{25}(SR)_{18}]^-$	157
3.4.4-	Evaluación de Energía Libre de Gibbs de inyección electrónica (ΔG_{inj}) en los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ (M= Au, Ag, R= $-CH_2COOH$, X= HDA, PAc, LH), con el sentido de inyección $[M_{25}(SR)_{18}]^- \rightarrow [Ti^{(b)}[X]_2]$	166
	Conclusiones.....	192
	Bibliografía.....	197
	Anexos.....	207

Índice de Figuras

Introducción

- Figura 1. Diferencia energética entre la banda de valencia (B.V) y la banda de conducción (B.C) de semiconductores¹.....3
- Figura 2. Mecanismo seguido por las partículas portadoras de carga generadas producto de la fotoexcitación de un semiconductor inorgánico¹¹.5
- Figura 3. Esquema representativo del funcionamiento de una celda solar de semiconductor nanoestructurado sensibilizado por tinturas¹..... 8
- Figura 4. Esquema representativo del funcionamiento de una celda solar de semiconductor nanoestructurado sensibilizado por puntos cuánticos, donde el punto cuántico está unido al semiconductor por una molécula puente².....9
- Figura 5. Esquema representativo del funcionamiento de una celda solar de semiconductor nanoestructurado sensibilizado por clusters metálicos de metales nobles¹⁶. 11
- Figura 6. Flujo electrónico desde el semiconductor hacia el electrodo soporte en (a) TiO₂NPs, (c) TiO₂NTs, (b) estructura híbrida de ambas nanoestructuras⁹..... 14
- Figura 7. Mecanismo de reacción de los procesos avanzados de oxidación usando H₂O y O₂ como precursores de radicales para reaccionar con un sustrato CPs⁴⁶. 15
- Figura 8. Estudio cinético de degradación de MB por presencia de TiO₂NPs en el sistema a una longitud de onda de excitación de 290 nm y 340 nm⁵². 17
- Figura 9. Estudio cinético de degradación de MB por presencia de TiO₂ en diferentes nanoestructuras del tipo 1D⁵⁶..... 19
- Figura 10. Difractograma, patrón de difracción de rayos x de los compósitos reportados en literatura⁶³22
- Figura 11. Estudio cinético de degradación de MB por acción de TiO₂ convencional (anatase) y un compósito híbrido a base de TiO₂ y ácido esteárico (LHTiO₂)⁶⁰.23
- Figura 12. Flujo electrónico desde un semiconductor fotosensibilizador hacia TiO₂ nanoestructurado, donde dicho electrón es reinyectado hacia una nanopartícula de metal noble².25
- Figura 13. Estudio cinético de degradación de MB por acción de TiO₂ convencional (TiO₂

P25) y cuando esta forma compósitos con Oro (Au), Plata (Ag) y Cobre (Cu).25

Modelos y metodología

Figura 14. Clusters representativos de dióxido de titanio (TiO_2) de formula $\text{H}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{34}$. A) muestra al cluster de TiO_2 con un ordenamiento en el plano (100) de la fase cristalina anatasa. B) el cluster se encuentra presentando un ordenamiento en el plano (101) de la fase cristalina anatasa.38

Figura 15. Modelos representativos de los surfactantes utilizados para la construcción de los modelos a estudiar. A) muestra al surfactante ácido palmítico (PAC), B) muestra al surfactante ácido esteárico (LH) y C) muestra al surfactante hexadecilamina (HDA)....39

Figura 16. Modelos moleculares inicial que representan la interacción de una o dos moléculas del surfactante HDA con una superficie de anatasa orientada en el plano (100) (A y B) y (101) (C y D). A) y C) consideran a una molécula de surfactante interaccionando con el semiconductor, mientras que B) y D) consideran a dos moléculas de surfactante interaccionando con el semiconductor. A los modelos que involucran a la orientación (100) de la fase cristalina anatasa, se les simbolizará como $\text{Ti}^{(a)}[\text{HDA}]_n$ ($n = 1, 2$), mientras que a los modelos que involucren a la orientación (101) se les simbolizará como $\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_n$40

Figura 17. Modelos moleculares iniciales que representan la interacción de una o dos moléculas del surfactante PAC con una superficie de anatasa orientada en el plano (100) (A y B) y (101) (C y D). Las figuras A) y C) consideran una molécula de surfactante interaccionando con el semiconductor, mientras que b) y d) consideran dos moléculas de surfactante interaccionando con el semiconductor. A los modelos que involucran a la orientación (100) de la fase cristalina anatasa, se les simbolizará como $\text{Ti}^{(a)}[\text{PAC}]_n$ ($n = 1, 2$), mientras que a los modelos que involucren a la orientación (101) se les simbolizará como $\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_n$41

Figura 18. Modelos moleculares iniciales que representan la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas de los surfactantes HDA (A) y PAC (B) interaccionando de manera penetrante. El semiconductor es una superficie de anatasa orientada en el plano (100).42

Figura 19. Modelos moleculares iniciales que representan la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas del surfactante HDA, interaccionando de manera lateral. El semiconductor es una superficie de anatasa orientada en el plano (100) (A) y en el plano (101) (B). A los modelos que involucran la orientación (100) de la fase cristalina anatasa, se les simbolizará como $[\text{Ti}^{(a)}[\text{HDA}]_2]_2$, mientras que a los modelos que involucren la orientación (101), se les simboliza como $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$43

Figura 20. Modelos moleculares iniciales que representan la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas del surfactante PAc, interaccionando de manera lateral. El semiconductor es una superficie de anatasa orientada en el plano (100) (A) y en el plano (101) (B). A los modelos que involucran la orientación (100) de la fase cristalina anatasa, se les simbolizará como $[Ti^{(a)}[PAc]_2]_2$, mientras que a los modelos que involucren la orientación (101), se les simboliza como $[Ti^{(b)}[PAc]_2]_2$43

Figura 21. Modelo molecular inicial que representa la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas del surfactante LH interaccionando de manera lateral. El semiconductor es una superficie de anatasa orientada en el plano (101). El modelo es simbolizado como $[Ti^{(b)}[LH]_2]_2$44

Figura 22. Modelos moleculares iniciales que representan la estructura molecular de clusters metálicos tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$. A) representa a un cluster metálico de fórmula $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$ mientras que B) representa a un cluster metálico de fórmula $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$46

Figura 23. Modelos moleculares iniciales que representan la estructura molecular de compuestos tipo TiO_2 -surfactante interaccionando con clusters metálicos tipo $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$. En A) el cluster metálico está interaccionando con el sistema $Ti[HDA]_2$ ($[Au_{25}]-[TiHDA]_2$), en B) el cluster metálico está interaccionando con el sistema $Ti[PAc]_2$ ($[Au_{25}]-[TiPAc]_2$) y en C), el cluster metálico está interaccionando con el sistema $Ti[LH]_2$ ($[Au_{25}]-[TiLH]_2$).47

Figura 24. Modelos moleculares iniciales que representan la estructura molecular de compuestos tipo TiO_2 -surfactante interaccionando con clusters metálicos tipo $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$. En A) el cluster metálico está interaccionando con el sistema $Ti[HDA]_2$ ($[Ag_{25}]-[TiHDA]_2$), en B) el cluster metálico está interaccionando con el sistema $Ti[PAc]_2$ ($[Ag_{25}]-[TiPAc]_2$) y en C) el cluster metálico está interaccionando con el sistema $Ti[LH]_2$ ($[Ag_{25}]-[TiLH]_2$).47

Figura 25. Modelos moleculares iniciales que representan la estructura molecular de las tinturas N719 (A) y LD14 (B).48

Resultados y Discusión

Figura 26. Representación geométrica de los modelos teóricos optimizados geoméricamente del tipo $Ti^{(m)}[HDA]_n$ ($n = 1,2$). Los átomos de titanio están representados en esferas de color negro, los átomos de oxígeno de color rojo, los átomos de hidrógeno de color blanco, los átomos de carbono de color gris y los átomos de nitrógeno de color azul. En A) y B) el cluster de TiO_2 tiene una orientación (100) ($m = a$), mientras que en C) y D), el cluster de TiO_2 tiene una orientación (101) ($m = b$)¹⁴⁶.60



Figura 27. Representación geométrica de los modelos teóricos optimizados geoméricamente del tipo $Ti^{(m)}[PAC]_n$ ($n = 1, 2$). Los átomos de titanio están representados en esferas de color negro, los átomos de oxígeno de color rojo, los átomos de hidrógeno de color blanco y los átomos de carbono de color gris. En A) y B) el cluster de TiO_2 tiene una orientación (100) ($m = a$), mientras que en C) y D), el cluster de TiO_2 tiene una orientación (101) ($m = b$)¹⁴⁶.60

Figura 28. Análisis NCI de los modelos $Ti^{(m)}[HDA]_n$ (donde $n = 1, 2$). [100] representa a los modelos $Ti^{(a)}[HDA]_n$, mientras que [101] representa a los modelos $Ti^{(b)}[HDA]_n$ ¹⁴⁶. 65

Figura 29. Análisis NCI de los modelos $Ti^{(m)}[PAC]_n$ (donde $n = 1, 2$). [100] representa a los modelos $Ti^{(a)}[PAC]_n$, mientras que [101] representa a los modelos $Ti^{(b)}[PAC]_n$ ¹⁴⁶.69

Figura 30. Modelos moleculares optimizados que representan la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas de los surfactantes HDA (A) y PAc (B) que inicialmente se encontraban interaccionando de manera penetrante. El semiconductor es una superficie de anatasa orientada en el plano (100).75

Figura 31. Modelos moleculares optimizados que representan la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas de los surfactantes HDA donde el semiconductor está orientado en los planos (100) (A) y (101) (B).76

Figura 32. Modelos moleculares optimizados que representan la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas de los surfactantes PAc donde el semiconductor está orientado en los planos (100) (A) y (101) (B).77

Figura 33. Difractogramas de rayos X experimentales de los compósitos $[Ti[HDA]_2]_2$ (A) y $[Ti[PAc]_2]_2$ (B). La zona marcada señala la aparición de picos de difracción que corresponden a los surfactantes en su estado puro. Todos los sistemas estudiados presentan un exceso de surfactante como impurezas⁶³.80

Figura 34. Celda unitaria de los modelos que representan la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas del surfactante HDA interaccionando de manera lateral. El semiconductor es una superficie de anatasa orientada en el plano (100) (A) y (101) (B). Los ejes cartesianos corresponden a los ejes cristalinos de una celda unitaria.81

Figura 35. Celda unitaria de los modelos que representan la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas del surfactante PAc interaccionando de manera lateral. El semiconductor es una superficie de anatasa orientada en el plano (100) (A) y (101) (B). Los ejes cartesianos corresponden a los ejes cristalinos de una celda unitaria.81

Figura 36. Simulación del patrón de difracción de rayos X teóricos de los modelos $[Ti^{(a)}[HDA]_2]_2$, donde la bicapa formada se encuentra a una separación de 37,8 Å,

contemplando la presencia de los surfactantes (A) y sin la presencia de estos (B).83

Figura 37. Simulación del patrón de difracción de rayos X teóricos de los modelos $[\text{Ti}^{(a)}[\text{PAC}]_2]_2$, donde la bicapa formada se encuentra a una separación de 41,5 Å, contemplando la presencia de los surfactantes (A) y sin la presencia de estos (B).84

Figura 38. Simulación del patrón de difracción de rayos X teóricos de los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$, donde la bicapa formada se encuentra a una separación de 37,8 Å, contemplando la presencia de los surfactantes (A) y sin la presencia de estos (B).86

Figura 39. Simulación del patrón de difracción de rayos X teóricos de los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$, donde la bicapa formada se encuentra a una separación de 41,5 Å, contemplando la presencia de los surfactantes (A) y sin la presencia de estos (B).87

Figura 40. Modelos moleculares del tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ luego de optimizar los átomos de titanio que se encuentran en contacto con los surfactantes HDA (A), PAc (B), LH (C) y sin surfactante alguno (D). A), B) y D) fueron optimizados mediante la metodología PBE-D3 mientras que C) fue optimizado mediante la metodología B3LYP-D3.99

Figura 41. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en estructura fina de los modelos tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ usando las funciones base def2-SVP y la metodología TDDFT-D3. A) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$, B) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$ y C) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$ 107

Figura 42. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en forma de Gaussiana de los modelos tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$. A) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$, B) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$ y C) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$ 109

Figura 43. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en estructura fina de los modelos tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ usando las funciones base def2-SVP y la metodología sTDDFT-D3. A) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$, B) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$ y C) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$ 111

Figura 44. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en forma de Gaussiana de los modelos tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ usando las funciones base def2-SVP y la metodología sTDDFT-D3. A) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$, B) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$ y C) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$ 113

Figura 45. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en forma de Gaussiana ampliada de los modelos tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ usando las funciones base def2-SVP y la metodología sTDDFT-D3. A) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$, B) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$ y C) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$ 114

Figura 46. Gráfico comparativo entre las metodologías sTDDFT y TDDFT de los espectros de absorción y emisión UV-Visible en forma de líneas espectrales del modelo

$[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$. A) representa la comparación entre los espectros de absorción y B) representa a la comparación de los espectros de emisión. Ambos sistemas fueron estudiados usando def2-SVP como funciones de base. 116

Figura 47. Gráfico comparativo entre las metodologías sTDDFT y TDDFT de los espectros de absorción y emisión UV-Visible en forma de líneas espectrales del modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$. A) representa la comparación entre los espectros de absorción y B) representa a la comparación de los espectros de emisión. Ambos sistemas fueron estudiados usando def2-SVP como funciones de base. 117

Figura 48. Gráfico comparativo entre las metodologías sTDDFT y TDDFT de los espectros de absorción y emisión UV-Visible en forma de líneas espectrales del modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$. A) representa la comparación entre los espectros de absorción y B) representa a la comparación de los espectros de emisión. Ambos sistemas fueron estudiados usando def2-SVP como funciones de base 118

Figura 49. Comparación entre los espectros de absorción UV-Visible de los modelos $\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2$ (Línea roja) y $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ (línea verde). A) muestra la comparación entre los espectros UV-Visible entre los sistemas que contienen HDA como surfactante, B) muestra la comparación entre los espectros UV-Visible entre los sistemas que contienen PAC como surfactante y C) muestra la comparación entre los espectros UV-Visible entre los sistemas que contienen LH como surfactante..... 122

Figura 50. Comparación entre los espectros de absorción UV-Visible de estructura fina de los modelos $\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2$ (Barras rojas) y $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ (Barras verdes). A) muestra la comparación entre los espectros UV-Visible entre los sistemas que contienen HDA como surfactante, B) muestra la comparación entre los espectros UV-Visible entre los sistemas que contienen PAC como surfactante, mientras que C) muestra la comparación entre los espectros UV-Visible entre los sistemas que contienen LH como surfactante..... 123

Figura 51. Espectros RAMAN experimentales de los compósitos simbolizados como $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ y de anatasa pura. A) representa al espectro RAMAN experimental del sistema $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$ a temperatura ambiente, B) representa al espectro RAMAN experimental del sistema $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$ a temperatura ambiente y C) representa al espectro RAMAN experimental del sistema $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$ a temperatura ambiente. D) muestra el espectro RAMAN del sistema $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$ a 500 °C, donde este compósito se convirtió en anatasa pura..... 126

Figura 52. Espectros RAMAN teóricos de los compósitos simbolizados como $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ y de anatasa pura obtenidos a partir del software TURBOMOLE. A) representa al espectro RAMAN del sistema $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$, B) representa al espectro RAMAN del sistema $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$, C) representa al espectro RAMAN del sistema $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$ y D) representa al espectro RAMAN de cluster de TiO_2 sin surfactantes..... 128

Figura 53. Estructuras optimizadas de los cluster moleculares de tipo $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$

- utilizando como metodología de cálculo la metodología B3LYP-D3. A) representa al modelo $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$, mientras que B) representa al modelo $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ 130
- Figura 54. Estructuras optimizadas de los cluster moleculares de tipo $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ utilizando como metodología de cálculo la metodología TPSSh-D3. A) representa al modelo $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$, mientras que B) representa al modelo $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ 130
- Figura 55. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en estructura fina de los modelos tipo $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ usando las funciones base def2-SVP, la funcional B3LYP y la metodología sTDDFT-D3. A) representa al modelo $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$, B) representa al modelo $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ 133
- Figura 56. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en estructura fina de los modelos tipo $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ usando las funciones base def2-SVP, la funcional TPSSh y la metodología sTDDFT-D3. A) representa al modelo $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$, B) representa al modelo $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ 134
- Figura 57. Espectro de absorción y emisión UV-Visible teóricos de los modelos tipo $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ usando las funciones base def2-SVP, la funcional B3LYP y la metodología sTDDFT-D3. A) representa a los espectros de absorción y emisión completos, B) representa una zona ampliada del espectro, comprendida entre los 600 nm y los 1400 nm. 136
- Figura 58. Espectro de absorción y emisión UV-Visible teóricos de los modelos tipo $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ usando funciones base def2-SVP, la funcional TPSSh y la metodología sTDDFT-D3. A) representa a los espectros de absorción y emisión completos, mientras que B) representa una zona ampliada del espectro, comprendida entre los 600 nm y los 1400 nm..... 137
- Figura 59. Espectro de absorción y emisión UV-Visible experimental de los sistemas $[\text{M}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}]^-$. Las gráficas trazadas con color azul corresponden a los espectros de absorción y emisión del sistema $[\text{Au}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}]^-$, mientras que las gráficas trazadas en color rojo, corresponde a los espectros de absorción y emisión del sistema $[\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}]^-$. Las gráficas continuas simbolizan los espectros de absorción, mientras que las gráficas presentadas por líneas entrecortadas simbolizan los espectros de emisión⁹¹. 138
- Figura 60. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en estructura fina de los modelos tipo $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ usando funciones base def2-SVP, la funcional B3LYP y la metodología TDDFT-D3. A) representa al modelo $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$, B) representa al modelo $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ 141
- Figura 61. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en estructura fina de los modelos tipo $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ usando las funciones base def2-SVP, la funcional TPSSh y la metodología TDDFT-D3. A) representa al modelo $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$, B) representa al modelo

$[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$	142
Figura 62. Espectro de absorción y emisión UV-Visible teóricos de los modelos tipo $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ usando las funciones base def2-SVP, la funcional B3LYP y la metodología TDDFT-D3. La figura representa la zona comprendida por las 30 excitaciones logradas por el método TDDFT. Esta está comprendida entre los 600 nm y los 1400 nm.	143
Figura 63. Espectro de absorción y emisión UV-Visible teóricos de los modelos tipo $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ usando las funciones base def2-SVP, la funcional TPSSh y la metodología TDDFT-D3. La figura representa la zona comprendida por las 30 excitaciones logradas por el método TDDFT. Esta está comprendida entre los 600 nm y los 1400 nm.	143
Figura 64. Gráfico comparativo entre las metodologías sTDDFT y TDDFT de los espectros de absorción y emisión UV-Visible en forma de líneas espectrales del modelo $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ utilizando la funcional B3LYP. A) representa la comparación entre los espectros de absorción mientras B) representa a la comparación de los espectros de emisión. Ambos sistemas fueron estudiados usando def2-SVP como funciones de base.	144
Figura 65. Gráfico comparativo entre las metodologías sTDDFT y TDDFT de los espectros de absorción y emisión UV-Visible en forma de líneas espectrales del modelo $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ utilizando la funcional B3LYP. A) representa la comparación entre los espectros de absorción mientras B) representa a la comparación de los espectros de emisión. Ambos sistemas fueron estudiados usando def2-SVP como funciones de base.	145
Figura 66. Gráfico comparativo entre las metodologías sTDDFT y TDDFT de los espectros de absorción y emisión UV-Visible en forma de líneas espectrales del modelo $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ utilizando la funcional TPSSh. A) representa la comparación entre los espectros de absorción mientras B) representa a la comparación de los espectros de emisión. Ambos sistemas fueron estudiados usando def2-SVP como funciones de base.	145
Figura 67. Gráfico comparativo entre las metodologías sTDDFT y TDDFT de los espectros de absorción y emisión UV-Visible en forma de líneas espectrales del modelo $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ utilizando la funcional TPSSh. A) representa la comparación entre los espectros de absorción mientras B) representa a la comparación de los espectros de emisión. Ambos sistemas fueron estudiados usando def2-SVP como funciones de base.	146
Figura 68. Modelos moleculares optimizadas mediante la metodología B3LYP-D3 que representan la estructura molecular de compuestos tipo TiO_2 -surfactante interaccionando con clusters metálicos tipo $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$. A) el cluster metálico está interaccionando con el sistema $\text{Ti}[\text{HDA}]_2$ ($[\text{Au}_{25}]-[\text{TiHDA}]_2$), B) el cluster metálico está interaccionando con el sistema $\text{Ti}[\text{Pac}]_2$ ($[\text{Au}_{25}]-[\text{TiPac}]_2$) mientras que C) el cluster metálico está	

- interaccionando con el sistema $\text{Ti}[\text{LH}]_2$ ($[\text{Au}_{25}]-[\text{TiLH}]_2$). 148
- Figura 69. Modelos moleculares optimizadas mediante la metodología B3LYP-D3 que representan la estructura molecular de compuestos tipo TiO_2 -surfactante interaccionando con clusters metálicos tipo $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$. A), el cluster metálico está interaccionando con el sistema $\text{Ti}[\text{HDA}]_2$ ($[\text{Ag}_{25}]-[\text{TiHDA}]_2$), B) el cluster metálico está interaccionando con el sistema $\text{Ti}[\text{PAC}]_2$ ($[\text{Ag}_{25}]-[\text{TiPAC}]_2$), mientras que C), el cluster metálico está interaccionando con el sistema $\text{Ti}[\text{LH}]_2$ ($[\text{Ag}_{25}]-[\text{TiLH}]_2$). 149
- Figura 70. Comparación entre los espectros de absorción UV-Visible de los sistemas libres $\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2$ y $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ y cuando estos se encuentran unidos para formar los sistemas $[\text{M}_{25}]-[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_n]$ en fase gaseosa. A) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante HDA en su estructura, B) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante PAC, mientras que C) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante LH en el sistema. 152
- Figura 71. Comparación entre los espectros de absorción UV-Visible de los sistemas libres $\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2$ y $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ y $[\text{M}_{25}]-[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]$ en fase acuosa. A) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante HDA en su estructura, B) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante PAC, mientras que C) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante LH en el sistema. 155
- Figura 72. Comparación entre los espectros de absorción UV-Visible de los sistemas libres $\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2$ y $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ y $[\text{M}_{25}]-[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]$ en etanol como solvente. A) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante HDA en su estructura, B) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante PAC, mientras que C) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante LH en el sistema. 156
- Figura 73. Espectros de absorción UV-Visible de estructura fina obtenidos para los sistemas $\text{Ti}[\text{HDA}]_2$ cuando estos se encuentran inmersos en agua (A) y cuando se encuentran inmersos en etanol (B). Las letras A, B y C simbolizan a las transiciones energéticas escogidas para la obtención del parámetro θ_{Ti} 161
- Figura 74. Espectros de absorción UV-Visible de estructura fina, obtenidos para los sistemas $\text{Ti}[\text{PAC}]_2$ cuando estos se encuentran inmersos en agua (A) y cuando se encuentran inmersos en etanol (B). Las letras A, B y C simbolizan a las transiciones energéticas escogidas para la obtención del parámetro θ_{Ti} 162
- Figura 75. Espectros de absorción UV-Visible de estructura fina obtenidos para los sistemas $\text{Ti}[\text{LH}]_2$ cuando estos se encuentran inmersos en agua (A) y cuando se encuentran inmersos en etanol (B). Las letras A, B, C y D simbolizan a las transiciones energéticas escogidas para la obtención del parámetro θ_{Ti} 163

- Figura 76. Espectros de absorción UV-Visible de estructura fina, obtenidos para los sistemas $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ cuando estos se encuentran inmersos en agua (A) y cuando se encuentran inmersos en etanol (B). Las letras E, F, G, H, I simbolizan a las transiciones energéticas escogidas para la obtención del parámetro θ_{M25} 169
- Figura 77. Espectros de absorción UV-Visible de estructura fina, obtenidos para los sistemas $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ cuando estos se encuentran inmersos en agua (A) y cuando se encuentran inmersos en etanol (B). Las letras E, F, G, H, I, J simbolizan a las transiciones energéticas escogidas para la obtención del parámetro θ_{M25} 170
- Figura 78. Espectros de absorción UV-Visible de estructura fina, obtenidos para el sensibilizador N719, cuando estos se encuentran inmersos en agua (A) y cuando se encuentran inmersos en etanol (B). Las letras E, F y G simbolizan a las transiciones energéticas escogidas para la obtención del parámetro θ_{DYE} 174
- Figura 79. Espectros de absorción UV-Visible de estructura fina, obtenidos para el sensibilizador LD14, cuando estos se encuentran inmersos en agua (A) y cuando se encuentran inmersos en etanol (B). Las letras Q, T y B simbolizan a las transiciones energéticas escogidas para la obtención del parámetro θ_{DYE} 175
- Figura 80. Orbitales moleculares que representan las transiciones electrónicas que presenta el sistema $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ cuando este es irradiado con radiación lumínica. Las zonas coloreadas de azul muestran los orbitales moleculares de partida en la transición, mientras que los orbitales moleculares coloreados en rojo, muestran a los orbitales que reciben los electrones luego de que el sistema fue irradiado con energía lumínica. El conjunto de orbitales moleculares señalados como A) representan al sistema en estado acuoso, mientras que el conjunto B) representa al sistema en el solvente etanol. 183
- Figura 81. Orbitales moleculares que representan las transiciones electrónicas que presenta el sistema $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ cuando este es irradiado con radiación lumínica. Las zonas coloreadas de azul muestran los orbitales moleculares de partida en la transición, mientras que los orbitales moleculares coloreados en rojo, muestran a los orbitales que reciben los electrones luego de que el sistema fue irradiado con energía lumínica. El conjunto de orbitales moleculares señalados como A) representan al sistema en estado acuoso, mientras que el conjunto B) representa al sistema en el solvente etanol. 184
- Figura 82. Orbitales moleculares que representan las transiciones electrónicas que presenta el sistema N719 cuando este es irradiado con radiación lumínica. Las zonas coloreadas de azul muestran los orbitales moleculares de partida en la transición, mientras que los orbitales moleculares coloreados en rojo, muestran a los orbitales que reciben los electrones luego de que el sistema fue irradiado con energía lumínica. El conjunto de orbitales moleculares señalados como A) representan al sistema en estado acuoso, mientras que el conjunto B) representa al sistema en el solvente etanol. 185
- Figura 83. Orbitales moleculares que representan las transiciones electrónicas que

presenta el sistema LD14 cuando este es irradiado con radiación lumínica. Las zonas coloreadas de azul muestran los orbitales moleculares de partida en la transición, mientras que los orbitales moleculares coloreados en rojo, muestran a los orbitales que reciben los electrones luego de que el sistema fue irradiado con energía lumínica. El conjunto de orbitales moleculares señalados como A) representan al sistema en estado acuoso, mientras que el conjunto B) representa al sistema en el solvente etanol. 186

Índice de Tablas

Introducción

Tabla 1. Valores de brecha energética band-gap de distintos compósitos fabricados a través de TiO_2 ⁶³.....23

Resultados y Discusión

Tabla 2. Parámetros geométricos seleccionados de los modelos optimizados presentados en las figuras 26 y 27. Las distancias de enlace están reportadas en picómetros (pm) y los ángulos de enlaces en grados ($^\circ$)¹⁴⁶.....61

Tabla 3. Energías de interacción obtenidas a partir de las estructuras geométricas mostradas en las figuras 27 y 28, considerando los fenómenos de dispersión (PBE-D3) y sin considerar estos (dentro del paréntesis, solo PBE). Las energías de interacción se encuentran reportadas en kcal/mol.....63

Tabla 4. Resultados del análisis EDA para los sistemas $\text{Ti}^{(a)}[\text{HDA}]_n$ y $\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_n$. Las energías son reportadas en kcal/mol.66

Tabla 5. Energía de interacción obtenidas a partir de la eliminación de los átomos H1 y H2 en los modelos $\text{Ti}^{(m)}[\text{PAC}]_2$, formando $\text{Ti}^{(m)}[\text{P}]_2$ ²⁻. Las energías de interacción son reportadas en kcal/mol¹⁴⁶.70

Tabla 6. Resultados del análisis EDA para los sistemas $\text{Ti}^{(a)}[\text{PAC}]_n$ y $\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_n$. Las energías son reportadas en kcal/mol.71

Tabla 7. Resultados energéticos obtenidos para la diferencia entre la energía del sistema del modelo lateral optimizado (E_L) presentados en el punto 3.2.2 y la energía del sistema del modelo penetrante optimizado (E_P) presentados en el punto 3.2.1.....78

Tabla 8. Resultados obtenidos para la diferencia entre la energía del sistema del modelo $[\text{Ti}[\text{X}]_2]_2$ cuando el semiconductor está orientado en la cara (101) y la energía del sistema del modelo $[\text{Ti}[\text{X}]_2]_2$ cuando el semiconductor está presentando una orientación en el plano (100).89

Tabla 9. Resultados del análisis NPA realizados a los modelos del tipo $[\text{Ti}^{(m)}[\text{X}]_2]_2$90

Tabla 10. Energía de región de banda prohibida (Band-gap) calculado a partir de los modelos del tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ utilizando la metodología de cálculo PBE-D3.....92

Tabla 11. Energía de región de banda prohibida (Band gap) calculado a partir de los

modelos del tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ utilizando la metodología de cálculo B3LYP-D3.....	93
Tabla 12. Energía de región de banda prohibida (Band gap) calculado a partir de los modelos del tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ utilizando la metodología de cálculo B3LYP-D3.....	94
Tabla 13. Energía de región de banda prohibida (Band-gap) calculado a partir de los modelos del tipo $\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2$ utilizando la metodología de cálculo B3LYP-D3. [Cluster Anatasa] ₃ corresponde al apilamiento de tres monocapas del cluster $\text{H}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{34}$	96
Tabla 14. Comparación de energía de región de banda prohibida (Band-gap) entre los modelos tipo $\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2$ y $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$, utilizando la metodología de cálculo B3LYP-D3. [Cluster Anatasa] ₃ corresponde al apilamiento de tres monocapas del cluster $\text{H}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{34}$	97
Tabla 15. Energía de región de banda prohibida (Band gap) calculado a partir de los modelos del tipo $\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2$ con Ti1 y Ti2 optimizados y utilizando la metodología de cálculo B3LYP-D3 para describir la estructura electrónica del sistema.....	100
Tabla 16. Energía de región de banda prohibida (Band gap) calculado a partir de los modelos del tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ con Ti1 y Ti2 optimizados, utilizando la metodología de cálculo B3LYP-D3, usando las bases ECP, def2-SVP y def2-TZVPP. Cluster Anatasa corresponde al modelo que contempla solo la bicapa formada por dos cluster de semiconductor (modelo blanco o patrón). Los resultados obtenidos para la función base def2-TZVPP sólo fueron obtenidos al realizar un análisis singlepoint a la estructura obtenida al optimizar geoméricamente los modelos con las funciones base def2-SVP.	103
Tabla 17. Costo computacional empleado para la obtención de los espectros de absorción y emisión UV-Visible teóricos de los sistemas $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$. La metodología TDDFT describe los cálculos TDDFT convencionales mientras que sTDDFT describe a los cálculos utilizando la metodología TDDFT simplificada.	147
Tabla 18. Tabla resumen que muestra los valores de energía obtenidos para los parámetros IP_{Ti} , θ_{Ti} , $\text{EA}_{\text{M}_{25}}$ y ΔG_{inj} . Los valores de energía informados están en unidades eV.....	165
Tabla 19. Tabla resumen que muestra los valores de energía obtenidos para los parámetros $\text{IP}_{\text{M}_{25}}$, $\theta_{\text{M}_{25}}$, EA_{Ti} y ΔG_{inj} . Los valores de energía informados son en unidades eV	170
Tabla 20. Tabla resumen que muestra los valores de energía obtenidos para los parámetros IP_{DYE} , θ_{DYE} , EA_{Ti} y ΔG_{inj} . Los valores de energía informados son en unidades eV.....	176
Tabla 21. Tabla resumen que muestra los valores de fuerza del oscilador (f), recolección de luz solar (LHE) y las contribuciones orbitales predominantes de cada una de las transiciones presentadas a una energía de excitación θ_x por los sistemas $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$, N719 y LD14.	181

Tabla 22. Tabla resumen que muestra los valores de energía obtenidos para los parámetros IP_x , EA_{Ti} y ΔG_{rec} . Los valores de energía informados son en unidades eV 190

RESUMEN

La tesis doctoral desarrollada se basa en un estudio teórico de las propiedades ópticas, electrónicas y fotocatalíticas de una serie de semiconductores híbridos a base de dióxido de titanio (TiO_2) ordenados en fase laminar. Los sistemas estudiados se componen de un surfactante de largo de cadena variable y dióxido de titanio como semiconductor inorgánico. Para ello se construyeron modelos teóricos basados en la química cuántica que involucran la utilización de los surfactantes hexadecilamina (HDA), ácido palmítico (PAc) y ácido esteárico (LH), interactuando con un cluster representativo del semiconductor TiO_2 . Esto con el fin de caracterizar el tipo de interacciones presentes dentro de este tipo de sistemas, el cómo afecta la interacción del grupo funcional y la separación entre las capas de semiconductor en las propiedades ópticas y electrónicas de este tipo de sistemas. Por otra parte, se estudió el efecto que poseen clusters metálicos de metales nobles del tipo $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$) en las propiedades fotocatalíticas de estos compósitos.

Los resultados de análisis energético muestran que las interacciones entre el grupo funcional amino contenido en el surfactante HDA y la superficie del semiconductor es del tipo dador – aceptor; mientras que la interacción entre el grupo funcional carboxilato y la superficie posee una componente covalente mayor. Por otra parte, las interacciones que gobiernan a las moléculas de surfactante cuando estas se encuentran interactuando entre sí es del tipo dispersión la cual favorece la formación de este tipo de compuestos.

Al analizar las propiedades ópticas de los sistemas construidos se observó que existe una correlación entre los valores de *band-gap* presentados por los compósitos experimentales y los sistemas diseñados teóricamente. Este efecto es observado cuando las moléculas de surfactantes y los átomos de titanio que se encuentran en contacto con estos son dejados en libertad de movimiento al momento de realizar el proceso de optimización de geometría. Se demostró que los semiconductores híbridos sufren variaciones de su valor de *band-gap* dependiendo del entorno local que haya alrededor de los átomos de titanio presentes en el semiconductor.

Para analizar el efecto que poseen los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ en las propiedades fotocatalíticas de los compósitos híbridos fueron evaluados los valores de energía libre de Gibbs de inyección electrónica (ΔG_{inj}). Este parámetro fue estudiado en la dirección semiconductor – cluster metálico y cluster metálico – semiconductor. Además, fue analizada la energía libre de Gibbs de recombinación electrónica (ΔG_{reco}) de los sistemas. Mediante los resultados obtenidos se observó que estos poseen un efecto sensibilizador sobre los semiconductores híbridos. Para poder comparar las propiedades de los compuestos $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ como sensibilizador estos fueron comparados con los agentes sensibilizadores N719 y LD14, donde el compuesto $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$ obtuvo propiedades similares a los sensibilizadores anteriormente mencionados. Así se propone el potencial uso de los compuestos tipo $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$ como una alternativa para la construcción de nuevos agentes sensibilizantes.

SUMMARY

In this doctoral thesis a theoretical study of optical, electronic, and photocatalytic properties of hybrid semiconductor of titanium dioxide (TiO_2) arranged in lamellar phase, which are made of a variable long chain surfactant and titanium dioxide as a semiconductor, was performed. To understand the nature of interactions among the constituents of the hybrid semiconductors, how the surfactants functional groups and the separation between two monolayer of hybrid semiconductor, quantum chemistry models using the surfactants hexadecylamine (HDA), palmitic acid (PAC) and stearic acid (LH) interacting with a TiO_2 representative cluster were built. Also, they were built a kind of noble metal clusters type $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$), which were built to know the effect of them in the photocatalytical properties of hybrid semiconductors when they are in contact each other.

The energetic analysis results showed that the interactions between the amine functional group of HDA surfactant and the semiconductor surface is donor – acceptor type and the interaction between the carboxylate functional group of PAC and the semiconductor surface has a higher covalent part than the HDA-Surface interaction. Moreover, the interactions among the surfactants molecules each other is the dispersion type, which is favorable to form these kind of hybrid semiconductors.

The optical properties calculated of the built theoretical systems showed a correlation between the band-gap values of the theoretical models and the experimental

ones of these hybrid composites, when the surfactant molecules and the titanium atoms which are in direct contact with the surfactant molecules have a freedom of movement in the geometrical optimization process. That means, the band-gap values showed by hybrid TiO_2 composites are related to the local disorder around the titanium atoms produced by surfactant molecules.

To analyze the effect of $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ in contact with hybrid composites models, electronical injection free – energy (ΔG_{inj}), in hybrid composite – metallic cluster and metallic cluster – hybrid composite directions, and hybrid composite - metallic cluster directions and electronic recombination free – energy (ΔG_{reco}) when the metallic clusters are in contact with the hybrid composite were calculated. The results showed that $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ systems act like a sensitizer agent. Moreover, when $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ systems are compared with other good performance sensitizers as N719 and LD14, the $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ system showed similar features than the sensitizers mentioned above. Therefore, $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ is a good alternative to build new kind of sensitizers.

Introducción

1.1- Planteamiento del problema.

El tema energético se ha convertido en un actor relevante tanto a nivel político como social. Esto es debido al auge que han tenido el desarrollo de nuevas tecnologías, además del aumento del poder adquisitivo en la población mundial por estas nuevas tecnologías. Este interés social ha hecho que los requerimientos energéticos en los últimos años hayan crecido aceleradamente. En la actualidad se utilizan como fuente de energía preferentemente carbón, petróleo y sus derivados, los cuales causan un impacto considerable en el medio ambiente.^{1,2} Una de las principales consecuencias de la utilización de combustibles fósiles es la generación de gases del tipo CO_x, SO_x, NO_x y CH₄, los cuales contribuyen a fenómenos ambientales, como, por ejemplo, la generación de lluvia ácida, el efecto invernadero, entre otros.

Dado el impacto ambiental que genera la utilización de combustibles fósiles, surge la necesidad de buscar nuevas fuentes alternativas que tengan un menor impacto medioambiental. Como alternativas a los combustibles fósiles, surgen las Energías Renovables No Convencionales (ERNC) donde dentro de estas se destaca la Energía Solar. Se estima que la cantidad total de energía solar incidente sobre la superficie de la Tierra en forma de fotones supera los $3,0 \times 10^{24}$ J/Año (2×10^5 TW), lo que corresponde aproximadamente a 10.000 veces el consumo de energía de toda la población del planeta¹. Esto evidencia que la energía solar es una alternativa interesante para suplir a los

combustibles fósiles como fuentes de energía, principalmente como alternativa para la generación de corriente eléctrica, generación de energía térmica, entre otras.

1.2- Fotocatálisis y Nanotecnología.

La fotocatálisis es un fenómeno químico, el cual consiste en llevar a cabo una reacción química utilizando un material catalizador que se activa a través de luz solar. Estas reacciones químicas son producidas debido a que al iluminar el material fotocatalizador con luz solar, se generan pares electrón-hueco, los cuales interactúan con los reactivos para así dar origen a productos. Dentro de las aplicaciones más estudiadas de los materiales fotocatalíticos es en el ámbito de la energía solar fotovoltaica, la cual consiste en transformar la luz solar que incide sobre un material fotocatalítico a corriente eléctrica. Para ello es necesario utilizar un semiconductor como material fotocatalizador, el cual absorbe fotones provenientes del sol, generando los mencionados pares electrón – hueco (excitones). Los electrones generados son inyectados a un circuito eléctrico, produciendo corriente eléctrica (celdas solares), mientras que los huecos son regenerados por alguna especie química.¹ Los semiconductores también han sido utilizados en procesos de generación de energía química, como es el caso de la fotólisis del agua para la producción de H₂ como fuente de energía.³⁻⁵ Por otra parte, también se han utilizado semiconductores con el fin de producir reacciones químicas a través de procesos avanzados de oxidación (AOP) como intermediarios para producir otro tipo de reacciones químicas.^{6,7} Algunos de los semiconductores más estudiados son presentados en la Figura 1.

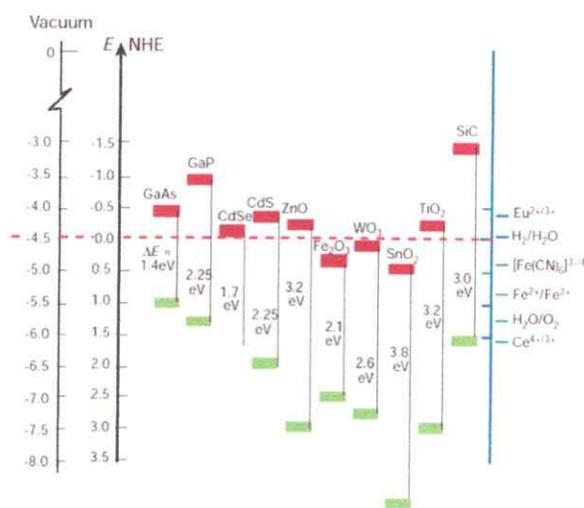


Figura 1. Diferencia energética entre la banda de valencia (B.V) y la banda de conducción (B.C) de semiconductores.¹

El semiconductor a ser utilizado en procesos fotocatalíticos, debe poseer ciertas características relacionadas con la presencia de niveles de energía adecuados tanto para la generación del excitón, como para la transferencia de los electrones generados a un conductor en el caso de sistemas fotovoltaicos. La diferencia de energía entre la banda de valencia (B.V) y la banda de conducción (B.C) del semiconductor, ΔE_g conocida como banda de energía prohibida (*band-gap*) debe ser de una magnitud que permita el mayor aprovechamiento posible de la radiación solar incidente. Algunos semiconductores que cumplen con este requisito son el arseniuro de galio (GaAs) y el selenuro de cadmio (CdSe). Sin embargo, dichos semiconductores poseer un *band-gap* más pequeño en comparación a otros semiconductores. Por lo tanto, al ser expuestos a luz solar son más propensos a sufrir fenómenos de fotocorrosión disminuyendo la vida útil de estos.

La mayor parte de los estudios científicos se han enfocado en nanomateriales derivados de calcogenuros de metales de transición (Figura 1). El uso de tamaños de partícula del orden de los nanómetros (1 nm equivale a 1×10^{-9} m) se debe esencialmente a la baja penetración de la radiación solar en el material y el aumento de la relación superficie/volumen de la partícula al decrecer su tamaño. Esto último, incrementa significativamente el área superficial efectiva para la fotoactivación del semiconductor. La disminución de tamaño de las partículas del semiconductor conlleva también otros efectos, relacionados con la facilitación de la separación y migración de carga a la superficie, que también favorecen la eficiencia del semiconductor como fotocatalizador. Sin embargo, también existen algunos efectos que pueden resultar negativos. Al reducir el tamaño de partícula a dimensiones nanométricas, debido a un efecto de confinamiento cuántico, el conjunto de orbitales que pertenecen a la banda de valencia y de conducción del material se vuelven más estrechos y los orbitales que constituyen a dichas bandas se vuelven más discretos, provocando cambios en las propiedades electrónicas y ópticas de los materiales nanoestructurados. Dichos cambios son caracterizados por el aumento del *band-gap* de los semiconductores nanoestructurados en comparación a su contraparte macrocristalinos.⁸ Esto último puede significar un desplazamiento del rango de absorción que perjudique la eficiencia en absorción de luz solar. Los semiconductores más utilizados son el óxido de zinc nanoestructurado (ZnO) y dióxido de titanio nanoestructurado (TiO₂). Este último se utiliza por su bajo costo, abundancia y, sobre todo, por su mayor velocidad de inyección de electrones hacia una fuente externa¹. Además, este semiconductor se caracteriza por sus excelentes propiedades fotocatalíticas al ser iluminado con luz ultravioleta.^{9,10}

1.2.1- Mecanismo electrónico de los procesos de fotoexcitación de semiconductores.

Las propiedades electrónicas de un semiconductor dependen de la naturaleza química del mismo. Sin embargo, en los procesos basados en los fenómenos de fotoexcitación de un semiconductor, existen etapas que se cumplen para todos ellos de manera general.¹¹ Estas etapas se detallan en la Figura 2, donde se ilustra de manera esquemática el mecanismo fotoelectrónico que debe seguir un semiconductor genérico:

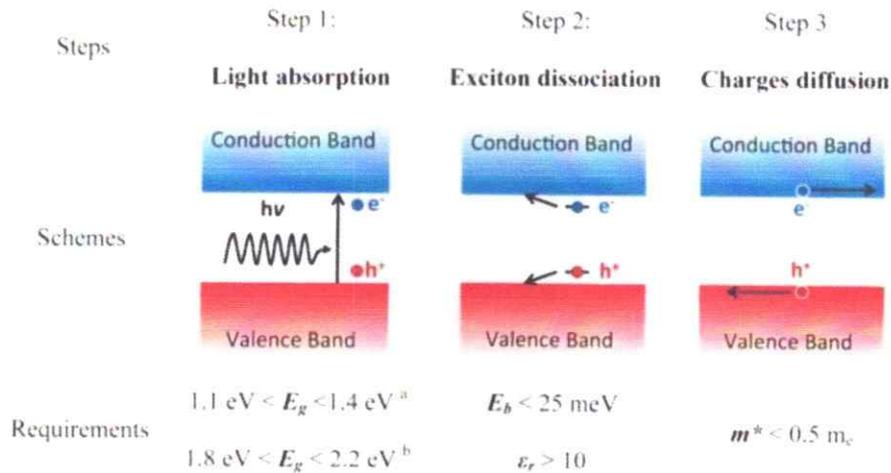


Figura 2. Mecanismo seguido por las partículas portadoras de carga generadas producto de la fotoexcitación de un semiconductor inorgánico.¹¹

En la etapa I, los fotones de la radiación de luz inciden sobre el semiconductor, permitiendo que algunos de los electrones de la banda de valencia sean excitados a la banda de conducción para formar pares electrón – hueco o comúnmente llamados excitones. La etapa II corresponde a la disociación de los pares electrón – hueco (excitones), para formar estados de separación de carga dentro del semiconductor. Dichos estados de separación de carga se verán favorecidos si la energía de interacción electrón-

hueco es baja.¹¹ Al mismo tiempo que ocurre la etapa II del proceso, puede ocurrir la reacción entre los electrones y los huecos generados en el proceso de fotoexcitación. A dicho fenómeno se le conoce como recombinación electrónica. El rendimiento de dicha recombinación electrónica dependerá de la energía de interacción electrostática presente entre el par electrón – hueco, la cual va a estar determinada preferente por la constante dieléctrica que presente el semiconductor y por la velocidad de difusión de los portadores de carga dentro del material.¹¹ Cuando los excitones logran ser separados definitivamente, se da paso a la etapa III, donde las partículas portadoras de carga difunden a la superficie del material reaccionando con agentes químicos o un mediador redox, dando paso a reacciones fotocatalíticas, o la generación de corriente eléctrica respectivamente.

1.3- Dióxido de titanio como semiconductor en procesos de producción de corriente eléctrica.

1.3.1- Dificultades presentadas por el semiconductor.

En párrafos anteriores, se ha mencionado que el dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores más utilizados como agente fotocatalizador en diversos estudios, debido a la respuesta que ha presentado como agente fotocatalizador. Este semiconductor posee una energía *band-gap* cuyo valor es aproximadamente 3,2 eV, lo cual hace que los electrones excitados tengan un potencial de oxidación bastante alto (fotovoltaje) habilitándolo para una variedad de procesos fotocatalíticos (Figura 1).¹¹ Sin embargo, lo anterior también implica que traspasar electrones desde la banda de valencia a la banda de

conducción requiera de radiación electromagnética de alta energía; es decir, para producir la fotoexcitación electrónica, se requiere radiación ultravioleta (340 nm). Por lo tanto, el TiO₂ nanoestructurado puede absorber por sí mismo sólo el 5% de la radiación solar incidente.¹² Esto desfavorece la producción de fotocorriente con luz solar, mermando la posibilidad de utilizar este semiconductor puro en celdas solares.

Para favorecer la producción de fotocorriente por medio de luz solar, se requiere fotosensibilizar el TiO₂. Una de las maneras más usuales para lograr lo anterior es hacer interactuar al TiO₂ nanoestructurado con sistemas que sean capaces de, por un lado, actuar como cromóforos, captando luz visible y, por otro, de poder inyectar los electrones excitados a la banda de conducción del TiO₂.¹ Así resultaría posible utilizar estos nuevos compósitos, tanto para favorecer procesos fotocatalíticos, como también para la fabricación de celdas solares. En el campo de las celdas solares a base de dióxido de titanio nanoestructurado como semiconductor, se destacan las celdas solares sensibilizadas por tinturas (DSSC),^{1,9,13,14} celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos (QDSSC)^{2,12} y más recientemente, las celdas solares sensibilizadas por clusters metálicos (MCSSC).¹⁵⁻¹⁷

1.3.2- Celdas Solares a base de Dióxido de Titanio sensibilizadas por tinturas (DSSC).

Uno de los sistemas a base de TiO₂ más exitoso es la celda solar sensibilizada por tinturas (DSSC) construida por Michael Grätzel y colaboradores.¹³ La celda está

constituida por un fotoánodo a base de TiO_2 nanoporoso en fase anatasa depositado sobre un vidrio conductor, el cual es sensibilizado con la tintura $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$ denominada N3. Tal sistema presentó un rendimiento cuántico de conversión de luz solar a corriente de aproximadamente un 10% y una eficiencia de conversión de fotón incidente en corriente (I.P.C.E) cercana a un 80% cuando se le hace incidir luz monocromática a 550 nm de longitud de onda.¹³ Esa eficiencia pudo ser mejorada sintetizando un derivado del sensibilizador N3 denominado N719, el cual alcanzó un rendimiento cuántico de un 12% y un I.P.C.E de un 85 %, ^{9,14} En la Figura 3 se presenta un esquema de este tipo de celdas solares.

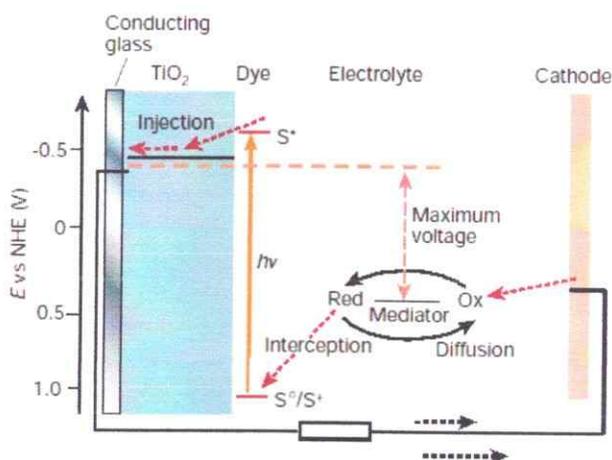


Figura 3. Esquema representativo del funcionamiento de una celda solar de semiconductor nanoestructurado sensibilizado por tinturas.¹

1.3.3- Celdas Solares a base de Dióxido de Titanio sensibilizadas por puntos cuánticos (QDSSC).

También se han construido compósitos en los cuales el dióxido de titanio es sensibilizado con semiconductores de baja dimensionalidad (puntos cuánticos). Los

semiconductores más estudiados como sensibilizadores de dióxido de titanio son los sulfuros, seleniuros y telururos de metales de transición; entre estos, se destacan el selenuro de cadmio (CdSe), seleniuro de cinc (ZnSe), y el sulfuro de plomo (PbS). Dado que el *band-gap* en dichos materiales es relativamente bajo, es posible fotoexcitar electrones a la banda de conducción con luz visible. Por otra parte, como la banda de conducción de estos semiconductores posee una energía mayor que aquella de la banda de conducción del dióxido de titanio, la inyección de los electrones fotoexcitados a la banda de conducción del dióxido de titanio es posible. La ventaja de utilizar este tipo de sensibilizadores, por sobre la utilización de tinturas, es la posibilidad de regular el *band-gap* del semiconductor fotosensibilizador variando el tamaño y la dimensionalidad de las partículas del mismo.¹⁸ Dentro de este tipo de compósitos, se destacan los sistemas en los que se utiliza la dupla de semiconductores TiO₂/CdSe. Se han construido sistemas en los que el semiconductor fotosensibilizador se encuentran tanto en contacto directo con el dióxido de titanio,¹⁸ como también unidos químicamente por moléculas puente.^{18,19} Un esquema de este tipo de celda solar se ilustra en la Figura 4.

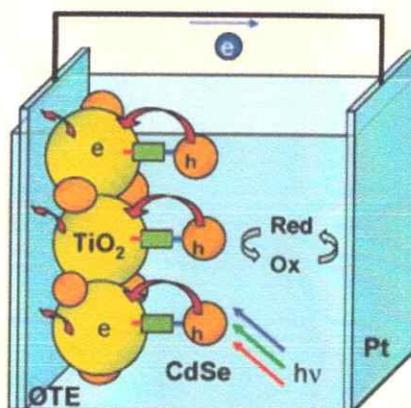


Figura 4. Esquema representativo del funcionamiento de una celda solar de semiconductor nanoestructurado sensibilizado por puntos cuánticos, donde el punto cuántico está unido al semiconductor por una molécula puente.²

Este tipo de sistemas han alcanzado rendimientos cuánticos que van desde un 2 a un 5 %, ^{2,18} muy por debajo a los obtenidos por Grätzel sensibilizando al TiO₂ con tinturas. Esto se debe a que el semiconductor sufre una recombinación electrónica con el mediador redox del sistema, reaccionando directamente este último con el electrón excitado a la banda de conducción del CdSe, mermando la eficiencia de la celda. ^{18,19}

1.3.4- Celdas Solares a base de Dióxido de Titanio sensibilizadas por clusters metálicos (MCSSC).

En las últimas dos décadas se han logrado sintetizar sistemas que se componen de un núcleo conformado por metales nobles como el oro, estabilizados por moléculas ligando. ¹⁵ Estos sistemas presentan propiedades luminiscentes dentro del espectro visible, a diferencia de las nanopartículas de oro y oro macrocristalino, los cuales prácticamente no presentan propiedades luminiscentes. ¹⁶ Tales propiedades luminiscentes, que se atribuyen a transferencias de carga ligando-centro metálico presentadas por este tipo de sistemas, ¹⁷ pueden ser modificadas variando la cantidad de átomos de oro presentes en el centro metálico y/ cambiando el estabilizador del cluster metálico. Dentro de este tipo de sistemas, se destacan los sistemas donde el TiO₂ ha sido sensibilizado por clusters de 25 átomos de oro, estabilizados por glutatión (Au₂₅(GTH)₁₈) ^{15,17} o el anión 2-feniletanotiolato (Au₂₅(SR)₁₈). ¹⁶ Dado que el LUMO de dichos sistemas está por sobre la banda de conducción del TiO₂ nanoestructurado, es posible la inyección de electrones al TiO₂. Un esquema simple de este tipo de compósito se presenta en la Figura 5. Dichos sistemas

mostraron eficiencias de rendimiento cuántico de aproximadamente 2%, similares a los obtenidos por los sistemas TiO_2/CdSe .

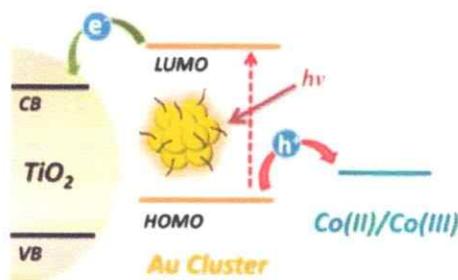


Figura 5. Esquema representativo del funcionamiento de una celda solar de semiconductor nanoestructurado sensibilizado por clusters metálicos de metales nobles.¹⁶

1.3.5- Morfología del semiconductor nanoestructurado como un factor que determina la eficiencia de una celda solar a base de dióxido de titanio.

Se han hecho varios intentos por tratar de mejorar la eficiencia de los prototipos de celdas solares a base de TiO_2 mencionados en las secciones anteriores. En el caso de las celdas solares sensibilizadas por tinturas inorgánicas, la mayoría de los estudios científicos se han centrado en la síntesis de nuevos complejos metálicos para ser utilizados como tinturas en TiO_2 nanoestructurado. Dentro de este tipo de tinturas se destacan los complejos heterolépticos derivados de la tintura N3 de Grätzel, donde se reemplaza un ligando bipyridínico por otros que tengan la capacidad de actuar como cromóforos, absorbiendo luz en un amplio rango del espectro de luz visible, y también como donadores de densidad electrónica al metal central del complejo²⁰⁻²⁶ para favorecer la inyección electrónica hacia la banda de conducción del TiO_2 . También se destacan complejos

ciclometalados de rutenio derivados de la tintura N3 de Grätzel. Berlinguette y colaboradores han logrado reemplazar los ligandos tiocianato de la tintura N3 por un ligando orgánico ciclometalado.²⁷⁻³⁰ Dicho ligante ciclometalado puede ser modificado químicamente, permitiendo modelar la brecha HOMO-LUMO de la tintura. Mas recientemente se han estudiado complejos de porfirinas de zinc funcionalizadas, permitiendo tener zonasceptoras y receptoras molecularmente dentro del mismo ligando tetracoordinante. Dentro de este nuevo tipo de tinturas, una de las más destacadas son las tinturas YD-2 y SM315,^{31,32} estudiadas por Grätzel y colaboradores, las cuales han alcanzado un rendimiento cuántico de 11% y 13% respectivamente. Además, ambas logran obtener valores IPCE cercanos al 80% de conversión en un amplio rango del espectro visible e infrarrojo cercano. Diversos grupos de investigación han logrado sintetizar derivados de estas tinturas, logrando resultados similares.³³⁻³⁶

Sin embargo, todos los complejos mencionados anteriormente no han podido superar el rendimiento cuántico obtenidos por las celdas solares a base de Silicio, prevaleciendo aún los fenómenos de recombinación electrónica que desfavorecen el rendimiento esperado para este tipo de sistemas.

Yanagida y colaboradores lograron demostrar a través de la medición del coeficiente de difusión electrónico (D) y la tasa de recombinación electrónica (τ) en sistemas TiO₂ nanoparticulado - tintura que la morfología del sistema es un factor importante en los fenómenos de recombinación electrónica.³⁷ Lograron demostrar que el tamaño de partícula del TiO₂ nanoparticulado es directamente proporcional al coeficiente

de difusión electrónica del material e inversamente proporcional a la tasa de recombinación electrónica. Esto se debería a que a medida que va disminuyendo el tamaño de partícula del semiconductor, si bien aumenta la superficie de contacto del semiconductor, el aumento de porosidad produce el aumento de la frontera de grano de este. Este aumento de frontera de grano entre las partículas de TiO_2 del sistema dificulta la conducción de electrones entre partículas de TiO_2 , afectando la difusión electrónica dentro del sistema, lo cual hace más factible que ocurra el proceso de recombinación electrónica, dificultando la generación de un estado de separación de carga efectiva.

En literatura se ha reportado que las características fotocatalíticas del TiO_2 nanoestructurado pueden ser modificadas de acuerdo con el ordenamiento y la morfología que presente el semiconductor. Los nanorrollos (nanoscrolls) de titanatos de sodio ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$), las nanobarras de titanato de hidrógeno ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), o los nanotubos de dióxido de titanio fase cristalina anatasa (TiO_2NTs), los cuales por su morfología son consideradas como estructuras unidireccionales (1D), han presentado mejoras en sus propiedades fotocatalíticas de acuerdo a los sistemas TiO_2NPs convencionales.⁹ Lo anterior se atribuye al hecho que las estructuras 1D se prolongan en una sola dirección, mientras que en sus otras direcciones mantiene sus dimensiones nanométricas, lo que trae como consecuencia que se mantengan las propiedades nanométricas independientemente del largo de las fibras formadas. Al crecer en una dirección preferente, se pierde en parte la frontera de grano que es característica del TiO_2 nanoestructurado, lo que facilita el transporte electrónico del semiconductor y la disminución de la recombinación electrónica dentro del mismo semiconductor.⁹ Ello se traduce en una mejora en las propiedades

fotocatalíticas del material, las que pueden resultar interesantes a la hora de aplicar dichos semiconductores en procesos fotocatalíticos y en la fabricación de diversos dispositivos.³⁸ La Figura 6 ilustra una representación esquemática del flujo electrónico en TiO₂NPs, TiO₂NTs y una estructura híbrida.

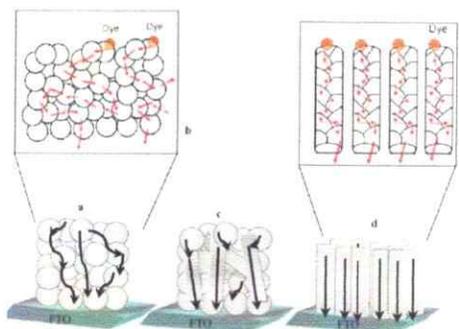


Figura 6. Flujo electrónico desde el semiconductor hacia el electrodo soporte en (a) TiO₂NPs, (c) TiO₂NTs, (b) estructura híbrida de ambas nanoestructuras.⁹

A pesar de mejorar la eficiencia del transporte electrónico, los sistemas unidimensionales ya conocidos poseen dificultades para ser fotosensibilizados. Esto se debe a que no existe una superficie de contacto óptima para que el fotosensibilizador pueda interactuar químicamente con el semiconductor.³⁹ Además, se ha reportado que, para fenómenos de transferencia electrónica en sistemas unidimensionales, si bien la eficiencia es mejor respecto aquella del TiO₂ nanoparticulado, sigue existiendo una tasa de recombinación electrónica considerable dentro del sistema.

1.4- Dióxido de titanio como fotocatalizador en reacciones que involucran procesos avanzados de oxidación (AOP).

Las reacciones químicas producidas a partir de procesos avanzados de oxidación (AOP), son aquellas reacciones en las cuales el sustrato es capaz de reaccionar con especies radicalarias a base de oxígeno como lo son los radicales OH^* y O^* .^{7,40,41} Estos radicales son producidos mediante la reacción de moléculas de O_2 o H_2O presentes en el medio de reacción con los electrones y los huecos generados por el TiO_2NPs en el proceso de fotoexcitación del material. Estos procesos avanzados de oxidación han sido utilizados para variadas aplicaciones, entre las cuales se encuentran la oxidación suave de alcoholes a aldehídos o cetonas,⁶ compuestos aromáticos,⁴² purificación de aguas residuales de desechos químicos de hospitales,⁴³ bacterias,⁴⁴ pesticidas,⁴⁵ y otros desechos de origen industrial.⁴⁶⁻⁵⁰ En la Figura 7 presenta un posible mecanismo de reacción para este tipo fenómenos descritos anteriormente.

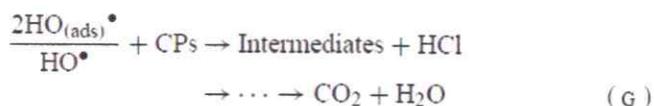
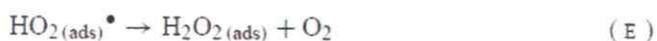
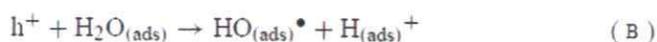


Figura 7. Mecanismo de reacción de los procesos avanzados de oxidación usando H_2O y O_2 como precursores de radicales para reaccionar con un sustrato CPs.⁴⁶

El mecanismo anteriormente presentado se divide en siete etapas. La etapa A muestra la formación de los pares electrón-hueco en el semiconductor por incidencia de luz, que en estos casos, es una luz ultravioleta de una longitud de onda aproximada de 300-400 nm⁵¹ o por medio del uso de una lámpara solar. En la etapa B se describe la reacción de oxidación de la molécula de H₂O a OH* por medio de acción de los huecos generados en el proceso de fotoexcitación. Simultáneamente, ocurre la etapa C, la cual describe la reacción de los electrones generados en el proceso de fotoexcitación con moléculas O₂ para generar el radical superóxido (O₂*⁻). La etapa D describe la protonación del radical O₂*⁻, mientras que la etapa E muestra la dismutación de la nueva especie formada en la etapa D a H₂O₂ y O₂. La etapa F describe la disociación homolítica del H₂O₂ para formar radicales OH*, los cuales están distribuidos entre los radicales hidroxilo que se encuentran libres en la solución y aquellos que se encuentran adsorbidos en la superficie del TiO₂. Finalmente, en la etapa G, tanto los radicales OH* que se encuentran adsorbidos a la superficie del TiO₂ como aquellos que se encuentran libres en la solución acuosa, interaccionan con el sustrato CPs para dar paso a la mineralización de sustrato a CO₂ y H₂O, eliminando este de la solución acuosa.

1.4.1- Dióxido de titanio como agente fotocatalizador para remediación de aguas residuales.

Gran parte de los estudios, basados en el TiO₂ como fuente de origen de los radicales libres protagonistas de los procesos avanzados de oxidación, están basados en el

estudio de remediación de aguas residuales, es decir, en dichos estudios se busca la eliminación de algún agente contaminante presente en el agua. Uno de los agentes contaminantes más estudiados para estos propósitos es el azul de metileno (MB),⁵¹⁻⁵³ el cual es utilizado como agente desinfectante y ampliamente usado en tinción en la industria textil.

La medición de la eficiencia de degradación del MB en un sistema fotocatalítico a base de TiO_2 , se mide mediante un estudio cinético de acuerdo con la cantidad de azul de metileno que ha sido mineralizado en intervalos de tiempo determinados.

Las reacciones químicas para llevar a cabo el proceso de degradación siguen un modelo cinético de pseudo primer orden. Por lo tanto, es posible obtener información acerca de ciertos procesos químicos que ocurren en el sistema. En la Figura 8 se evidencia algunos resultados obtenidos al realizar el experimento de degradación de azul de metileno, usando TiO_2 nanoparticulado (TiO_2NPs) como fotocatalizador, a dos diferentes longitudes de onda de la radiación incidente.

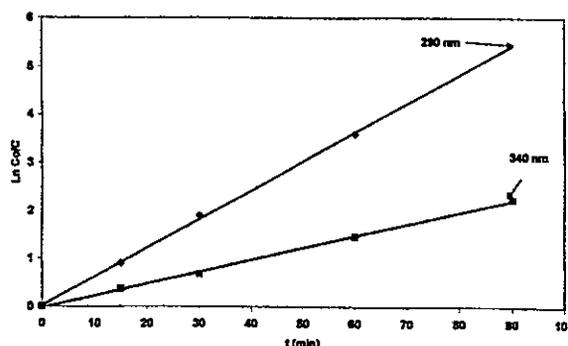


Figura 8. Estudio cinético de degradación de MB por presencia de TiO_2NPs en el sistema a una longitud de onda de excitación de 290 nm y 340 nm.⁵²

A pesar de demostrarse de que existe degradación del azul de metileno al utilizar TiO_2NPs como material fotocatalizador, el fenómeno de recombinación electrónica sigue siendo un impedimento que dificulta la generación de los estados de separación de carga dentro del semiconductor. Por lo tanto, disminuyendo la recombinación electrónica del TiO_2 nanoestructurado se logra una mejora en proceso de degradación de MB y de otros agentes contaminantes.

1.4.2- Morfología del semiconductor nanoestructurado como un factor que determina la eficiencia de una reacción de remediación de aguas residuales.

Se han realizado diversos estudios respecto al efecto que posee la morfología del semiconductor en la eficiencia de degradación de agentes contaminantes en aguas residuales. Al igual que el caso de los sistemas estudiados en celdas solares sensibilizadas, la mayor parte de estos estudios, están centrados en el uso de nanoestructuras unidimensionales de TiO_2 .^{50,54-56} Los resultados de degradación de agentes contaminantes de aguas residuales a base de TiO_2 1D de uno de estos experimentos son mostrados en la Figura 9.

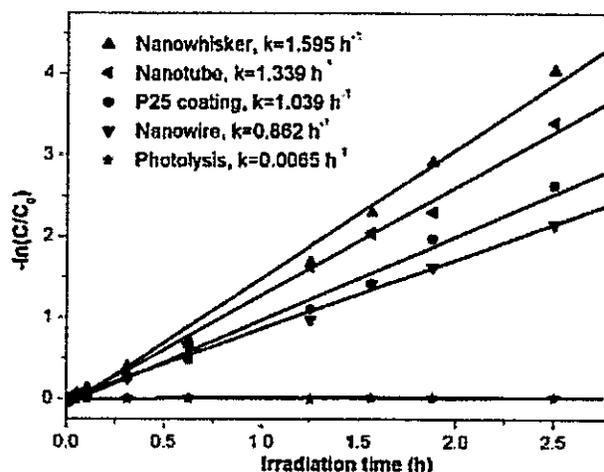


Figura 9. Estudio cinético de degradación de MB por presencia de TiO₂ en diferentes nanoestructuras del tipo 1D.⁵⁶

A través de la Figura 9 se evidencia el aumento en el rendimiento de degradación de la mayoría de los sistemas usando TiO₂ 1D estudiados. Esto se explica al igual que los casos relacionados a celdas solares usando TiO₂ 1D, al reducir la frontera de grano de los sistemas, debido al aumento en tamaño de una de las dimensiones del material, mejora el transporte electrónico dentro del semiconductor, generando estados de separación de carga más eficientes.

A pesar de que los compósitos 1D han dado mejores resultados que aquellos compósitos a base de TiO₂NPs convencional, se sigue buscando nuevas alternativas que ayuden a mejorar aún más el rendimiento de purificación de aguas residuales. En literatura reciente se ha reportado la síntesis de nuevas nanoestructuras en base a TiO₂ nanoestructurado. Una de las que más ha llamado la atención, es la de las denominadas nanolaminas de anatasa (2D), las cuales son estructuras de anatasa orientadas preferentemente en el plano (001) de ésta.^{57,58} Dado que dicho plano cristalino no es el

más estable termodinámicamente, lo hace más reactivo, aumentando las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 . Sin embargo, la dimensión más pequeña de dichas nanoestructuras es de 100 nm aproximadamente, por lo que no se aprovecha a cabalidad al semiconductor. Dentro de este marco, para aprovechar de mejor manera las propiedades nanométricas del TiO_2 es importante reducir el grosor de ese tipo de láminas.

1.5- Semiconductores laminares híbridos orgánico-inorgánicos a base de TiO_2

Sistemas laminares de bajo espesor han sido logrados mediante la síntesis de nanocompositos híbridos orgánicos – inorgánicos de naturaleza laminar. Estos sistemas están constituidos por moléculas orgánicas anfífilas de largo de cadena variable (surfactantes), interaccionando con una matriz de semiconductor.^{59,60} Tales moléculas orgánicas anfífilas, se ordenan previamente formando agregados supramoleculares en forma de lámina, producto de las fuerzas de interacción de dispersión tipo London que hacen que una molécula de surfactante interactúe con sus vecinas. Estas moléculas de surfactante, con ordenamientos en fase laminar, intervienen en el proceso de síntesis Sol – Gel de calcogenuros de metales de transición con hábitos de cristalización tridimensionales, lo que trae como resultado la formación de compuestos de intercalación. Estos compuestos de intercalación están compuestos por monocapas de material orgánico y del semiconductor se encuentran ordenadas alternadamente, donde las propiedades electrónicas y ópticas de las monocapas de semiconductor, de sólo algunos átomos de espesor, se espera estén alteradas respecto a aquella del material en volumen (bulk).

En el laboratorio de Síntesis Inorgánica y Electroquímica (Dep. de Química, Facultad de ciencias, U. de Chile), Lozano ha logrado sintetizar una serie de semiconductores laminares híbridos orgánico – inorgánicos, derivados de calcogenuros de metales de transición; entre ellos, el V_2O_5 ,⁵⁹ ZnO ,^{59,61,62} y TiO_2 .^{60,63} Para este último, se han sintetizado series de nanocompuestos híbridos, variando el largo de cadena del surfactante y el grupo funcional del mismo; entre ellos, alcoholes, ácidos carboxílicos, aminas y tioles.

A cada uno de los compósitos orgánico – inorgánico de TiO_2 estudiados en literatura,⁶³ se realizaron estudios de difracción de rayos X y estudios de espectroscopía UV – Visible de reflectancia difusa. Los estudios de difracción de rayos X indican que en todas las muestras se observa al menos un pico de difracción a ángulos 2θ menores a 10° que se puede asignar a la difracción en los planos (001) formado cada uno por una cada capa de semiconductor y compuesto orgánico. Aunque lo anterior claramente indica la presencia de un producto laminar, la resolución del difractograma de los compósitos que se constituyeron por los surfactantes: Ácido Palmítico (PAc), Hexadecilamina (HDA) y Lecitina de Soya (Lec) fue aún más clara. Los compósitos constituidos por surfactantes con un mayor largo de cadena poseen una estructura laminar más cristalina y, por consiguiente, más coherente.⁶³ La distancia interplanar obtenida para los tres sistemas es de 40,5 (Å), 37,8 (Å) y 33,2 (Å) respectivamente. Dada la magnitud obtenida de las distancias interlaminares, se puede afirmar que las propiedades ópticas y eléctricas presentadas por los compósitos fabricados deberían ser cercanos a los correspondientes al de una sola de las láminas. (single-sheet). Se espera que cuando la distancia interlaminar

es muy grande, prácticamente no existe interacción entre las capas de semiconductor adyacentes.

A través de la caracterización de estos compósitos mediante espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa, se observa que los compósitos formados por TiO_2 y HDA (TiHDA); y TiO_2 y PAc (TiPAc) presentaron corrimientos hipsocrómicos de sus *band-gap* respecto al TiO_2 macrocristalino (*bulk*), lo que concuerda con lo esperado para sistemas con confinamiento cuántico de este tipo.

En la Figura 10 se muestra el difractograma de los compósitos laminares sintetizados; la Tabla 1 muestra los valores de band-gap UV-Vis de reflectancia difusa.

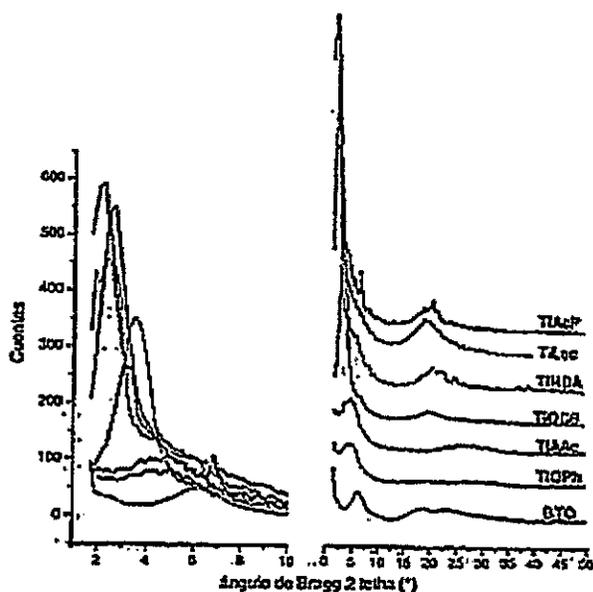


Figura 10. Difractograma, patrón de difracción de rayos x de los compósitos reportados en literatura.⁶³

Tabla 1. Valores de brecha energética *band-gap* de distintos compósitos fabricados a través de TiO₂.⁶³

Compósito	Energía de Brecha Fotónica (eV)
TiPAc	3,50
TiHDA	3,70
Anatasa	3,20
Rutilo	3,06

Recientemente se ha reportado nueva evidencia sobre este tipo de sistemas usando ácido esteárico (LH) como surfactante.⁶⁰ En dicho estudio se obtienen compósitos con una mayor cristalinidad haciendo variaciones en la metodología de síntesis de estos compuestos respecto a lo reportado por Lozano en su tesis doctoral. Además, se ha reportado estudios de purificación de MB en aguas residuales, utilizando un compósito a base de TiO₂ y ácido esteárico (LH) como surfactante. En la Figura 11 se presentan los resultados para el experimento mencionado anteriormente.

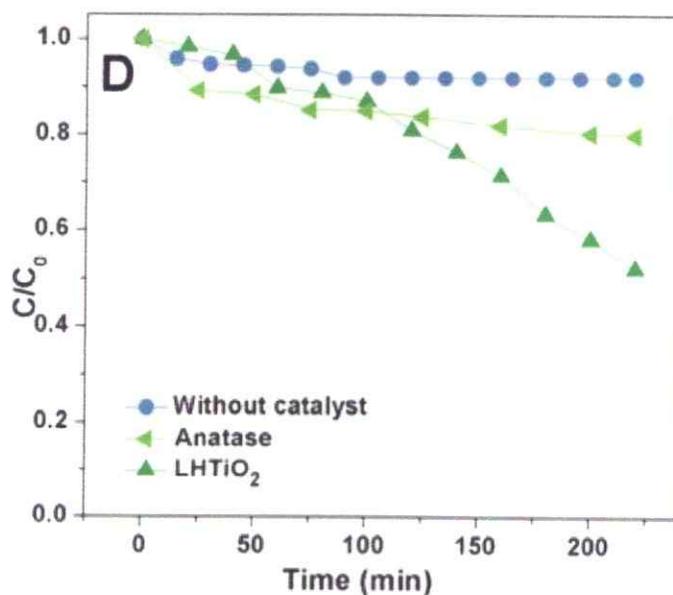


Figura 11. Estudio cinético de degradación de MB por acción de TiO₂ convencional (anatase) y un compósito híbrido a base de TiO₂ y ácido esteárico (LHTiO₂).⁶⁰

Los resultados obtenidos para el compuesto muestran una mejora en la eficiencia de degradación de MB respecto a TiO_2NPs convencional a lo largo del tiempo de exposición. Mediante la observación de la Tabla 1 se puede desprender que las características de estos compósitos no solo dependen de la forma que se le quiera dar a estos compósitos, sino también, esta depende del grupo funcional que posea. Esto hace a este tipo de compósitos interesantes para estudio de sus propiedades.

1.6- Sistemas en los cuales se incorporan nanopartículas metálicas a los compósitos.

Otra metodología para logra mejorar los procesos fotocatalíticos que involucran al TiO_2 nanoestructurado como semiconductor, es la adición al sistema de nanopartículas de metales nobles. Metales como el oro y la plata, al disminuir su tamaño a escala nanométrica, presentan propiedades ópticas y eléctricas inusuales, como por ejemplo el efecto de resonancia de plasmón superficial (SPR), las cuales son producidas por un efecto de confinamiento cuántico dentro de la nanopartícula metálica.² Una de las propiedades más interesantes que presentan este tipo de nanopartículas metálicas, es la capacidad de comportarse como aceptores electrónicos, captando electrones externos a este. Una fuente de electrones externos a las nanopartículas metálicas son los electrones fotoexcitados provenientes de un semiconductor nanoestructurado, donde los huecos formados por la disociación del excitón, migran a la superficie del semiconductor, generando un estado de separación de carga asistida.⁶⁴ Dichos electrones aceptados por el metal, pueden ser

almacenados por las nanopartículas metálicas, actuando estas últimas como un reservorio de electrones.² Este tipo de sistemas ha sido probado en procesos de fotocatalíticos como por ejemplo en remediación de aguas residuales, obteniéndose resultados óptimos.^{38,43,64-73} En la Figura 12 se presenta un modelo explicativo de cómo funcionan este tipo de sistemas en un sistema donde el TiO_2 es sensibilizado por puntos cuánticos, mientras que la Figura 13 muestra los resultados obtenidos en la degradación de azul de metileno de aguas residuales, usando un sistema constituido por TiO_2 NPs en interacción con nanopartículas metálicas de metales nobles de unos 5 nm de tamaño promedio.

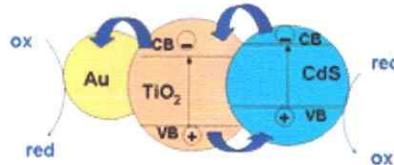


Figura 12. Flujo electrónico desde un semiconductor fotosensibilizador hacia TiO_2 nanoestructurado, donde dicho electrón es reinyectado hacia una nanopartícula de metal noble.²

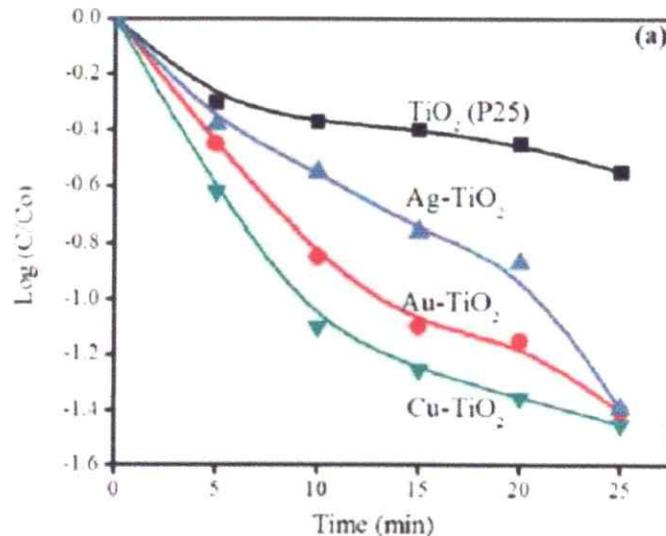


Figura 13. Estudio cinético de degradación de MB por acción de TiO_2 convencional (TiO_2 P25) y cuando esta forma compósitos con Oro (Au), Plata (Ag) y Cobre (Cu).

La Figura 13 muestra un aumento en la actividad fotocatalítica del semiconductor cuando este está en contacto con nanopartículas de metal. Esto es ocasionado por la capacidad de las nanopartículas de metales nobles de ser buenos aceptores electrónicos, lo que produce una disociación efectiva del excitón, disminuyendo la recombinación electrónica de los sistemas estudiados.

Como se mencionó en párrafos anteriores, las nanoestructuras derivadas de metales nobles poseen propiedades electrónicas y ópticas inusuales debidas al efecto de confinamiento cuántico como por ejemplo el fenómeno de resonancia de plasmón superficial (SPR). Esta se produce por una oscilación de los electrones más externos al sistema por la incidencia de la componente campo eléctrico de la radiación electromagnética incidente (luz solar). Este fenómeno puede ser aprovechado por técnicas que utilizan radiación electromagnética para la obtención de resultados. Este es el caso de la técnica denominada Espectroscopía RAMAN amplificada por superficie (SERS), la cual a través de nanopartículas metálicas de metales nobles, busca la obtención de espectros RAMAN donde el sustrato a analizar está en pequeña cantidad.⁷⁴

Estas propiedades ópticas y electrónicas presentes en este tipo de nanopartículas son dependientes del tamaño y la morfología que presenten estas nanoestructuras. La síntesis de nanopartículas metálicas con tamaños cada vez más pequeños resulta un constante objetivo para la comunidad científica. Esto es debido a que a medida que se disminuye el tamaño de la nanopartícula, se aumenta la superficie de contacto del sistema, favoreciendo reacciones químicas que se puedan dar en la superficie de estas estructuras.

1.7- Clusters metálicos del tipo $[M_x(SR)_y]^*$ (M = Au, Ag).

En las últimas dos décadas se han sintetizado nuevos materiales nanoestructurados a base de un centro metálico constituido por átomos de metales nobles como oro (Au) y plata (Ag) rodeados por agentes estabilizantes. Este tipo de clusters moleculares poseen la fórmula general $[M_x(SR)_y]^*$, donde M es un metal, el cual puede ser Au o Ag, SR es un estabilizante del tipo tiolato y * es la carga que posee este cluster metálico, la cual puede ser positiva (catión), negativa (anión) o neutra. Uno de los cluster metálicos que más ha sido estudiado es el cluster de tipo $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$, lo cual es debido a su predominancia como producto al momento de realizar la síntesis de estos compuestos. Este tipo de cluster metálico ha tomado relevancia en el último tiempo debido a sus inusuales propiedades ópticas y electrónicas,⁷⁵ como por ejemplo fenómenos de fluorescencia, lo cual no es evidenciado en sistemas de metales nobles en estado macrocristalino o en nanoestructuras convencionales.⁷⁶ Estas propiedades han despertado el interés de la comunidad científica, donde estos compuestos han sido estudiados para la utilización de estos en campos como el diseño de biosensores,^{77,78} el desarrollo de dispositivos para obtención de bioimágenes,⁷⁹ catálisis,⁸⁰⁻⁸² fotocatalisis,^{16,17,83,84} óptica no lineal,^{85,86} entre otros.

Estos fenómenos de fluorescencia presentes en este tipo de compuestos han sido atribuidos al tamaño del centro metálico que estos poseen^{75,85,87-89} y a la vez al tipo de estabilizante empleado para estabilizar al centro metálico.^{90,91} Esto otorga a estos compuestos propiedades interesantes, ya que las propiedades ópticas y electrónicas pueden ser manejadas, dándole una mayor versatilidad de uso a este tipo de compuestos.

En el caso de los cluster metálicos de tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$, se ha determinado experimentalmente, que estos se constituyen por seis unidades del tipo SR-Au-SR-Au-SR, donde cada uno de los átomos de oro posee un estado de oxidación (EDO) cuyo valor es +1, mientras que los grupos tiolato (SR) poseen una carga neta cuyo valor es -1.⁷⁵ Los 13 átomos de oro restantes pertenecientes al centro metálico, al menos cinco de ellos poseen un EDO de valor +1. Por lo tanto, solo ocho de los átomos que constituyen el centro metálico poseen un EDO de valor cero. Esto lleva al supuesto que los sistemas que poseen una fórmula del tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ es un equivalente a una nanopartícula de metal noble que posee siete átomos de dimensión. Por lo tanto, a través de este tipo de síntesis, es posible obtener nanopartículas metálicas de tamaños más pequeños que una nanopartícula de metal noble convencional, lo que podría ser aprovechado para intensificar los beneficios que poseen las nanopartículas de metales nobles.

1.8- Evidencia teórica relevante de modelos que describen propiedades de TiO_2 como semiconductor y fotocatalizador.

Para poder respaldar los hallazgos realizados a nivel experimental y a la vez complementar la información obtenida, es posible recurrir a la Química Teórica, basada en la mecánica cuántica y dinámica molecular puede reproducir propiedades físicas y químicas de los sistemas a estudiar.⁹² Para resolver la ecuación de Schrödinger y Kohn-Sham (mecánica cuántica) o las ecuaciones de Newton (dinámica molecular) de un sistema molecular complejo, es necesaria la inclusión de la química computacional,

Uno de los métodos que más se destacan dentro de las metodologías de cálculo teórico son los llamados métodos *ab initio* (método de primeros principios), como son el método de Hartree – Fock, y los métodos Post - Hartree – Fock. De estos últimos podemos mencionar los métodos perturbativos, interacción de configuración (CI) y *coupled cluster*.⁹² Estos métodos intentan recuperar la componente correspondiente a los fenómenos de correlación electrónica no incluidos a nivel de Hartree – Fock. Si bien los resultados obtenidos por métodos post - Hartree – Fock son más precisos, dicha metodología no es viable para la representación de propiedades de sistemas moleculares complejos que abarquen una cantidad considerable de átomos. Por ejemplo, macromoléculas y sólidos extendidos poseen ciertas dificultades para representar propiedades mediante el uso del método de Hartree-Fock y métodos post-Hartree Fock. Esto es debido a la cantidad de electrones que posee el sistema lo que implica construir funciones de onda más complejas. Esto se traduce en un incremento sustancial del costo computacional que requiere el cálculo.

La dificultad presentada para cálculos de índole más compleja puede ser subsanada recurriendo a la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT),⁹³ la cual ha presentado buenos resultados para representar propiedades de sistemas moleculares⁹⁴ y de sólidos extendidos⁹⁵ a costos computacionales más bajos. Además, la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT) ha podido describir propiedades ópticas de este tipo de compuestos con cierto grado adecuado de precisión en compuestos a base de TiO_2 .⁹⁶

En la actualidad existen diversos estudios teóricos donde se utilizan modelos que involucran el uso de modelos representativos, estudiados a través de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para abordar las propiedades ópticas y electrónicas que presenta el TiO_2 en diferentes sistemas. Los sistemas más estudiados teóricamente a base de TiO_2 son los sistemas DSSCs. Uno de los estudios más destacados es el llevado a cabo por De Angelis y colaboradores.⁹⁷⁻¹⁰² Ellos han desarrollado una serie de estudios que buscan dilucidar lo que sucede con las propiedades electrónicas del TiO_2 a medida que va interaccionando con diferentes tinturas en base a complejos de rutenio dentro de las que encontramos a las tinturas N3,⁹⁷ N719,⁹⁷ tinturas heterolépticas derivadas de N3⁹⁹ y tinturas orgánicas.^{100,101} Para realizar todos los estudios mencionados anteriormente se utilizaron clusters moleculares que van desde las 28 unidades de TiO_2 en adelante como una representación del semiconductor y sus propiedades. Dichos modelos fueron validados a través de la obtención de las propiedades ópticas y electrónicas del semiconductor como son el *band-gap* y los potenciales de oxidación presentados por el borde superior de la banda de valencia, el borde inferior de la banda de conducción, como también los obtenidos por las tinturas a estudiar los cuales se correlacionan de buena manera con los resultados experimentales con un alto nivel de precisión.

En todos los casos mencionados anteriormente, al tratarse de tinturas que estaban compuestas por uno o más ligandos que poseen en su estructura un grupo ácido carboxílico o un carboxilato, al interaccionar estas con el semiconductor, se observó una desestabilización del borde inferior de la banda de conducción del TiO_2 . Esta desestabilización del borde inferior de la banda de conducción es producto del aumento

local de densidad electrónica alrededor de los átomos de titanio presentes en los cluster, donde dicho grado de desestabilización puede ser atenuado mediante la transferencia de iones hidrógeno a la superficie del semiconductor.¹⁰⁰ Por otra parte, las tinturas al donar densidad de carga al semiconductor sufren la estabilización de sus orbitales LUMO, disminuyendo estos en energía, por lo tanto, dichas interacciones pueden favorecer o desfavorecer la inyección electrónica desde el tinte hacia el semiconductor.

Los estudios realizados por De Angelis y colaboradores, entregan tendencias interesantes respecto al comportamiento del TiO_2 cuando este está interaccionando con alguna especie en la superficie. Sin embargo, la utilización de clusters de gran tamaño como en los casos presentados en los párrafos anteriores, implica la utilización de una gran cantidad de recursos computacionales. Bajo esta premisa de abaratar costos computacionales en la representación de ciertas propiedades del TiO_2 , Persson y colaboradores, realizaron estudios respecto al tamaño y las condiciones que debe poseer un sistema para representar de mejor forma las propiedades que presentan los compuestos nanoestructurados de TiO_2 .¹⁰³ Ellos postulan que el modelo representativo debe poseer una estequiometría equilibrada, en la cual exista una distribución de carga equilibrada entre cada uno de los constituyentes del sistema y además todos los constituyentes deben tener un índice de coordinación lo más cercano al que los átomos puedan resistir en el sistema. Esto quiere decir que cada átomo debe estar lo más cerca del estado de oxidación formal que posee cada átomo en el sistema real.¹⁰³ Bajo esta premisa, ellos encontraron que para que estas estequiometrías puedan ser representativas, estas deben agrupar en una serie de números mágicos que corresponden a cierta cantidad de unidades de TiO_2 dentro

del sistema. Además, lograron identificar que la estequiometría mínima que debe poseer un cluster para ser considerado válido en representar las propiedades del TiO₂ nanoestructurado, consta de dieciséis unidades de TiO₂. Este cluster mínimo presentó propiedades similares a las presentadas por modelos teóricos estudiados mediante aproximaciones de contorno periódico y clusters de gran tamaño molecular.¹⁰⁴⁻¹⁰⁷ Por lo tanto, un cluster molecular que posea dieciséis unidades de TiO₂ es un buen candidato para poder modelar propiedades relacionadas a compósitos a base de TiO₂.

1.9- Evidencia teórica relevante de modelos que describen propiedades de clusters del tipo [M₂₅(SR)₁₈]⁻ (M = Au, Ag)

Para este tipo de clusters, la mayor parte de los estudios teóricos se han focalizado en el estudio de las propiedades ópticas y geométricas de estos sistemas. Estos estudios han sido llevados a cabo a través del uso de la DFT y TDDFT, utilizando funcionales del tipo LDA como también GGA.^{87-89,108} Estos estudios teóricos han tenido una buena correlación con resultados obtenidos a nivel experimental. Sin embargo, en el caso de los clusters del tipo [Au_x(SR)_y]^{*}, al utilizar funcionales tipo LDA y GGA se obtiene una baja estimación de las longitudes de enlace entre las interacciones aurofílicas (Au-Au) presentes en el sistema. Esto es atribuido a la falta de la componente de intercambio tipo Hartree-Fock presente en la expresión de los funcionales utilizados.^{75,88} Una forma de evitar este fenómeno es a través de la utilización de funcionales híbridos como es el caso del funcional B3LYP. Sin embargo, el costo computacional de utilizar una funcional

híbrida se encarece respecto al uso de funcionales tipo LDA o GGA. Este aumento de costo computacional aumenta más al utilizar la metodología TDDFT. Por lo tanto, es necesario investigar más a fondo metodologías que permitan obtener información sobre las propiedades ópticas de estos compuestos, sin perder la exactitud que posee el uso de funcionales híbridos.

1.10- Propuesta de Investigación

A partir de la información que se puede obtener a partir de modelos teóricos simples, surge la necesidad de utilizar las herramientas que brinda la química teórica y la química computacional, para poder dilucidar y dar explicación a algunas propiedades que puedan presentar nuevos tipos de nanoestructuras a base de TiO_2 como por ejemplo los compósitos híbridos orgánico – inorgánico. Estos sistemas pueden ser utilizados como potenciales agentes fotocatalizadores. Es por ello que esta tesis ha contemplado un estudio teórico de las propiedades ópticas, electrónicas y fotocatalíticas de este tipo de compuestos orgánico – inorgánico en base a ácidos carboxílicos y aminas de largo de cadena variable.

Dicho estudio se ha centrado en primer lugar en las propiedades electrónicas de estos sistemas. Se ha estudiado el efecto de la interacción del grupo funcional proveniente de los surfactantes sobre la matriz inorgánica compuesta por TiO_2 y además cómo afectan estos grupos funcionales a sus propiedades electrónicas y ópticas en los compósitos híbridos.

Como segunda parte de esta tesis se realizó un estudio predictivo en base a un modelo de interacción entre una de las capas del material con sistemas metálicos en base a clusters metálicos de Oro y Plata del tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$. Se evaluó este tipo de cluster metálico como aceptor electrónico para la generación de estados de separación de carga más eficientes respecto a las nanopartículas de metales nobles convencionales, evaluando la posible actividad fotocatalítica de este tipo de compósitos.

Para lograr lo anteriormente descrito fue necesario recurrir a cálculos a nivel de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) debido a los buenos resultados obtenidos para representar propiedades de sistemas moleculares y de sólidos,^{94,95} y a la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT) para obtener una mejor descripción de las propiedades ópticas de los sistemas de estudio.

1.11- Hipótesis de trabajo

El cambio de entorno químico alrededor de los átomos de titanio, variando la densidad electrónica del sistema, modifica las propiedades eléctricas y ópticas del TiO_2 afectando las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 .

Se acentúan las propiedades fotocatalíticas de los compósitos laminares al agregar clusters moleculares del tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$, los cuales actuarán como nanopartículas metálicas de diámetro pequeño.

1.12- Objetivo General

Contribuir al conocimiento de la naturaleza y comportamiento como fotocatalizadores de los compuestos híbridos orgánico – inorgánico a base de TiO_2 , determinando las propiedades ópticas y electrónicas de los mismos a través de un marco teórico basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT), evaluando la influencia de los grupos funcionales, el largo de cadena de los diferentes surfactantes, y la presencia de clusters moleculares de metales nobles sobre las propiedades electrónicas, ópticas y fotocatalíticas presentadas por los compósitos a base de TiO_2 en estudio.

1.13- Objetivos específicos

1° Caracterizar los distintos tipos de interacciones presentes entre las moléculas de surfactantes y TiO_2 mediante un modelo representativo de una monocapa de semiconductor híbrido orgánico-inorgánico.

2° Caracterizar y evaluar estructuralmente los modelos que representan a los compósitos híbridos a base de TiO_2 .

3° Analizar la influencia del grupo funcional sobre las propiedades electrónicas del semiconductor en estudio.

4° Analizar la influencia del largo de cadena sobre la naturaleza laminar del compuesto y en el cambio de las propiedades ópticas de éste.

5° Evaluar y caracterizar las propiedades luminiscentes de los sistemas a base de TiO_2 y $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$.

6° Evaluar el efecto de la presencia de clusters moleculares de metales nobles cuando estos se encuentran en contacto con los compósitos híbridos estudiados.

Modelos y metodología

2.1- Construcción de los modelos representativos estudiados a base de TiO₂.

2.1.1- Sistemas moleculares del tipo TiO₂-Surfactante.

Los modelos propuestos se originan desde la estructura cristalográfica de TiO₂ en fase cristalina anatasa, obtenida a partir de la base de datos *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).¹⁰⁹ Para los modelos en esta tesis, se utilizó la fase cristalina anatasa, dado que, para la preparación de los nanocompósitos híbridos laminares de TiO₂ se utilizó una variante al método sol-gel. Es posible obtener nanopartículas de TiO₂ orientadas en fase cristalina anatasa cuando se utilizan compuestos orgánicos, estos actúan como estabilizantes y, a la vez, como agentes capaces de regular el tamaño de partícula del semiconductor dentro de una síntesis a través del método sol-gel.¹¹⁰ Por otra parte, para constituir la matriz inorgánica del nanocompósito, se utilizaron las orientaciones (101) y (100) de la fase cristalina anatasa. La primera se utilizó por ser la orientación más estable termodinámicamente,¹¹¹ mientras que la otra se utilizó debido a que, como se ha reportado en literatura,^{112,113} la presencia de compuestos que pueden actuar como bases de Lewis, induciría un reordenamiento estructural, dejando el plano (100) como plano preferente. Los modelos de anatasa utilizados poseen una fórmula molecular H₄Ti₁₆O₃₄, la cual constituye una base de dieciséis unidades de TiO₂, siendo la cantidad de unidades de TiO₂ mínima para poder representar la mayor parte de propiedades ópticas y electrónicas del

semiconductor nanoestructurado.¹⁰³ Los cluster moleculares representativos de los ordenamientos (100) y (101) de la fase cristalina anatasa se presentan en la Figura 14.

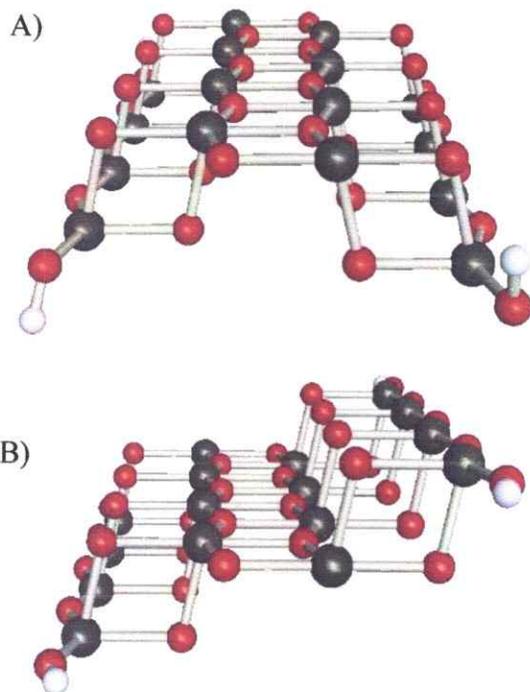


Figura 14. Clusters representativos de dióxido de titanio (TiO_2) de formula $\text{H}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{34}$. A) muestra al cluster de TiO_2 con un ordenamiento en el plano (100) de la fase cristalina anatasa. B) el cluster se encuentra presentando un ordenamiento en el plano (101) de la fase cristalina anatasa.

En esta tesis, se simularon los nanocompuestos híbridos que presentaron una mayor cristalinidad al momento de ser preparados. Estos fueron aquellos sintetizados con los surfactantes ácido palmítico (PAC) y hexadecilamina (HDA) propuestos por Lozano en su tesis doctoral,⁶³ y el compuesto sintetizado a partir del surfactante ácido esteárico (LH) propuesto por Benavente y colaboradores.⁶⁰ Los modelos esquemáticos de estos surfactantes son presentados en la Figura 15.

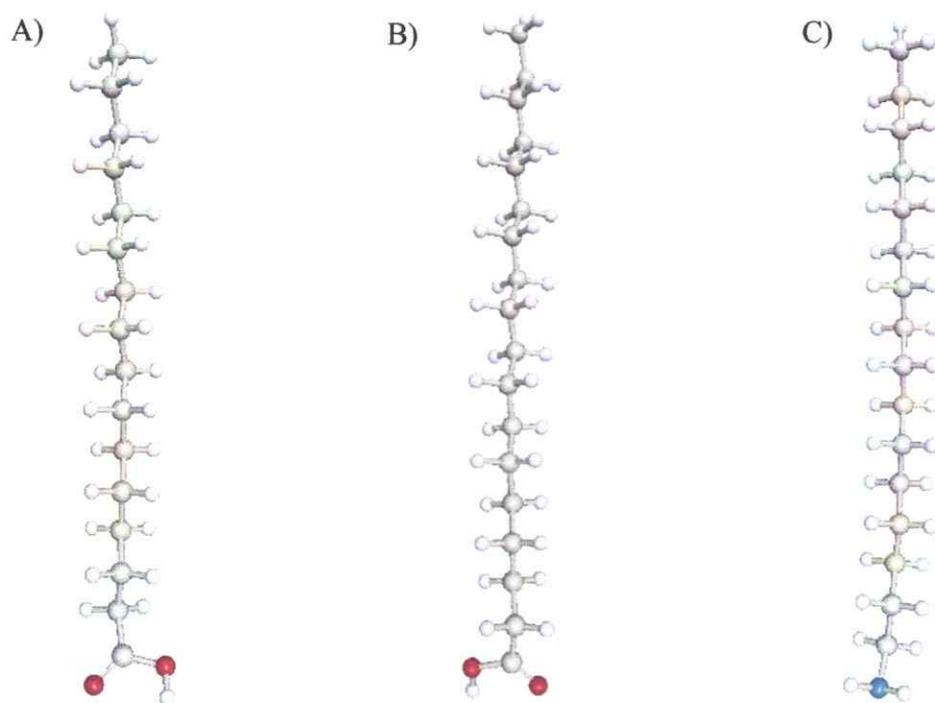


Figura 15. Modelos representativos de los surfactantes utilizados para la construcción de los modelos a estudiar. A) muestra al surfactante ácido palmítico (PAC), B) muestra al surfactante ácido esteárico (LH) y C) muestra al surfactante hexadecilamina (HDA).

En primera instancia, se construyeron modelos para evaluar las contribuciones energéticas que aportan a un sistema dos surfactantes con diferente grupo funcional e igual cantidad de átomos de carbonos presentes en la estructura principal. Para ello, se utilizaron los surfactantes PAC y HDA en modelos que implican la utilización de una y dos moléculas de cada surfactante interaccionando con un cluster que representa al semiconductor inorgánico. Esto con el fin de caracterizar el tipo de interacción que existe entre el semiconductor y los surfactantes en una misma monocapa del nanocompuesto. Estos modelos esquemáticos se representan en las Figuras 16 y 17.

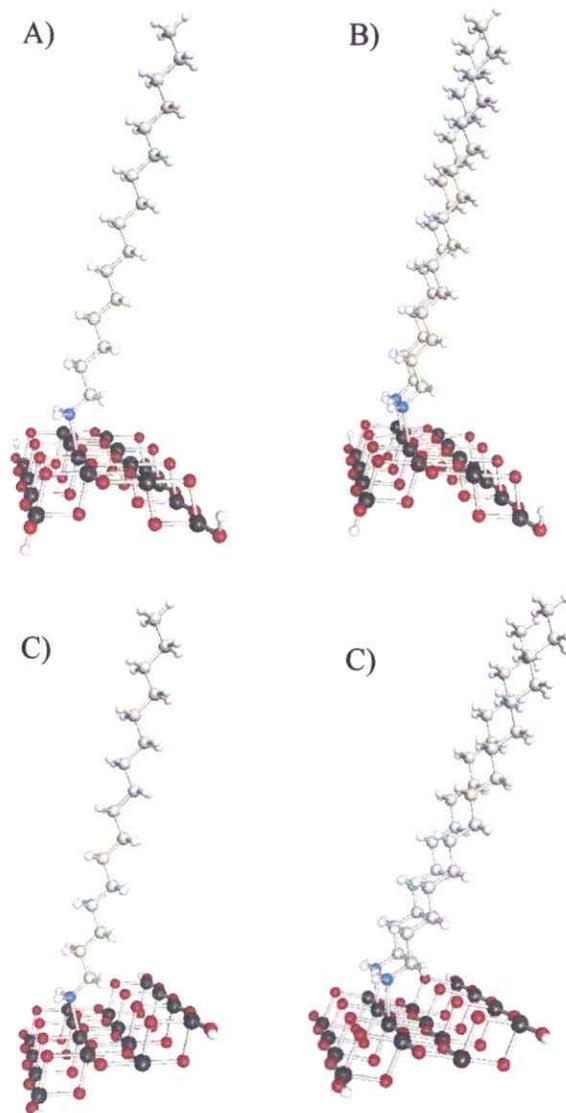


Figura 16. Modelos moleculares inicial que representan la interacción de una o dos moléculas del surfactante HDA con una superficie de anatasa orientada en el plano (100) (A y B) y (101) (C y D). A) y C) consideran a una molécula de surfactante interaccionando con el semiconductor, mientras que B) y D) consideran a dos moléculas de surfactante interaccionando con el semiconductor. A los modelos que involucran a la orientación (100) de la fase cristalina anatasa, se les simbolizará como $Ti^{(a)}[HDA]n$ ($n = 1, 2$), mientras que a los modelos que involucren a la orientación (101) se les simbolizará como $Ti^{(b)}[HDA]n$.

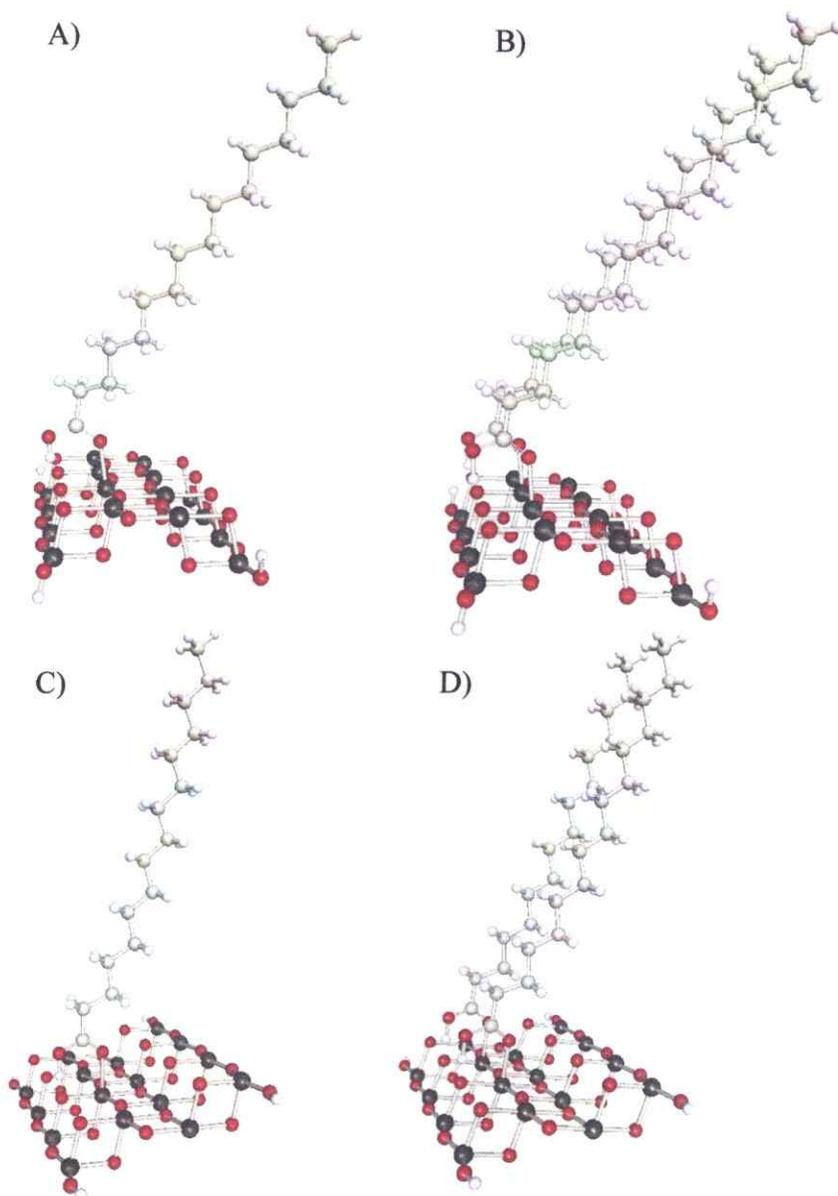


Figura 17. Modelos moleculares iniciales que representan la interacción de una o dos moléculas del surfactante PAc con una superficie de anatasa orientada en el plano (100) (A y B) y (101) (C y D). Las figuras A) y C) consideran una molécula de surfactante interaccionando con el semiconductor, mientras que b) y d) consideran dos moléculas de surfactante interaccionando con el semiconductor. A los modelos que involucran a la orientación (100) de la fase cristalina anatasa, se les simbolizará como $Ti^{(a)}[PAc]n$ ($n = 1, 2$), mientras que a los modelos que involucran a la orientación (101) se les simbolizará como $Ti^{(b)}[PAc]n$.

Para evaluar la influencia de la distancia interlaminar en las propiedades ópticas y electrónicas de los sistemas se construyeron modelos que consideran dos monocapas

cluster-surfactantes interaccionando entre sí, formando una bicapa semiconductor-Surfactante-Surfactante-Semiconductor. Para evaluar el efecto de como interaccionan las moléculas de surfactante entre las capas que conforman el compuesto se evaluaron dos tipos de interacción, una interacción tipo penetrante y otra de tipo lateral. Los modelos que representan este tipo de interacciones se presentan en las Figuras 18, 19 y 20.

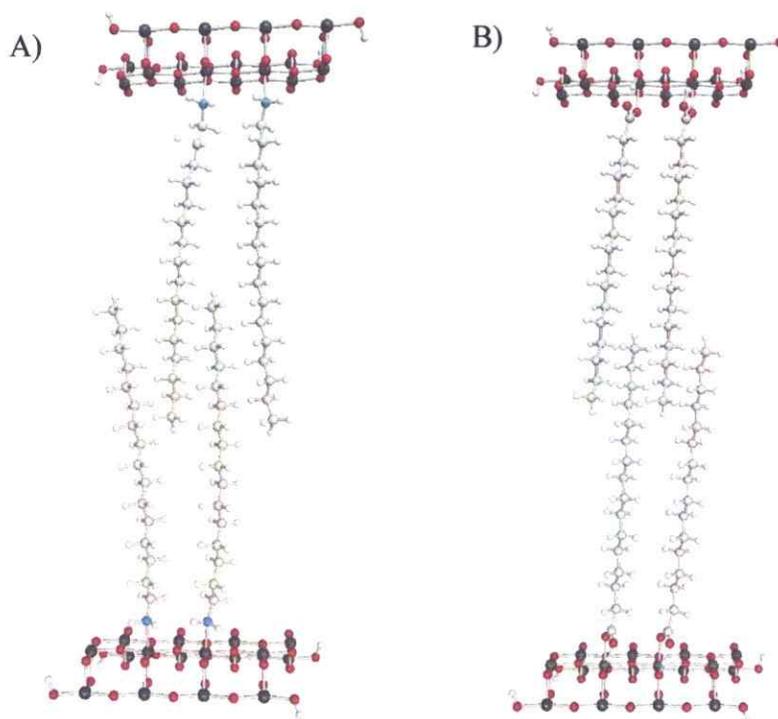


Figura 18. Modelos moleculares iniciales que representan la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas de los surfactantes HDA (A) y PAc (B) interaccionando de manera penetrante. El semiconductor es una superficie de anatasa orientada en el plano (100).

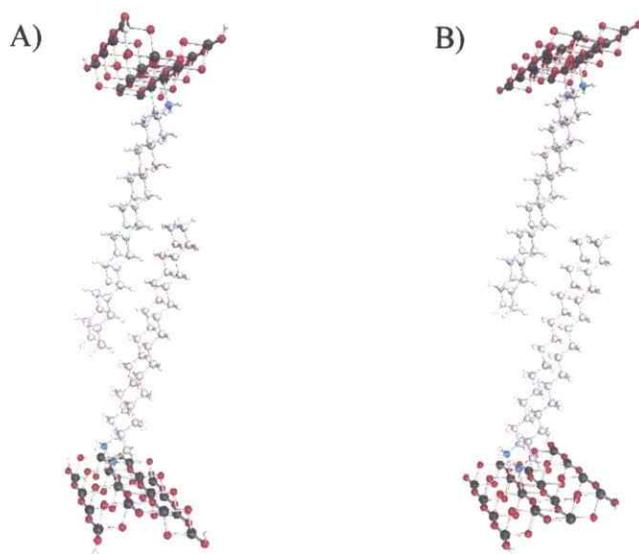


Figura 19. Modelos moleculares iniciales que representan la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas del surfactante HDA, interaccionando de manera lateral. El semiconductor es una superficie de anatasa orientada en el plano (100) (A) y en el plano (101) (B). A los modelos que involucran la orientación (100) de la fase cristalina anatasa, se les simbolizará como $[\text{Ti}^{(a)}[\text{HDA}]_2]_2$, mientras que a los modelos que involucren la orientación (101), se les simboliza como $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$.

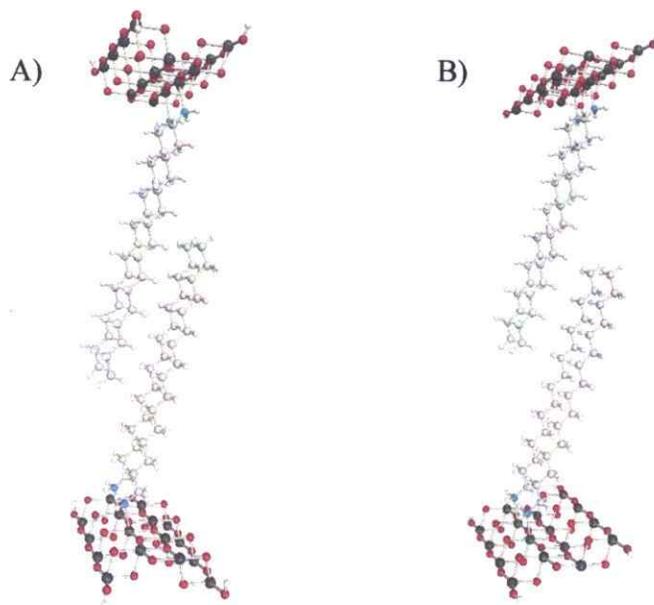


Figura 20. Modelos moleculares iniciales que representan la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas del surfactante PAC, interaccionando de manera lateral. El semiconductor es una superficie de anatasa orientada en el plano (100) (A) y en el plano (101) (B). A los modelos que involucran la orientación (100) de la fase cristalina anatasa, se les simbolizará como $[\text{Ti}^{(a)}[\text{PAC}]_2]_2$, mientras que a los modelos que involucren la orientación (101), se les simboliza como $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$.

Dada la irrupción del compuesto a base de TiO_2 y LH sintetizado por Benavente y colaboradores, se construyó un nuevo modelo en forma de bicapa utilizando el cluster que representa al semiconductor orientado en el plano (101) y ácido esteárico. Este modelo es representado en la Figura 21.

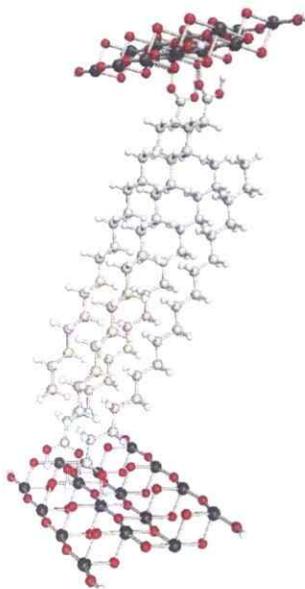


Figura 21. Modelo molecular inicial que representa la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas del surfactante LH interaccionando de manera lateral. El semiconductor es una superficie de anatasa orientada en el plano (101). El modelo es simbolizado como $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$.

Los modelos que involucran interacciones TiO_2 – surfactante, son simbolizados a través de la fórmula general $[\text{Ti}^{(m)}[\text{X}]_n]_o$, donde Ti simboliza la utilización de TiO_2 , **m** indica el tipo de orientación de la fase cristalina anatasa que presenta el cluster, el cual puede estar ordenado en el plano cristalino (100) (**a**) o en el plano cristalino (101) (**b**), **n** indica la cantidad de surfactantes presentes en el sistema para representar una monocapa de los sistemas y **o** indica la cantidad de monocapas interaccionando para construir el sistema de estudio.

Las distancias de separación que presenta cada una de las láminas corresponde a la distancia interlaminar determinada experimentalmente mediante estudios de difracción de rayos X de los compósitos donde los surfactantes son HDA, PAc, y LH. Estas distancias tienen un valor de 3780 pm, 4150 pm y 2500 pm, respectivamente.

Para el caso de los sistemas denominados $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_n]_o$, en esta tesis fueron estudiados los modelos simbolizados como $\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2$ y $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$. Estos modelos solo fueron estudiados mediante el uso de la metodología B3LYP-D3 tanto al momento de obtener la estructura geométrica más estable, como también al momento de analizar las propiedades ópticas del sistema mencionado. Esto se debe a que estos modelos fueron analizados utilizando los recursos disponibles en el CSC de Finlandia por el tamaño planteado por el modelo.

2.1.2- Cluster moleculares tipo $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ (M= Au, Ag, R = $-\text{CH}_2\text{COOH}$)

El diseño de los cluster moleculares del tipo $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ fue llevado a cabo usando como referencia estructuras moleculares reportadas a través de literatura.^{75,87,88} Las estructuras iniciales utilizadas para los modelos representativos de los clusters metálicos son presentados en la Figura 22.

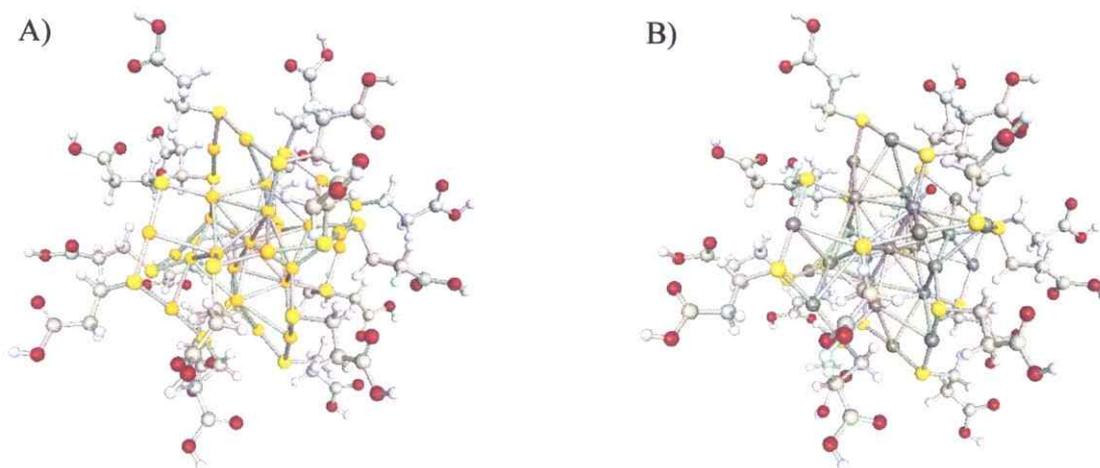


Figura 22. Modelos moleculares iniciales que representan la estructura molecular de clusters metálicos tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$. A) representa a un cluster metálico de fórmula $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$ mientras que B) representa a un cluster metálico de fórmula $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$

2.1.3- Sistemas moleculares del tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ -TiO₂-Surfactante.

Los modelos iniciales construidos para estudiar el efecto de clusters metálicos en las propiedades ópticas y electrónicas de los sistemas TiO₂-Surfactante fueron construidos mediante la unión de las estructuras optimizadas de los modelos $Ti^{(b)}[X]_2$ (X= HDA, PAc, LH) con las estructuras optimizadas de los clusters metálicos tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ (M= Au, Ag, R= -CH₂COOH). Los modelos descritos anteriormente son presentados en las Figuras 23 y 24.

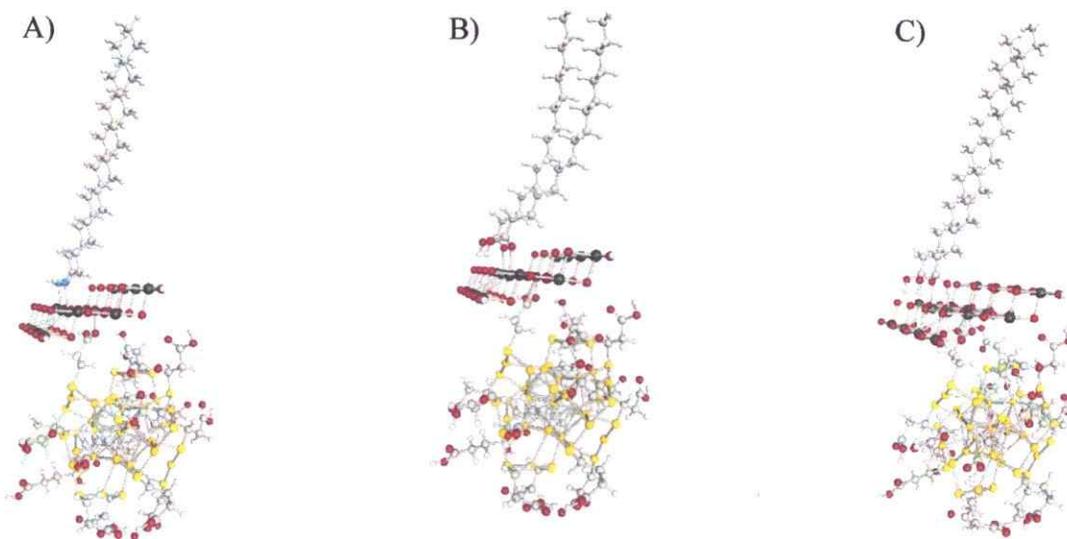


Figura 23. Modelos moleculares iniciales que representan la estructura molecular de compuestos tipo TiO_2 -surfactante interaccionando con clusters metálicos tipo $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]$. En A) el cluster metálico está interaccionando con el sistema $\text{Ti}[\text{HDA}]_2$ ($[\text{Au}_{25}]\text{-}[\text{TiHDA}]_2$), en B) el cluster metálico está interaccionando con el sistema $\text{Ti}[\text{PAC}]_2$ ($[\text{Au}_{25}]\text{-}[\text{TiPAC}]_2$) y en C), el cluster metálico está interaccionando con el sistema $\text{Ti}[\text{LH}]_2$ ($[\text{Au}_{25}]\text{-}[\text{TiLH}]_2$).

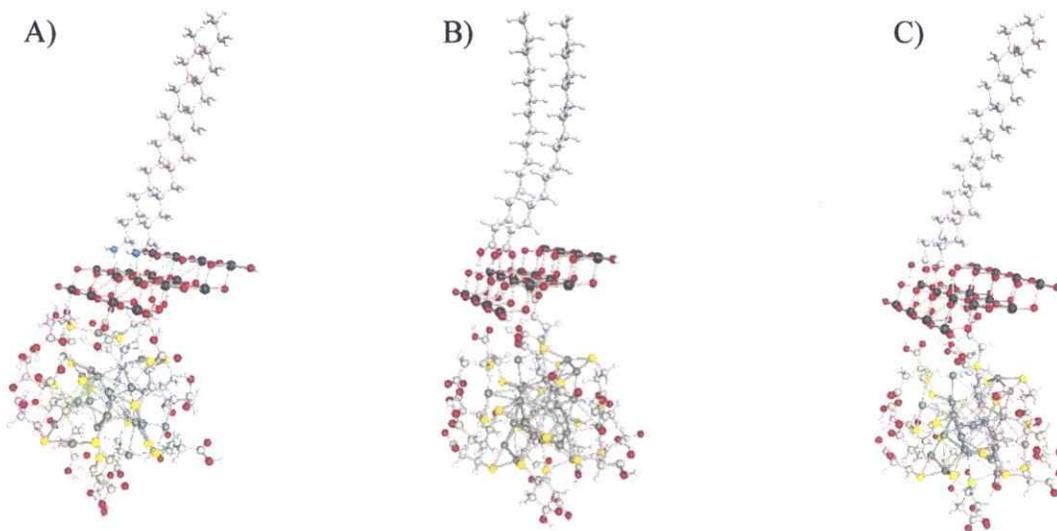


Figura 24. Modelos moleculares iniciales que representan la estructura molecular de compuestos tipo TiO_2 -surfactante interaccionando con clusters metálicos tipo $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]$. En A) el cluster metálico está interaccionando con el sistema $\text{Ti}[\text{HDA}]_2$ ($[\text{Ag}_{25}]\text{-}[\text{TiHDA}]_2$), en B) el cluster metálico está interaccionando con el sistema $\text{Ti}[\text{PAC}]_2$ ($[\text{Ag}_{25}]\text{-}[\text{TiPAC}]_2$) y en C) el cluster metálico está interaccionando con el sistema $\text{Ti}[\text{LH}]_2$ ($[\text{Ag}_{25}]\text{-}[\text{TiLH}]_2$).

Los modelos que involucran interacciones Cluster metálico - TiO_2 - surfactante, fueron simbolizados a través de la formula general $[\text{M}_{25}]-[\text{Ti}^{(m)}[\text{X}]_n]$ donde **M** simboliza al metal noble presente en el cluster metálico, **Ti** simboliza la unidad de TiO_2 , **m** indica el tipo de orientación de la fase cristalina anatasa que presenta el cluster, siendo **a** la representación del ordenamiento (100), **b** simboliza al ordenamiento (101) y **n** indica la cantidad de surfactantes presentes en el sistema para representar la monocapa respectiva.

2.1.4- Diseño de tinturas inorgánicas N719 y LD14

El diseño de los modelos que representan a las tinturas inorgánicas N719 y LD14 fue realizado acorde a lo expresado en literatura.^{22,33,35,114,115} Las estructuras iniciales son presentadas en la Figura 25.

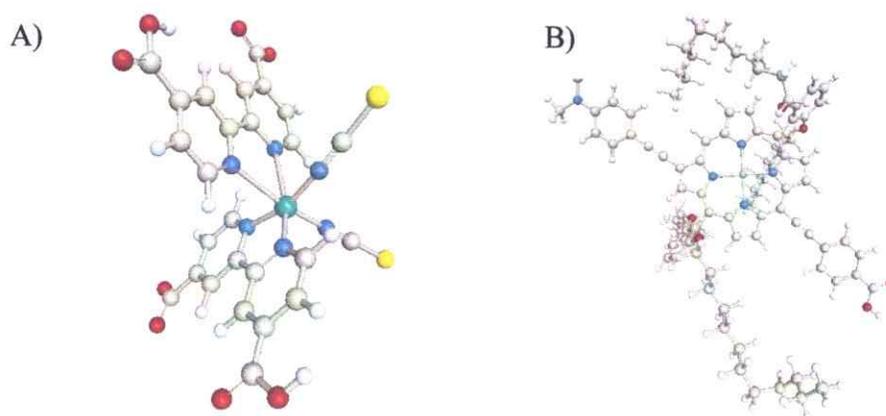


Figura 25. Modelos moleculares iniciales que representan la estructura molecular de las tinturas N719 (A) y LD14 (B).

2.2- Métodos.

2.2.1- Optimización de geometría de los sistemas estudiados.

Para la realización de la optimización de geometría de los sistemas estudiados se utilizó el programa computacional TURBOMOLE (Versión 7.0),¹¹⁶ con las metodologías que abarcan la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT): PBE,^{117,118} TPSS,¹¹⁹ TPSSh,¹²⁰ B3LYP¹²¹ y PBEh-3c.¹²² Se ha incluido la corrección de Grimme¹²³ para incluir la componente de dispersión dentro de la energía de correlación electrónica de los sistemas estudiados.

En todos los cálculos realizados con las funcionales PBE y TPSS fue utilizada la aproximación de resolución de identidad aplicada en la evaluación de las integrales de coulomb (RI-J).^{124,125} Esto con el fin de incrementar la eficiencia de los cálculos realizados.

2.2.2- Conjunto de Funciones Base.

En una primera etapa de esta tesis, los átomos de titanio,¹²⁶ oxígeno, nitrógeno y carbono¹²⁷ de los modelos teóricos a estudiar fueron descritos utilizando los conjuntos de funciones base de Stuttgart, basados en la técnica de pseudopotenciales.^{126,127} En el caso del átomo de Hidrógeno se utilizó una función base *triple-zeta*.¹²⁸ Para mejorar la descripción de la estructura electrónica de los sistemas fue añadida una función de

polarización de tipo d ($\alpha_d = 0,80000$) para los átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno,¹²⁹ mientras que para los átomos de hidrógeno fue añadida una función de polarización de tipo p ($\alpha_p = 0,80000$).¹³⁰

En una segunda etapa de este estudio, los átomos de titanio, oxígeno, nitrógeno, carbono, hidrógeno, azufre, oro y plata de los modelos teóricos a estudiar fueron tratados utilizando las funciones base elaborados por Ahlrichs y colaboradores.¹³¹ Para el caso de los átomos de Oro y Plata (Au y Ag), los electrones internos de estos sistemas fueron modelados usando pseudopotenciales cuasirrelativitas publicados por Andrae y colaboradores.¹³² Esto último con el doble propósito de reducir el costo computacional al momento de realizar los cálculos teóricos, y representar los efectos relativistas en los átomos de metales nobles.

2.2.3- Cálculo de energías de interacción de los sistemas $[Ti^{(m)}[X]_n]$.

Para el cálculo de energías de interacción en los sistemas tipo $Ti^{(m)}[X]_n$ fue llevado a cabo un análisis por fragmentación de todos los constituyentes que están presentes en los sistemas estudiados. La obtención de la energía deseada en forma general viene dada por la Ecuación 1.

$$\Delta E = E_{sistema} - \sum E_{fragmentos} \quad \text{Ecuación 1}$$

En la estimación de la energía ΔE para la obtención de la energía de los fragmentos

($E_{\text{fragmentos}}$) se debe considerar la aproximación de supermolécula (corrección de contrapeso).¹³³ Se calcula la energía de cada fragmento del sistema considerando el conjunto completo de funciones bases de este, es decir, cada fragmento está inmerso en un conjunto grande de orbitales. Esto evita una sobreestimación del valor de la energía ΔE producto del error de superposición de bases (BSSE).¹³³

La energía de interacción de los sistemas tipo $\text{Ti}[\text{X}]$ ($n = 1$), la ecuación 1 fue aplicada utilizando la aproximación de dos cuerpos propuesta por Boys y Bernardi.¹³⁴ Esta aproximación establece que la energía de interacción entre dos constituyentes de un sistema, al momento de obtener las energías independientes de cada constituyente, estas sean calculadas contemplando todo el conjunto de funciones base utilizadas por el sistema completo. Por lo tanto, para los sistemas $\text{Ti}[\text{X}]$ la energía de interacción entre una molécula de surfactante A y una superficie de TiO_2 es calculada mediante la Ecuación 2.

$$\Delta E_{\text{ATiO}_2} = E_{\text{ATiO}_2}(\text{ATiO}_2) - E_{\text{A}}(\text{ATiO}_2) - E_{\text{TiO}_2}(\text{ATiO}_2) \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde A es el surfactante en estudio. E_{ATiO_2} es la energía total del sistema compuesto por A y TiO_2 . Lo indicado en paréntesis corresponde a las funciones base utilizadas en cada caso.

Para los sistemas tipo $\text{Ti}^{(m)}[\text{X}]_2$, al tratarse de un sistema que posee más de dos constituyentes en el sistema, para conocer la energía de interacción entre dos componentes del sistema, fue necesario utilizar la aproximación para más de dos cuerpos propuesta por

Mayer y colaboradores.^{135,136} Si se desea conocer la energía entre dos componentes de un sistema constituido por muchos componentes, la energía puede calcularse considerando a la energía total presente entre ambos componentes del sistema y sus energías independientes (similar a lo presentado por Boys y Bernardi). Sin embargo, estos hacen la salvedad de que todas las energías obtenidas para el cálculo a realizar deben haber sido calculadas considerando a todo el conjunto de funciones base del sistema. Por lo tanto, para un sistema tipo $Ti^{(m)}[X]_2$ en el cual están presentes las moléculas de surfactante [X] A y B, donde ambas interaccionan entre sí y con una superficie de TiO_2 , para calcular la energía de interacción entre la molécula de surfactante A y la superficie de TiO_2 puede ser calculada mediante la Ecuación 3.

$$\Delta E_{ATiO_2} = E_{ATiO_2}(ABTiO_2) - E_A(ABTiO_2) - E_{TiO_2}(ABTiO_2) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde A y B son surfactantes del tipo [X] presentes en el sistema, E_{ATiO_2} en este caso es la energía entre los componentes A y TiO_2 del sistema. Lo indicado en paréntesis corresponde a las funciones base utilizadas en cada caso.

2.2.4- Estimación de contribución energética de fenómenos de dispersión.

La obtención de la contribución energética de los fenómenos de dispersión a la energía de correlación del sistema fue obtenida mediante la aproximación elaborada por Grimme y colaboradores.¹²³ Esta aproximación asume que la energía de dispersión es una corrección que debe ser adicionada a la energía obtenida a través del cálculo por el

método de Kohn y Sham (DFT). Esta corrección es presentada en la Ecuación 4.

$$E_{\text{Sistema}} = E_{\text{Sistema}}^{\text{DFT}} + E_{\text{disp}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Grimme presentó diversas formas que dan cuenta de una expresión analítica para estimar la contribución a la dispersión. La que considera más parámetros es denominada corrección D3 (DFT-D3). En la Ecuación 5 se muestra la expresión que posee la energía de dispersión en este modelo.

$$E_{\text{disp}} = E_{\text{disp}}^{\text{AB}} + E_{\text{disp}}^{\text{ABC}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde los términos $E_{\text{disp}}^{\text{AB}}$ y $E_{\text{disp}}^{\text{ABC}}$ son energías de dispersión considerando interacciones a dos y a tres cuerpos respectivamente. En las Ecuaciones 6 y 7 se presentan las expresiones analíticas para la estimación de ambas energías mencionadas anteriormente.

$$E_{\text{disp}}^{\text{AB}} = \sum_{A>B} \sum_{n=6,8,10} S_n \frac{C_n^{\text{AB}}}{R_{\text{AB}}^n} f_{d,n}(R_{\text{AB}}) \quad \text{Ecuación 6}$$

$$E_{\text{disp}}^{\text{ABC}} = \sum_{\text{ABC}} f_{d,3}(R_{\text{ABC}}) E^{\text{ABC}} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde para el caso de la Ecuación 6, R_{AB} es la distancia interatómica entre dos átomos A y B, C_n^{AB} es el coeficiente de dispersión de n-esimo orden, el cual depende del entorno en el que se encuentren los pares A-B y $f_{d,n}$ es una función amortiguante que evita que $E_{\text{disp}}^{\text{AB}}$ decaiga para valores de R_{AB} pequeños. Para el caso de la Ecuación 7, E^{ABC} es el término de dispersión no aditiva que se deriva de la teoría de perturbaciones de tercer

orden para tres átomos, y al igual que en la Ecuación 6, $f_{1,3}$ es una función de amortiguación.¹²³

2.2.5- Excitación y luminiscencia.

Las propiedades espectroscópicas de excitación y luminiscencia fueron estudiadas utilizando la teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT),¹³⁷ cuya metodología se encuentra incluida en el software de cálculo TURBOMOLE. Esta última considera a la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo para poder describir fenómenos que involucren la formación de estados excitados dentro de los sistemas de estudio basándose en la aproximación random-phase (RPA).¹³⁸ En este estudio se han usado funciones base con pseudopotenciales. Los sistemas $[\text{Ti}(\text{X})_2]_2$ y $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ al ser de gran tamaño, un estudio en un amplio rango del espectro UV-Visible no es factible debido al costo computacional que esto conlleva. Por lo tanto, sólo se construyeron los espectros UV-Visible considerando los primeros treinta estados excitados construidos para estos sistemas.

La estimación de los espectros UV-Visible para los modelos $[\text{Ti}(\text{X})_2]_2$, $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ y $[\text{M}_{25}]-[\text{Ti}(\text{X})_2]_2$ que incluyen un mayor rango de información, se ha utilizado el método denominado Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo simplificada (sTDDFT),¹³⁹ contenida en el programa llamado sTDA desarrollado por Grimme y colaboradores.¹⁴⁰ Esta aproximación desestima las componentes

semilocales de intercambio y correlación al momento de construir los estados excitados de los sistemas a estudiar. Por otra parte, evalúa de manera analítica las integrales de coulomb e intercambio de los sistemas, lo cual permite construir los estados excitados de los sistemas a bajo costo computacional. Bajo la metodología sTDDFT se obtuvieron los espectros UV-Visible de los sistemas mencionados anteriormente hasta una energía de excitación de 5 eV. Esto permitió una completa descripción de los estados excitados presentes en estos modelos.

Para la obtención de los espectros de emisión de los modelos $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{X}]_2]_2$, $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$, y $[\text{M}_{25}]-[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{X}]_n]$ se utilizó la aproximación de la estructura en estado triplete reportada en literatura, la cual ha sido utilizada para describir sistemas nanoestructurados.^{141,142} La utilización de esta metodología es con el fin de obtener una estructura geométrica aproximada de los sistemas en estudio en el primer estado excitado singlete (^1S). Dado que gran parte de las funcionales utilizadas en DFT poseen problemas de convergencia al optimizar geoméricamente en estado triplete (^0T), se utilizó la funcional PBEh-3c para la obtención de dicha geometría. Esta funcional añade una componente adicional al invocar los fenómenos de correlación electrónica del sistema, lo cual evita este problema. Para la construcción de la estructura electrónica de los sistemas se tomó la geometría obtenida mediante el uso de la metodología PBEh-3c y se realizó un cálculo de estructura electrónica *singlepoint* con la funcional B3LYP o TPSSh según sea el caso.

2.2.6- Evaluación de interacciones no covalentes.

Como complemento a los resultados energéticos que describen interacciones débiles entre los constituyentes de los sistemas, se realizó un análisis del índice de interacciones no covalentes (NCI).¹⁴³ Este índice permite detectar e identificar de manera gráfica en el sistema interacciones débiles tanto atractivas como repulsivas dentro del sistema, las cuales se presentan en zonas del sistema donde existe una baja densidad electrónica y el gradiente de densidad reducida (RDG) alcanza valores cercanos a cero. Cuando el sistema presenta estas condiciones se grafica en forma de superficie la zona de contacto entre los componentes estudiados y dependiendo del tipo de interacción presentado entre los componentes es posible saber el tipo de interacción presente. Si el resultado de graficar la superficie entre dos componentes interaccionando da como resultado una superficie azul, significa que la interacción presente es del tipo atractiva y fuerte (puente de hidrógeno y equivalentes), en verde son representadas las interacciones de tipo atractivas pero débiles (interacciones de van der Waals) y en rojo las interacciones que son de tipo repulsivas de tipo fuerte. Por lo tanto, la utilización de este tipo de índices topológicos en complemento con otro tipo de análisis puede dar una descripción concreta de los fenómenos presentados en aquellos sistemas donde se posee TiO_2 y surfactantes.

2.2.7- Análisis de descomposición de energía (EDA).

Para poder analizar todas las contribuciones de los fenómenos que dan origen a la

energía de interacción presente en los sistemas $[Ti[X]_n]$ se realizó un análisis de descomposición de energía (EDA). Este es calculado de acuerdo al esquema planteado por Morokuma-Ziegler presente en el software ADF.¹⁴⁴ Este esquema descompone a la energía de interacción en cuatro componentes. Una componente orbital (ΔE_{oi}), la cual se relaciona con la capacidad de formar un solapamiento orbital entre los dos componentes que generan la energía de interacción; una componente electrostática (ΔE_{elst}), la cual se relaciona con las interacciones entre cargas generadas dentro del sistema; una componente de repulsión cuántica (ΔE_{pauli}), la cual se presenta como una consecuencia de la antisimetrización de cada una de las funciones de onda presentes en los fragmentos estudiados; y una componente de dispersión (ΔE_{disp}), que da cuenta de las interacciones débiles que se presentan en la interacción estudiada. Estos componentes se encuentran descritos en la Ecuación 8.

$$\Delta E_{interaction} = \Delta E_{oi} + \Delta E_{elst} + \Delta E_{pauli} + \Delta E_{disp} \quad \text{Ecuación 8}$$

2.2.8- Modelos de solvatación de los sistemas estudiados.

Para el análisis de los sistemas en solventes como agua y etanol fue utilizado el modelo de solvatación denominado *Polarizable Continuum Model* (PCM) desarrollado por Tomasi y colaboradores.¹⁴⁵ Este modelo consiste en crear una cavidad que posee al sistema que representa al soluto a partir de esferas que rodean a los átomos, las cuales se superponen entre sí. Estas esferas poseen la constante dieléctrica del solvente que se requiere representar, por lo tanto, mediante este método es posible es representar el cómo

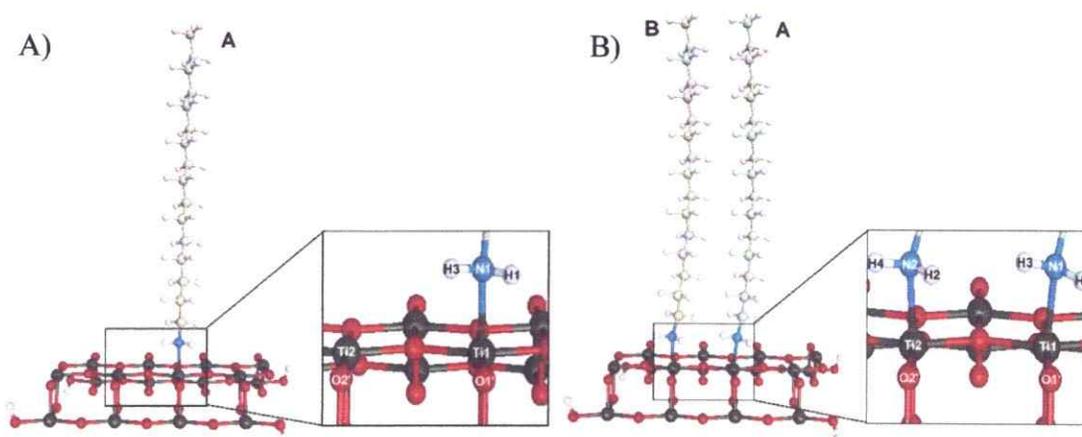
influye un medio dieléctrico en las características del soluto disuelto en él.

Resultados y Discusión

3.1- Estudio de sistemas tipo $Ti[X]_n$ ($X= HDA, PAc$) ($n= 1,2$)

3.1.1- Estructura Geométrica.

La primera etapa es lograr la optimización de geometría de los modelos simbolizados como $Ti[X]_n$. Se optimizaron los modelos presentados en la sección 2.1.1 dando libertad de movimiento sólo a las moléculas de surfactante. La superficie de TiO_2 fue dejada fija con el fin de evitar la distorsión total del cluster de TiO_2 producto del tamaño que presenta el cluster. Los resultados obtenidos a través de la metodología PBE-D3 son mostrados en la Figuras 26 y 27 mientras que los resultados obtenidos mediante la metodología TPSS-D3 son mostrados en el Anexo 1. Además, se obtuvieron parámetros geométricos de relevancia para el análisis de este tipo de sistemas. Estos parámetros geométricos se consignan en la Tabla 2.



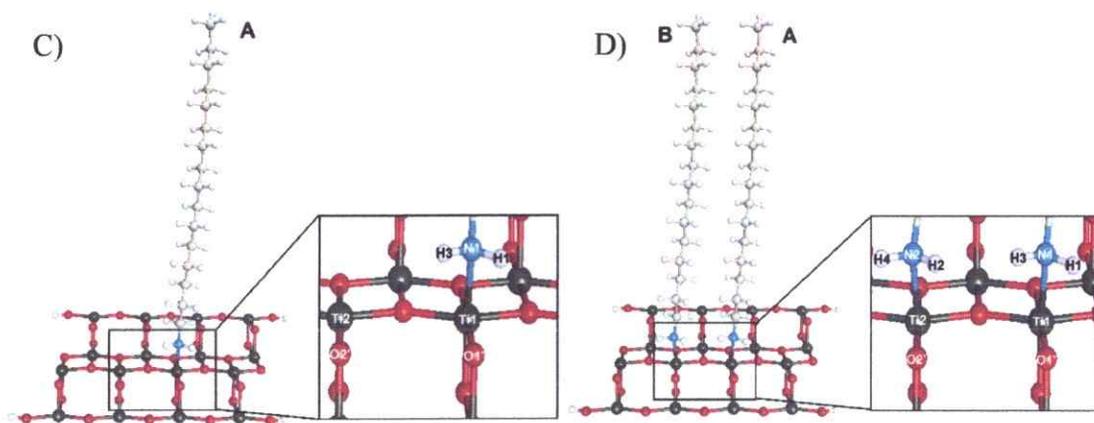


Figura 26. Representación geométrica de los modelos teóricos optimizados geoméricamente del tipo $Ti^{(m)}[HDA]_n$ ($n=1,2$). Los átomos de titanio están representados en esferas de color negro, los átomos de oxígeno de color rojo, los átomos de hidrógeno de color blanco, los átomos de carbono de color gris y los átomos de nitrógeno de color azul. En A) y B) el cluster de TiO_2 tiene una orientación (100) ($m = a$), mientras que en C) y D), el cluster de TiO_2 tiene una orientación (101) ($m = b$).¹⁴⁶

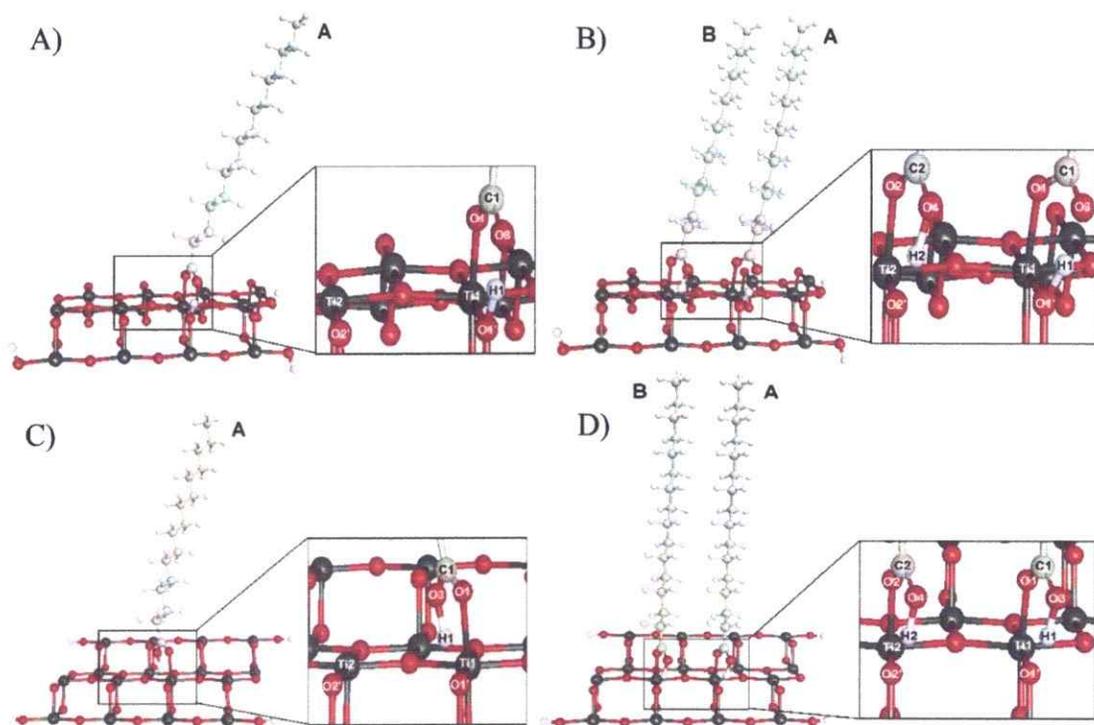


Figura 27. Representación geométrica de los modelos teóricos optimizados geoméricamente del tipo $Ti^{(m)}[PAC]_n$ ($n=1,2$). Los átomos de titanio están representados en esferas de color negro, los átomos de oxígeno de color rojo, los átomos de hidrógeno de color blanco y los átomos de carbono de color gris. En A) y B) el cluster de TiO_2 tiene una orientación (100) ($m = a$), mientras que en C) y D), el cluster de TiO_2 tiene una orientación (101) ($m = b$).¹⁴⁶

Tabla 2. Parámetros geométricos seleccionados de los modelos optimizados presentados en las figuras 26 y 27. Las distancias de enlace están reportadas en picómetros (pm) y los ángulos de enlaces en grados (°).¹⁴⁶

Sistema	Método	N1-Ti1	N2-Ti2	H1-O1'	H3-O1'	H2-O2'	H4-O2'	H1N1H3°	H2N2H4°
Ti ^(a) [HDA]	PBE-D3	225,0	-	247,3	265,4	-	-	104,7	-
	TPSS-D3	223,2	-	248,0	265,9	-	-	104,9	-
Ti ^(a) [HDA] ₂	PBE-D3	226,7	225,8	240,1	274,0	238,3	278,2	104,7	104,6
	TPSS-D3	224,5	224,1	241,8	275,4	241,5	281,1	105,0	104,9
Ti ^(b) [HDA]	PBE-D3	222,3	-	245,9	260,3	-	-	104,6	-
	TPSS-D3	220,9	-	248,9	258,5	-	-	104,8	-
Ti ^(b) [HDA] ₂	PBE-D3	223,8	223,0	245,0	264,2	242,5	268,2	104,6	104,3
	TPSS-D3	221,2	221,8	239,7	271,1	242,6	280,6	105,2	104,9
Sistema	Método	O1-Ti1	O2-Ti2	H1-O3	H2-O4	H1-O1'	H2-O2'	O1C1O3°	O2C2O4°
Ti ^(a) [PAC]	PBE-D3	205,2	-	129,9	-	112,1	-	123,8	-
	TPSS-D3	202,1	-	138,5	-	107,7	-	123,8	-
Ti ^(a) [PAC] ₂	PBE-D3	205,7	208,7	133,2	110,9	110,6	132,8	123,8	123,3
	TPSS-D3	209,5	200,9	110,1	141,7	133,9	107,1	123,5	123,6
Ti ^(b) [PAC]	PBE-D3	204,4	-	108,9	-	137,4	-	122,9	-
	TPSS-D3	204,1	-	107,4	-	141,9	-	122,6	-
Ti ^(b) [PAC] ₂	PBE-D3	209,7	208,7	108,9	108,7	134,3	135,3	123,8	123,6
	TPSS-D3	206,2	206,0	110,2	105,6	133,1	147,5	123,3	122,3

Las Figuras 26 y 27 muestran que cada una de las moléculas de surfactante están coordinadas a sólo uno de los átomos de titanio del cluster que representa al TiO₂. Esto significa que los surfactantes en cada uno de los modelos del tipo Ti[X]_n actúan como ligandos monodentados. La Tabla 2 muestra una lista de los principales ángulos de enlace y distancias de enlace formados entre el semiconductor y los surfactantes. De acuerdo con los datos presentados en la Tabla 2 se observa para los sistemas tipo Ti^(m)[HDA]_n (m = a, b) que no existe una diferencia substancial entre las estructuras optimizadas obtenidas mediante el uso de las metodologías PBE-D3 y TPSS-D3. Por lo tanto, se escogió para los estudios posteriores el uso de la metodología PBE-D3. Esto se debe al bajo costo computacional que implica el uso de la funcional PBE (GGA) en comparación con la funcional TPSS (Meta – GGA). En el caso de los modelos Ti^(a)[PAC]_n tampoco existen diferencias significativas entre metodologías. Sin embargo, en los modelos Ti^(b)[PAC]_n, si bien al analizar los valores presentados en la Tabla 2 indican que no hay diferencias

estructurales sustanciales. En el caso de los resultados obtenidos con la metodología TPSS-D3 (ver anexo 1) se observa un cambio estructural sustantivo de las moléculas de surfactante. Esto es una dificultad al momento de replicar el modelo en el espacio. Por lo tanto, para los casos $Ti^{(m)}[PAC]_n$ también se ha escogido la metodología PBE-D3.

Las Figuras 27A) y 27B) que representan a los modelos $Ti^{(a)}[PAC]$ y $Ti^{(a)}[PAC]_2$ respectivamente, muestran al H1 transferido al oxígeno O1' perteneciente a la superficie que representa a TiO_2 . Esto es acorde a resultados reportados en literatura¹⁴⁷. Sin embargo, en las Figuras 27C) y 27D) que representan a los modelos simbolizados como $Ti^{(b)}[PAC]$ y $Ti^{(b)}[PAC]_2$ respectivamente, no se observó tal transferencia de H1 a la superficie de TiO_2 . En todos los modelos tipo $Ti^{(m)}[PAC]_n$ (Figura 27) las distancias de enlace entre los átomos de oxígeno e hidrógeno pertenecientes al grupo carboxilato son mayores que las distancias de enlace O-H en una molécula convencional (90 pm). Por otro lado, todas las distancias de enlace O-H presentadas en estos sistemas son similares entre ellas en orden de magnitud (ver Tabla 2) y las distancias entre O1'-O3 y O2'-O4 son menores a 250 pm. Basados en las descripciones anteriormente mencionadas, se propone que la elongación de los enlaces H1-O3, H2-O4 y el valor presentado de distancia de enlace de las interacciones H1-O1' y H2-O2 es atribuido a la formación de un tipo de puente de hidrógeno entre los hidrógenos ácidos de los surfactantes y la superficie de TiO_2 de los sistemas.¹⁴⁷

3.1.2- Estudio de las interacciones en los modelos $Ti^{(m)}[X]_n$.

Las energías de interacción surfactante-semiconductor de modelos simbolizados como $Ti^{(m)}[X]$ fueron calculadas utilizando el modelo de dos cuerpos de Boys y Bernardi, mientras que para los modelos $Ti^{(m)}[X]_2$ fueron calculadas usando el modelo de Mayer y colaboradores. Los resultados obtenidos son presentados en la tabla 3.

Tabla 3. Energías de interacción obtenidas a partir de las estructuras geométricas mostradas en las figuras 27 y 28, considerando los fenómenos de dispersión (PBE-D3) y sin considerar estos (dentro del paréntesis, solo PBE). Las energías de interacción se encuentran reportadas en kcal/mol.

Sistema	Método	ΔE_{X1-Ti}^a	ΔE_{X2-Ti2}^a	ΔE_{A-B}^b	ΔE_{X1-Ti} (D3) ^c	ΔE_{X2-Ti2} (D3) ^c	ΔE_{A-B} (D3) ^c
$Ti^{(a)}[HDA]$	PBE-D3	-33,05 (-25,84)	-	-	-7,21	-	-
$Ti^{(a)}[HDA]_2$	PBE-D3	-33,06 (-25,87)	-33,20 (-26,08)	-13,72 (1,10)	-7,19	-7,12	-14,82
$Ti^{(b)}[PAC]$	PBE-D3	-75,91 (-69,96)	-	-	-5,95	-	-
$Ti^{(b)}[PAC]_2$	PBE-D3	-79,51 (-72,90)	-51,48 (-45,08)	-14,66 (1,60)	-6,61	-6,40	-16,26
$Ti^{(c)}[HDA]$	PBE-D3	-38,87 (-29,49)	-	-	-9,38	-	-
$Ti^{(c)}[HDA]_2$	PBE-D3	-38,65 (-29,30)	-39,01 (-29,74)	-13,65 (1,31)	-9,35	-9,27	-14,96
$Ti^{(d)}[PAC]$	PBE-D3	-48,64 (-40,93)	-	-	-7,71	-	-
$Ti^{(d)}[PAC]_2$	PBE-D3	-47,26 (-40,65)	-46,43 (-39,91)	-12,81 (1,80)	-6,61	-6,52	-14,61

^a ΔE_{X1-Ti} y ΔE_{X2-Ti2} (donde X = N en HDA y O en PAC) indica las energías de interacción entre el semiconductor y el elemento más electronegativo presente en el grupo funcional del surfactante. ^b ΔE_{A-B} indica la energía de interacción entre las cadenas alifáticas de los surfactantes. ^c $\Delta E(D3)$ indica la contribución de los fenómenos de dispersión a las energías de interacción, presentados en los valores obtenidos por medio de la metodología PBE-D3.

Para facilitar la interpretación de los resultados planteados en la Tabla 3, los resultados de energía de interacción surfactante – semiconductor son analizados en la sección 3.1.2.1, mientras que los resultados de energía de interacción surfactante - surfactante son analizados en la sección 3.1.2.2.

3.1.2.1- Estudio de las interacciones surfactante – semiconductor en los modelos $Ti^{(m)}[HDA]_n$.

La energía de interacción entre el grupo funcional amino perteneciente a las moléculas de HDA y los átomos de titanio Ti1 y Ti2 en los sistemas $Ti^{(a)}[HDA]_n$ (Figura 26A) y 26bB)) fue de -33,0 kcal/mol, donde un 21% de la energía reportada corresponde a fenómenos de dispersión. Adicionalmente, en los modelos $Ti^{(b)}[HDA]_n$ (Figuras 26C) y 26d)) dicho valor fue de -39 kcal/mol, con un 26% de contribución de los fenómenos de dispersión al valor de energía reportado. Los resultados indican que los fenómenos de dispersión contribuyen a la estabilidad de la interacción Amino-Titanio. Sin embargo, los fenómenos de dispersión no son los responsables de favorecer la formación de la interacción Amino-Titanio. Esto se deduce al analizar los resultados obtenidos para la interacción Amino-Titanio sin considerar los fenómenos de dispersión (Tabla 3). Se observa que las magnitudes obtenidas para este tipo de interacción están acorde a una interacción de tipo dador-aceptor, acorde con los resultados experimentales para sistemas con características similares.¹¹⁰

Con el fin de entender la naturaleza de las interacciones de dispersión los componentes de los sistemas mencionados en el párrafo anterior, se graficó el índice NCI como un descriptor del tipo de interacciones no covalentes presentes en los sistemas $Ti^{(m)}[HDA]_n$. El análisis de los índices NCI son presentados en la Figura 28.

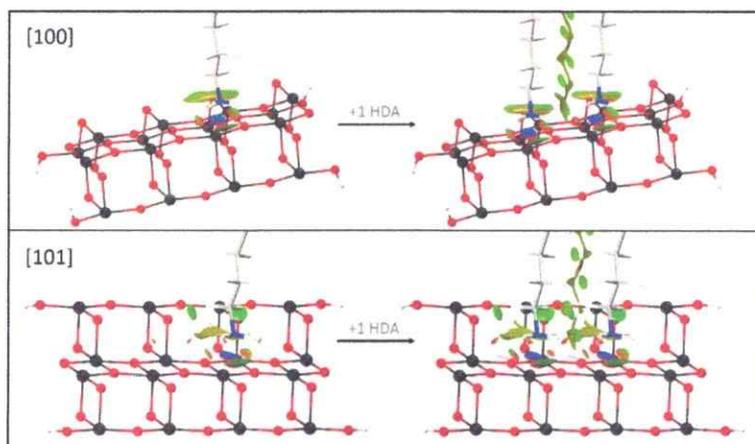


Figura 28. Análisis NCI de los modelos $Ti^{(m)}[HDA]_n$ (donde $n = 1, 2$). [100] representa a los modelos $Ti^{(a)}[HDA]_n$, mientras que [101] representa a los modelos $Ti^{(b)}[HDA]_n$.¹⁴⁶

En la Figura 28 es mostrada una interacción no covalente fuerte entre los átomos de nitrógeno y los átomos de titanio, representado por las regiones que presentan una superficie azul. Por otra parte, los átomos de nitrógeno presentan una clara interacción de repulsión con las zonas enlazantes, localizadas entre los átomos de titanio y los átomos de oxígeno presente en los modelos representativos de TiO_2 . Acorde al análisis NCI, las diferencias existentes entre los modelos $Ti^{(a)}[HDA]_n$ y $Ti^{(b)}[HDA]_n$ son parcialmente atribuidas a las interacciones de tipo Van der Waals presentes entre los hidrógenos del grupo metil directamente unido al grupo amino y el cluster que representa a TiO_2 . Así, la diferencia de energía de interacción grupo Amino-Titanio presentada entre los sistemas $Ti^{(a)}[HDA]_n$ y $Ti^{(b)}[HDA]_n$ está justificada en parte por los fenómenos descritos anteriormente.

Con el propósito de profundizar en el tipo de interacciones presentes entre semiconductor y surfactantes en los modelos $Ti^{(a)}[HDA]_n$ y $Ti^{(b)}[HDA]_n$, se realizó un análisis de descomposición energética (EDA) para los sistemas estudiados. Los resultados obtenidos para estos sistemas son presentados en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados del análisis EDA para los sistemas $Ti^{(a)}[HDA]_n$ y $Ti^{(b)}[HDA]_n$. Las energías son reportadas en kcal/mol.

Sistema	ΔE_{int}^a	ΔE_{int}^b	ΔE_{orb}	ΔE_{elst}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{steric}	ΔE_{disp}
$Ti^{(a)}[HDA]$	-33,05	-33,06	-28,02	-62,45	64,58	2,13	-7,17
$Ti^{(a)}[HDA]_2$	-66,26	-63,90	-53,68	-120,42	124,43	4,01	-14,23
$Ti^{(b)}[HDA]$	-38,87	-38,62	-34,02	-72,26	76,78	4,52	-9,12
$Ti^{(b)}[HDA]_2$	-77,66	-74,77	-65,54	-139,30	148,12	8,83	-18,06

^a Energías de interacción calculadas a través del programa ADF. ^b Energías de interacción calculadas a través del programa TURBOMOLE.¹⁴⁶

Desde los datos presentados en la Tabla 4 se desprende que las interacciones entre el surfactante HDA y los modelos que representan a TiO_2 en las orientaciones (100) y (101) están fuertemente representadas mediante una importante contribución orbital. Esto sugiere que en los casos $Ti^{(m)}[HDA]_n$ las interacciones Amino-Titanio son de carácter dador-aceptor. Esto confirma lo sugerido en párrafos anteriores. Esta alta contribución orbital permite una alta proximidad entre la molécula de surfactante y los átomos de titanio de la superficie de los cluster de TiO_2 lo que se traduce en una alta energía de interacción electrostática. Sin embargo, esta cercanía también trae como consecuencia una alta repulsión de Pauli en el sistema. Al analizar la contribución estérica final de los sistemas (la cual es la suma de las contribuciones electroestáticas y de repulsión de Pauli), se evidencia la baja contribución de estos fenómenos a la energía de interacción Amino-

Titanio. Por lo tanto, la energía de interacción amino-titanio está gobernada en gran parte por una interacción orbital producto de la interacción dador-aceptor presente y una componente menor dada por los fenómenos de dispersión presente en los sistemas.

Al adicionar una segunda molécula de HDA a los modelos $Ti^{(m)}[HDA]$ (para formar los modelos $Ti^{(m)}[HDA]_2$), la energía de interacción global Surfactantes-Átomos de titanio se ve duplicada en magnitud. No se observa algún tipo de repulsión adicional entre las moléculas de surfactante. Esto sugiere que al adicionar una tercera molécula de HDA, triplicará la energía global de interacción surfactantes-átomos de titanio. Por lo tanto, si se añaden más moléculas de HDA, la energía global de interacción aumentará aún más hasta la saturación de la superficie de TiO_2 . Por otra parte, la ausencia de fenómenos de repulsión adicional entre las moléculas de HDA en $Ti^{(m)}[HDA]_2$ es indicativo del carácter local de este tipo de interacciones.

3.1.2.2- Estudio de las interacciones surfactante – semiconductor en los modelos $Ti^{(m)}[PAC]_n$.

La energía de interacción entre $O1$ y $Ti1$ calculada para el modelo $Ti^{(a)}[PAC]$ (ver Tabla 3) es de -78 kcal/mol, donde la contribución de dispersión sólo contribuye en un 8% a esta interacción. Esta interacción en el modelo $Ti^{(b)}[PAC]$ es de $-49,0$ kcal/mol con un 16% de contribución de dispersión. En ambos sistemas, el surfactante PAC presenta un incremento importante en la energía de interacción grupo funcional – titanio con respecto

al surfactante HDA, especialmente en el sistema $Ti^{(a)}[PAC]$. Las diferencias presentadas en los valores de energías de interacción carboxilato – titanio entre los sistemas $Ti^{(m)}[PAC]$ se debe a que en el sistema $Ti^{(a)}[PAC]$ presenta la formación de un *short strong hydrogen bond* (SSHB).¹⁴⁷⁻¹⁵² Este fenómeno contribuye como una interacción relevante entre el grupo carboxilato y la superficie de TiO_2 orientada en (100). Por otra parte, el sistema $Ti^{(b)}[PAC]$ la interacción carboxilato-titanio, solo forma un enlace de hidrógeno regular.

En los casos $Ti^{(m)}[HDA]$ cuando una segunda molécula de HDA es añadida, la energía de interacción entre N1 y Ti1 no se ve modificada. Adicionalmente, tanto las energías de interacción entre N1-Ti1 y N2-Ti2 poseen un orden similar de magnitud. Por lo tanto, al adicionar una segunda molécula de HDA la energía de interacción global Surfactantes – Átomos de titanio de la superficie incrementa al doble (ver Tabla 4). Sin embargo, cuando se adiciona una segunda molécula de PAC al sistema $Ti^{(a)}[PAC]$ (modelo $Ti^{(a)}[PAC]_2$), la energía de interacción obtenida entre el átomo O2 de la segunda molécula de PAC y el átomo Ti2 de la superficie es de -51 kcal/mol. Este valor es 25 kcal/mol más bajo que la energía de interacción obtenida por la interacción entre O1 y Ti1. Esta diferencia energética se atribuye a que el átomo H2 de la segunda molécula de PAC en el modelo $Ti^{(a)}[PAC]$ no es capaz de formar una interacción tipo SSHB con la superficie de TiO_2 . Esta diferencia energética que existe en los valores presentados entre ambas moléculas de PAC en el modelo $Ti^{(a)}[PAC]_2$ prevalece cuando no es considerada la aproximación D3 que incluye la dispersión. Por lo tanto, el fenómeno observado anteriormente no está relacionado con la dispersión.

Para profundizar en el tipo de interacciones que se presentan en los modelos $Ti^{(m)}[PAC]_n$, se realizó un análisis NCI para este tipo de sistemas. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 29.

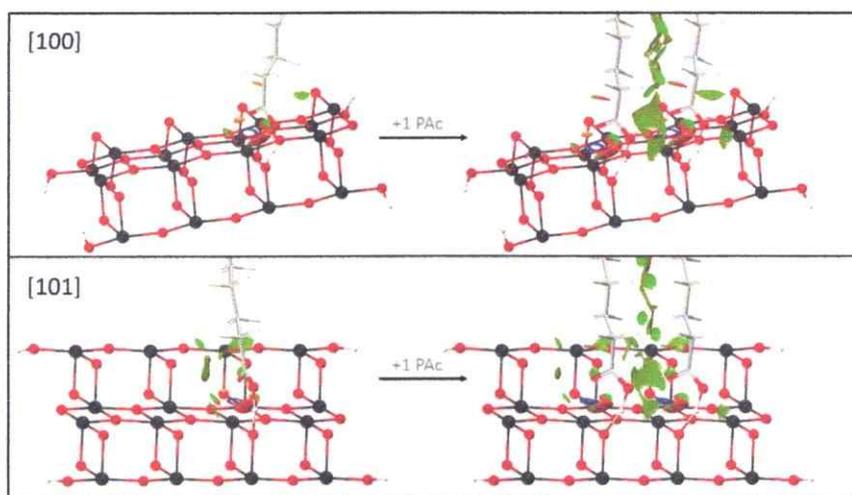


Figura 29. Análisis NCI de los modelos $Ti^{(m)}[PAC]_n$ (donde $n = 1, 2$). [100] representa a los modelos $Ti^{(a)}[PAC]_n$, mientras que [101] representa a los modelos $Ti^{(b)}[PAC]_n$.¹⁴⁶

A partir de los resultados que son apreciados en la Figura 29, el análisis NCI confirma la baja contribución de la dispersión en las interacciones carboxilato – titanio en los sistemas $Ti^{(a)}[PAC]_n$.

En los modelos simbolizados como $Ti^{(b)}[PAC]_n$ (Figuras 27C) y 27D)), no se observaron diferencias energéticas significativas entre O1-Ti1 y O2-Ti2. La energía de interacción Surfactante – Titanio en el sistema $Ti^{(b)}[PAC]$ fue de aproximadamente -49 kcal/mol (-41 kcal/mol sin la corrección D3), mientras que la energía de interacción Surfactante – Titanio para ambas moléculas de surfactante en el modelo $Ti^{(b)}[PAC]_2$ fue

de -48 kcal/mol (-40 kcal/mol sin la corrección D3). A pesar de que sistema $Ti^{(b)}[PAC]_2$ no presenta diferencias relativas en los valores de energía de interacción surfactante – superficie, la distancia del enlace O-H presente en el grupo carboxilato de las moléculas de PAC son más largas que las distancias de enlace O-H convencionales. Además, las distancias de enlace presente entre O3-O1' y O4-O2' (ver Figura 27D)) son más cortas que las distancias de enlace entre dos átomos de oxígeno que participan en la formación de un enlace de hidrógeno.¹⁵² Por otra parte, los valores de energía de interacción obtenidos por O1-Ti1 y O2-Ti2 en los modelos $Ti^{(b)}[PAC]_n$ son similares en magnitud la energía de interacción presentada por O2-Ti2 en el modelo $Ti^{(a)}[PAC]_2$. Por lo tanto, estos resultados muestran que las moléculas de PAC en los sistemas $Ti^{(b)}[PAC]_2$ y la segunda molécula B de PAC en el modelo $Ti^{(a)}[PAC]_2$ (ver Figura 27B)), no forman una interacción de tipo SSHB.

Con el fin de estudiar la relevancia de los átomos H1 y H2 en los modelos $Ti^{(m)}[PAC]_2$ se construyeron dos nuevos modelos removiendo los átomos H1 y H2 de los modelos $Ti^{(a)}[PAC]_2$ y $Ti^{(b)}[PAC]_2$. Estos nuevos modelos fueron simbolizados como $Ti^{(m)}[P]_2^{2-}$. Las energías de interacción Carboxilato – Titanio estimadas en estos modelos son descritas en la Tabla 5.

Tabla 5. Energía de interacción obtenidas a partir de la eliminación de los átomos H1 y H2 en los modelos $Ti^{(m)}[PAC]_2$, formando $Ti^{(m)}[P]_2^{2-}$. Las energías de interacción son reportadas en kcal/mol.¹⁴⁶

Sistemas	Método	ΔE_{O1-Ti1}	ΔE_{O2-Ti2}	ΔE_{A-B}	ΔE_{O1-Ti1} (D3)	ΔE_{O2-Ti2} (D3)	ΔE_{A-B} (D3)
$[Ti^{(a)}P]_2^{2-}$	PBE-D3	-57.02 (-51.30)	-57.45 (-51.95)	45.1 (61.17)	-5.72	-5.5	-16.07
$[Ti^{(b)}P]_2^{2-}$	PBE-D3	-49.02 (-43.30)	-51.46 (-45.84)	47.76 (62.23)	-5.72	-5.62	-14.47

A partir de los resultados presentados en la Tabla 5 se observa que la energía de interacción entre O1-Ti1 en el modelo $Ti^{(b)}[P]_2^{2-}$ es similar en orden de magnitud a la energía de interacción reportada por su análogo protonado $Ti^{(b)}[PAC]_2$. Por otra parte, en el modelo $Ti^{(a)}[P]_2^{2-}$ la energía de interacción obtenida para la interacción O1-Ti1 es aproximadamente 20 kcal/mol más alta que el modelo protonado $Ti^{(a)}[PAC]_2$. Este incremento es atribuido a la cercanía entre los átomos H1 y O1' en el modelo $Ti^{(a)}[PAC]_2$ (ver Figura 27 b)).

Para profundizar en el tipo de interacciones presentes entre semiconductor y surfactantes en los modelos $Ti^{(a)}[PAC]_n$ y $Ti^{(b)}[PAC]_n$, se realizó un análisis de descomposición energética (EDA). Los resultados obtenidos para estos sistemas son presentados en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados del análisis EDA para los sistemas $Ti^{(a)}[PAC]_n$ y $Ti^{(b)}[PAC]_n$. Las energías son reportadas en kcal/mol.

Sistema	ΔE_{int}^a	ΔE_{int}^b	ΔE_{orb}	ΔE_{elst}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{steric}	ΔE_{disp}
$Ti^{(b)}[PAC]$	-75.91	-76.23	-143.08	-107.91	181.50	73.59	-6.74
$Ti^{(a)}[PAC]_2$	-130.99	-132.02	-232.48	-194.58	309.46	114.89	-14.43
$Ti^{(b)}[PAC]$	-48.64	-49.74	-76.12	-84.83	119.54	34.71	-8.33
$Ti^{(b)}[PAC]_2$	-93.69	-95.76	-150.54	-160.57	229.82	69.25	-14.48

^a Energías de interacción calculadas a través del programa ADF. ^b Energías de interacción calculadas a través del programa TURBOMOLE.¹⁴⁶

El análisis EDA mostrado en la Tabla 6 muestra que el tipo de fenómenos que permiten la interacción carboxilato – titanio es dependiente del tipo de ordenamiento que posee la fase cristalina anatasa estudiada. La interacción en los sistemas $Ti^{(a)}[PAC]_n$ posee

una mayor componente orbital respecto a los modelos $Ti^{(a)}[PAC]_n$. Esto es esperable debido a la transferencia de H1 a la superficie de TiO_2 en estos sistemas (Figuras 27A) y 27b)), lo cual conlleva a un alto grado de solapamiento orbital del hidrógeno H1 presente en PAC y O1' en la superficie de TiO_2 con orientación (100). Esto permite un incremento de la estabilidad de la energía de interacción global surfactantes – átomos de titanio para estos sistemas.

Una segunda consecuencia de esta transferencia del átomo H1 a la superficie de TiO_2 en los sistemas $Ti^{(a)}[PAC]_n$ es el incremento de la capacidad donora de carga de los oxígenos del grupo carboxilato a la superficie del semiconductor respecto al grupo carboxilato protonado. Este último efecto produce un incremento del solapamiento orbital entre los átomos O1-T1 lo que se traduce en una mayor repulsión de Pauli.

Por otra parte, los modelos simbolizados como $Ti^{(b)}[PAC]_n$ mostraron una menor estabilización energética respecto a la contribución orbital en comparación a los modelos $Ti^{(a)}[PAC]_n$. Esto es probablemente causado por la no transferencia de átomos de hidrógeno a la superficie de TiO_2 en los modelos $Ti^{(b)}[PAC]_n$, donde a su vez, la aparente retención de H1 en $Ti^{(b)}[PAC]_n$ es producida por la baja repulsión de Pauli presentada por estos sistemas.

Al adicionar una segunda molécula de PAC al modelo $Ti^{(b)}[PAC]$ (para formar $Ti^{(b)}[PAC]_2$) mostró un incremento de la energía de interacción global Surfactantes – Átomos de titanio a casi el doble respecto al valor de energía de interacción inicial, similar

a lo ocurrido con los sistemas $Ti^{(m)}[HDA]_n$. Mientras que al adicionar una segunda molécula de PAc al sistema $Ti^{(a)}[PAc]$ (para formar $Ti^{(a)}[PAc]_2$) no se obtuvo una duplicación del valor de energía de interacción Surfactantes – Átomos de titanio, la cual es debida a la no transferencia del átomo H2 a la superficie del semiconductor. Finalmente, el valor global de energía de interacción Surfactantes – Átomos de titanio presentes en los modelos $Ti^{(a)}[PAc]_n$ es mayor a la presentada por los modelos $Ti^{(b)}[PAc]_n$ con una mayor contribución orbital.

3.1.2.3- Estudio de las interacciones surfactante – surfactante en los modelos $Ti^{(m)}[X]_n$.

Las energías de interacción surfactante – surfactante (A-B) obtenidas en los sistemas $Ti^{(m)}[X]_2$ están comprendidas entre los valores -13 y -15 kcal/mol. Esto es acorde en magnitud a interacciones de dispersión comunes. Cuando la corrección D3 no es incluida a los sistemas $Ti^{(m)}[X]_2$, se obtienen magnitudes positivas a la interacción Surfactante - Surfactante (A-B), mostrando una interacción de carácter repulsivo. Estos resultados confirman que la contribución del término de dispersión a la energía de interacción Surfactante – Surfactante es el responsable que esta interacción exista. Lo anterior confirma que las interacciones Surfactantes – Surfactante en estos sistemas es netamente de naturaleza dispersiva. Esto también es confirmado a través de los análisis NCI mostrados en las Figuras 28 y 29, el cual muestra una interacción débil de tipo atractiva entre los hidrógenos de las cadenas alifáticas presentes en los surfactantes.

Adicionalmente, las energías de interacción Surfactante – Surfactante en los modelos $Ti^{(m)}[P]_2^{2-}$ muestra una energía de repulsión cercana a las 46 kcal/mol. Esto es debido a la cercanía presente entre los grupos carboxilato que se encuentran en forma aniónica causando una repulsión electrostática. Por lo tanto, los hidrógenos ácidos presentes en las moléculas de surfactante PAc, juegan un rol fundamental en la estabilización para dar paso a la interacción presente entre ambas moléculas de surfactante en los modelos $Ti^{(m)}[PAc]_2$.

3.2- Estudio de sistemas tipo $[Ti^{(m)}[X]_2]_2$ (X= HDA, PAc) (n= 1,2)

3.2.1- Estudio de modelos teóricos tipo $[Ti^{(a)}[X]_2]_2$ en los cuales los surfactantes interaccionan entre si de forma penetrante.

Para la evaluación de los modelos que involucran a dos monocapas semiconductor – surfactantes, donde las moléculas de surfactante de ambas monocapas se encuentran interaccionando entre sí en forma penetrante y el semiconductor está orientado en la cara (100) de la fase cristalina anatasa, se utilizaron los modelos construidos mostrados en la Figura 18. La separación entre cada monocapa está acorde a los valores obtenidos de separación interlaminar experimentales. La distancia entre cada monocapa TiO_2 – Surfactante en los modelos analizados se ha mantenido fija. Esto con el fin de evitar distorsiones en los modelos que afecten los resultados geométricos de los sistemas. Los resultados obtenidos al optimizar estos modelos, utilizando la metodología PBE-D3 y las

funciones base de Stuttgart son presentados en la Figura 30.

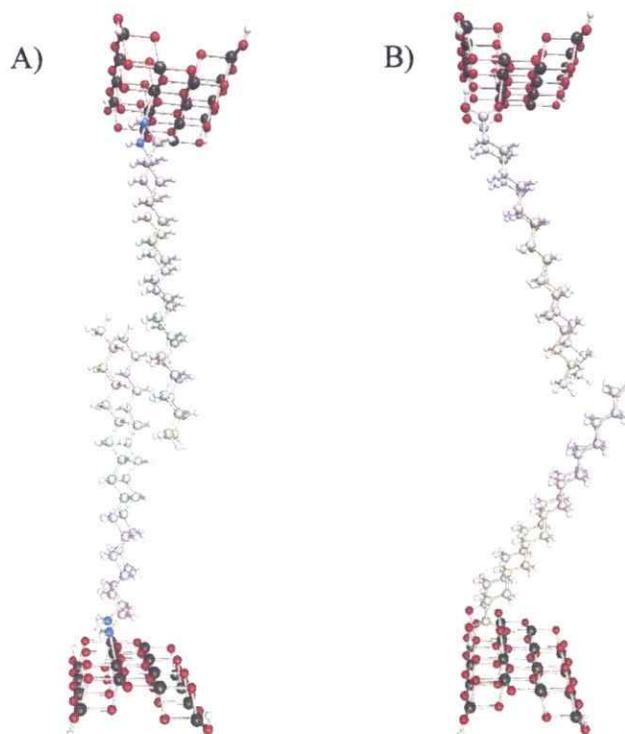


Figura 30. Modelos moleculares optimizados que representan la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas de los surfactantes HDA (A) y PAc (B) que inicialmente se encontraban interaccionando de manera penetrante. El semiconductor es una superficie de anatasa orientada en el plano (100).

A partir de la Figura 30 se desprende que aquellos modelos que inicialmente estaban constituidos por una interacción Surfactante – Surfactante de tipo penetrante evolucionan a una interacción de tipo lateral paralela. Esto puede ser atribuido a que las moléculas de surfactante al tratar de penetrarse entre sí en un espacio reducido se produce una repulsión intermolecular, lo cual es evitado alejándose las moléculas entre sí.

3.2.2- Estudio de modelos teóricos tipo $[\text{Ti}^{(m)}[\text{X}]_2]_2$ en los cuales los surfactantes interactúan entre sí de forma lateral.

Para la evaluación de los modelos que involucran a dos monocapas Semiconductor – Surfactantes donde las moléculas de surfactante de ambas monocapas se encuentran interactuando entre sí en forma lateral, se utilizaron los modelos construidos mostrados en la Figura 19 y 20 como geometrías de partida. Al igual que en punto 3.2.1, se han tomado los valores de distancia interlaminar experimentales como valores de referencia para cuantificar la distancia entre cada monocapa en los modelos analizados. La distancia entre las monocapas de los modelos analizados ha sido mantenida constante al igual que en caso anterior. Los resultados obtenidos para los sistemas $[\text{Ti}^{(m)}[\text{X}]_2]_2$ utilizando la metodología PBE-D3, se encuentran presentados en las Figuras 31 y 32.

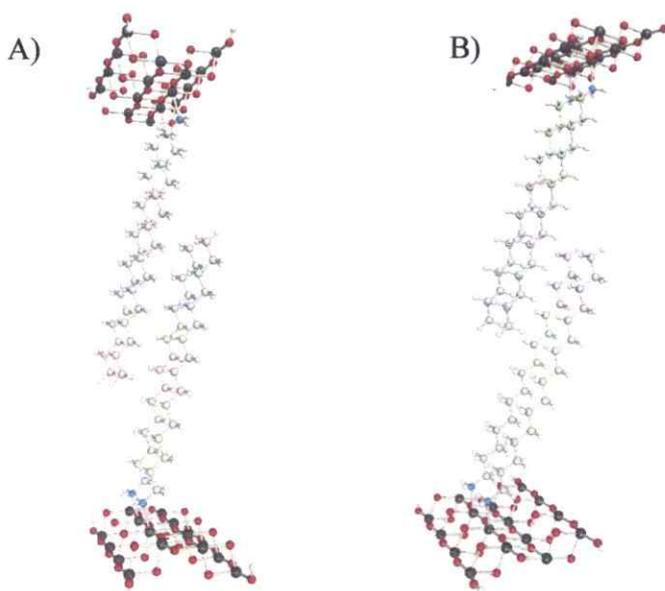


Figura 31. Modelos moleculares optimizados que representan la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas de los surfactantes HDA donde el semiconductor está orientado en los planos (100) (A) y (101) (B).

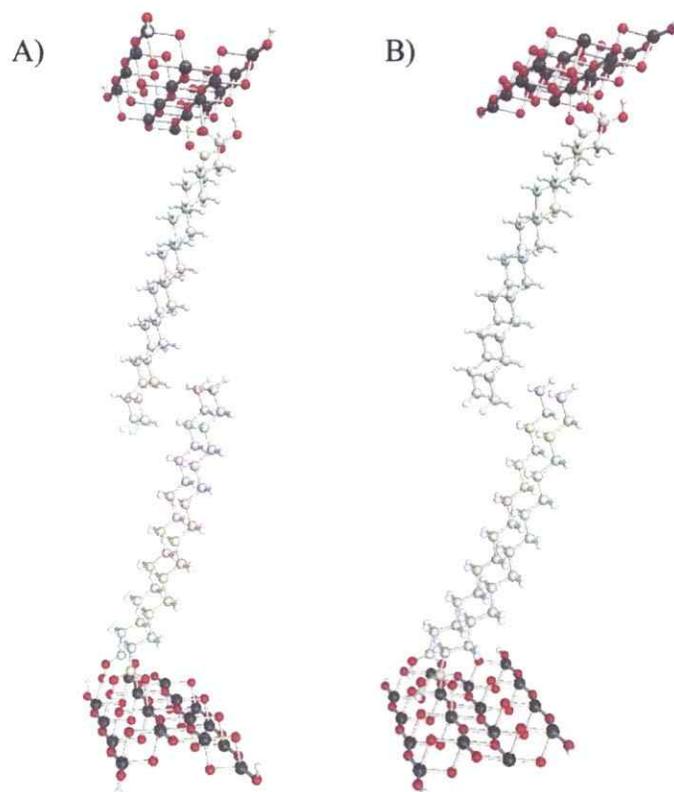


Figura 32 Modelos moleculares optimizados que representan la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas de los surfactantes PAC donde el semiconductor está orientado en los planos (100) (A) y (101) (B).

Los resultados presentados en las Figuras 31 y 32 muestran que las moléculas de surfactante tras la optimización se encuentran en posición similar a la geometría de partida. Esto significa que, no existe una variación sustancial en la mayoría de los modelos entre el modelo inicial y el modelo final.

Al optimizar el modelo $[\text{Ti}^{(a)}[\text{PAC}]_2]_2$ se observa que el hidrógeno que inicialmente se mostraba transferido a la superficie en el modelo monolaminar $\text{Ti}^{(a)}[\text{PAC}]_2$, se encuentra nuevamente más cercano al grupo carboxilato del surfactante. En estos modelos se pierde

los efectos entregados en la formación de la interacción SSHB con contribución orbital del sistema final.

Para dilucidar qué modelo final es el más estable (descritos en los puntos 3.2.1 y 3.2.2), es necesario establecer un parámetro energético que permita su comparación. Uno de esos parámetros es la diferencia de energía entre el modelo lateral y el modelo penetrante. Este parámetro se representa en la Ecuación 9.

$$\Delta E_{P \rightarrow L} = E_L - E_P \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde $\Delta E_{P \rightarrow L}$ es la diferencia de energía entre el modelo penetrante optimizado (E_P) y el modelo lateral optimizado (E_L).

Dado que no se construyeron modelos tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ donde los surfactantes de cada capa interactúen entre sí en forma penetrante. La energía $\Delta E_{P \rightarrow L}$ solo fue calculada para los modelos que consideren una superficie de anatasa orientada en el plano (100). Los resultados obtenidos tanto para los modelos que consideran a los surfactantes HDA y PAc se consignan en la Tabla 7.

Tabla 7. Resultados energéticos obtenidos para la diferencia entre la energía del sistema del modelo lateral optimizado E_L presentados en el punto 3.2.2 y la energía del sistema del modelo penetrante optimizado E_P presentados en el punto 3.2.1.

Sistema	E_L (a.u)	E_P (a.u)	$\Delta E_{P \rightarrow L}$ (a.u)	$\Delta E_{P \rightarrow L}$ (kcal/mol)
$[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$	-3460,30724330886	-3460,29448583701	-0,012757472	-8,00
$[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAc}]_2]_2$	-3542,06678089734	-3542,06091786303	-0,005863034	-3,68

Al observar los valores obtenidos en la Tabla 7, se puede apreciar que el ordenamiento lateral optimizado del modelo $[\text{Ti}^{(a)}[\text{X}]_2]_2$ es mucho más estable que los modelos penetrantes optimizados. Por lo tanto, se optará por trabajar sobre los modelos que consideran un ordenamiento lateral. Dado que al optimizar todos los modelos contenidos en $[\text{Ti}^{(m)}[\text{X}]_2]_2$ no hubo cambios sustanciales en el ordenamiento de los surfactantes, se puede generalizar que los modelos $[\text{Ti}^{(m)}[\text{X}]_2]_2$ donde ambas monoláminas están unidas a partir de interacciones laterales entre los surfactantes, serán los más estables.

3.2.3- Validación estructural de modelos teóricos tipo $[\text{Ti}^{(m)}[\text{X}]_2]_2$ (X=HDA,PAc) en los cuales los surfactantes interaccionan entre sí de forma lateral.

Para la validación estructural de los modelos $[\text{Ti}^{(m)}[\text{X}]_2]_2$ como un sistema representativo de los nanocompósitos obtenidos experimentalmente, es necesario tener como referencia algunos parámetros experimentales determinados previamente. Entre esos parámetros se cuentan los estudios de difracción de rayos X de polvo de los nanocompósitos modelados en esta investigación. Los difractogramas experimentales usados como referencia son mostrados en la Figura 33.⁶³

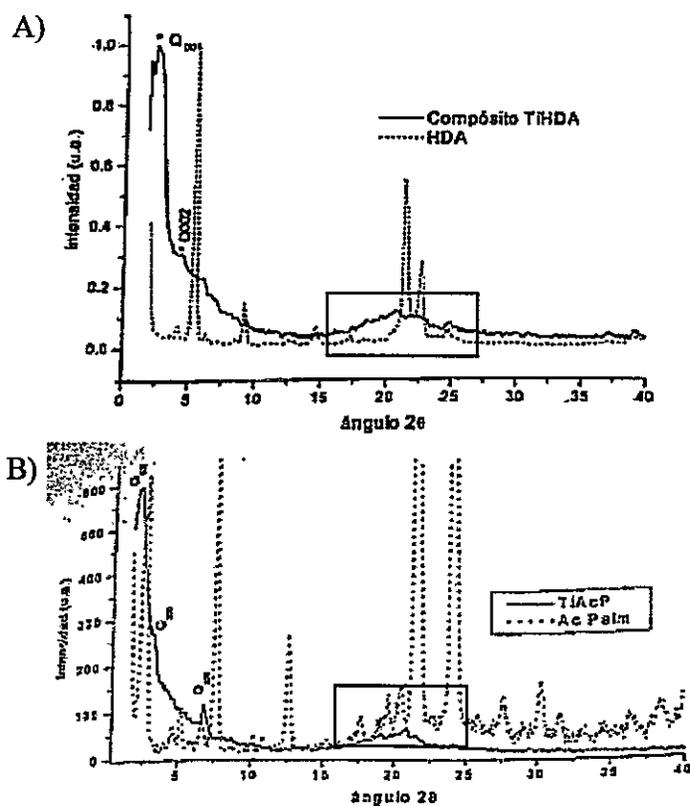


Figura 33. Difractogramas de rayos X experimentales de los compósitos $[Ti[HDA]_2]_2$ (A) y $[Ti[PAc]_2]_2$ (B). La zona marcada señala la aparición de picos de difracción que corresponden a los surfactantes en su estado puro. Todos los sistemas estudiados presentan un exceso de surfactante como impurezas.⁶³

Con el fin de comparar los modelos constituidos por una bicapa que se ilustraron en las Figuras 31 y 32 con los correspondientes patrones de difracción de rayos X experimentales, se buscaron zonas posibles de replicar para construir una celda unitaria que represente al sólido extendido. Las celdas unitarias construidas para los modelos presentados en las Figuras 31 y 32 son ilustran en las Figuras 34 y 35.

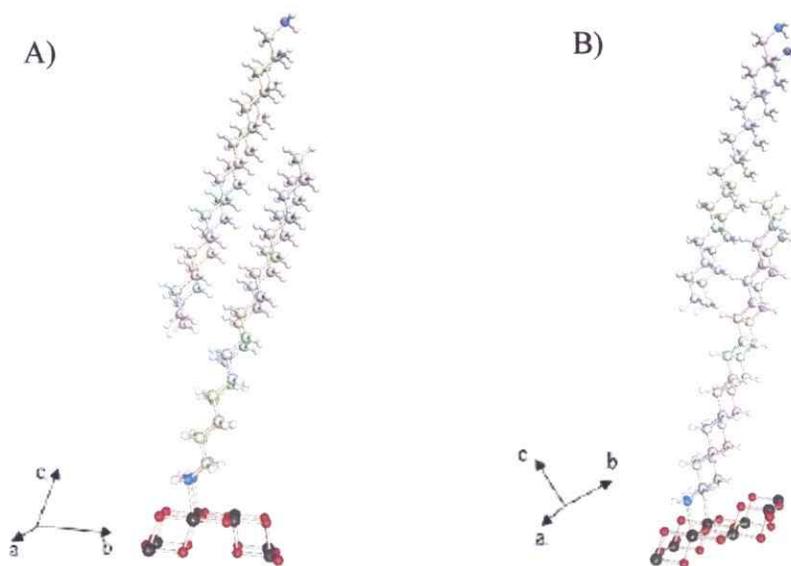


Figura 34. Celda unitaria de los modelos que representan la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas del surfactante HDA interaccionando de manera lateral. El semiconductor es una superficie de anatasa orientada en el plano (100) (A) y (101) (B). Los ejes cartesianos corresponden a los ejes cristalinos de una celda unitaria.

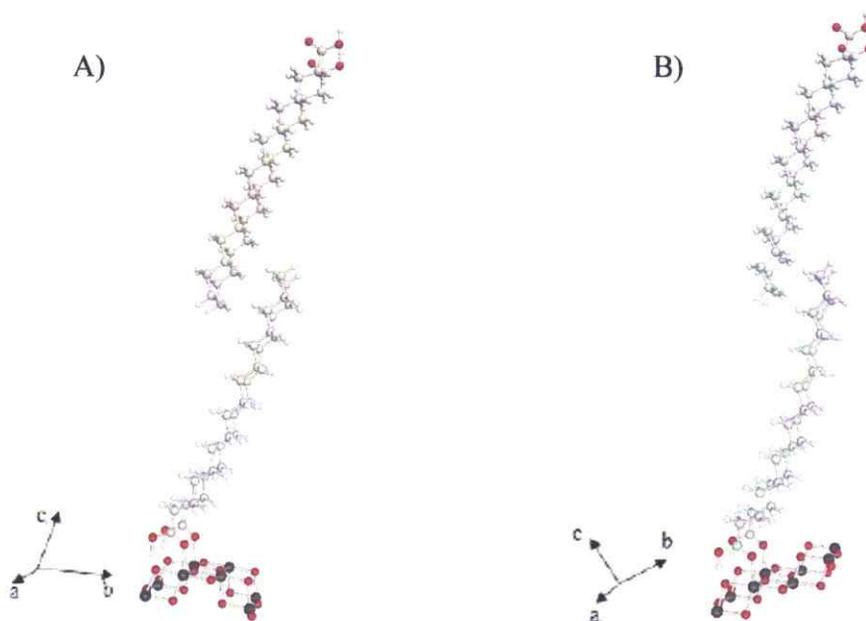


Figura 35. Celda unitaria de los modelos que representan la interacción entre dos monocapas compuestas por semiconductor y moléculas del surfactante PAc interaccionando de manera lateral. El semiconductor es una superficie de anatasa orientada en el plano (100) (A) y (101) (B). Los ejes cartesianos corresponden a los ejes cristalinos de una celda unitaria.

Tras construir las diferentes celdas unitarias se realizó una simulación de patrón de difracción de rayos X utilizando el programa Diamond v3.0 de la empresa Crystal Impact.¹⁵³ Para la simulación se requiere definir la celda unitaria, definir los parámetros de red de la misma y definir el grupo de simetría al cual pertenece el sistema a simular. En todos los casos al ordenarse el semiconductor en forma laminar por interacción con el surfactante, el primero pierde su simetría tomando una estructura asimétrica. Por lo tanto, el grupo cristalográfico de simetría para todos los nanocompuestos en estudio es P1.

3.2.3.1- Validación estructural de modelos teóricos tipo $[\text{Ti}^{(a)}[\text{X}]_2]_2$ (X=HDA,PAc) en los cuales los surfactantes interaccionan entre sí de forma lateral.

Los resultados obtenidos para la simulación del patrón de difracción de rayos X para los modelos generalizados como $[\text{Ti}^{(a)}[\text{X}]_2]_2$, donde el semiconductor está orientado en el plano (100) de la fase cristalina anatasa se presentan en las Figuras 36 y 37. En todas esas figuras se muestran las simulaciones a partir de los modelos considerando tanto el nanocompuesto completo (TiO_2 con el surfactante), como aquellos simulados considerando sólo la matriz inorgánica del sistema.

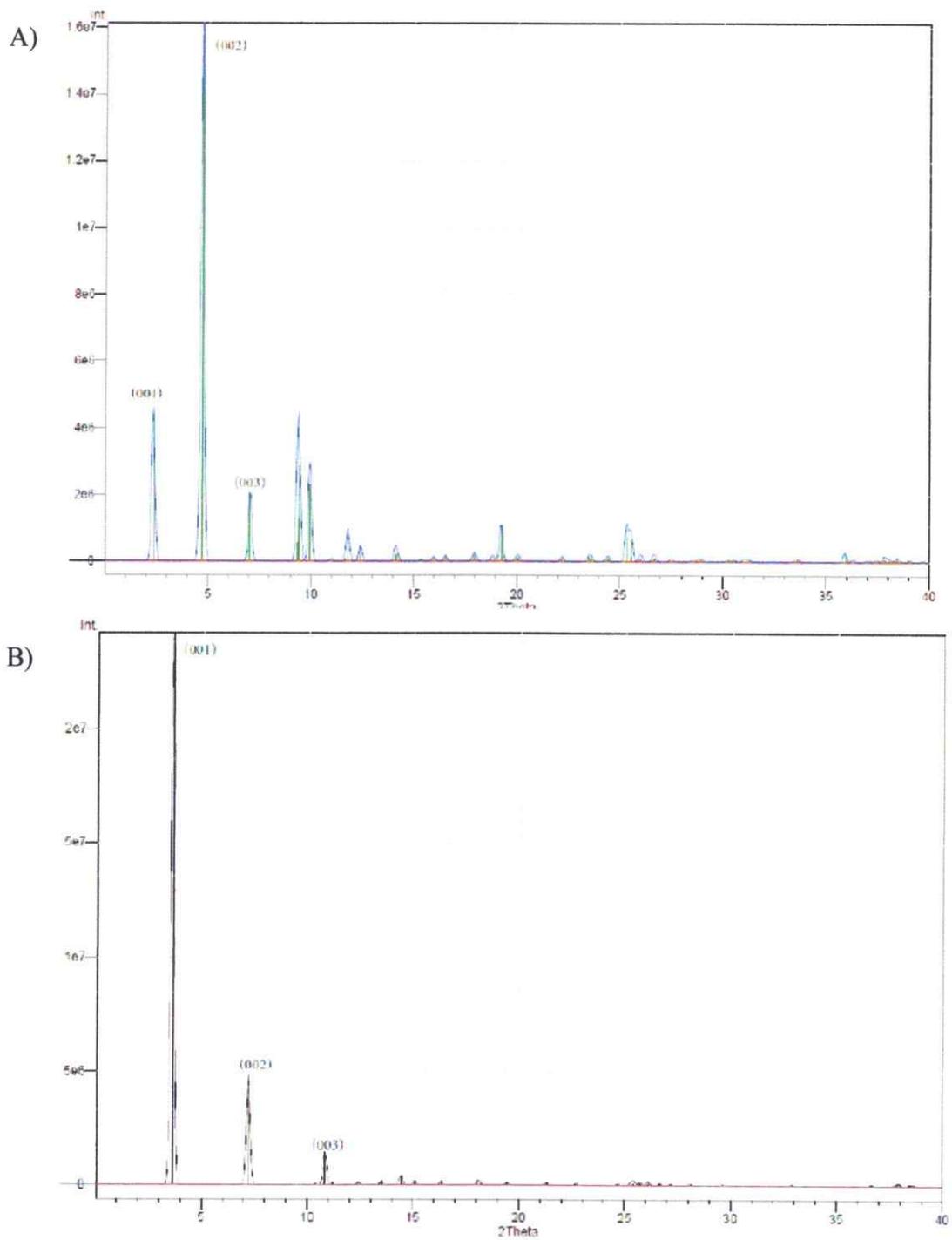


Figura 36. Simulación del patrón de difracción de rayos X teóricos de los modelos $[\text{Ti}^{(a)}[\text{HDA}]_2]_2$, donde la bicapa formada se encuentra a una separación de $37,8 \text{ \AA}$, contemplando la presencia de los surfactantes (A) y sin la presencia de estos (B).

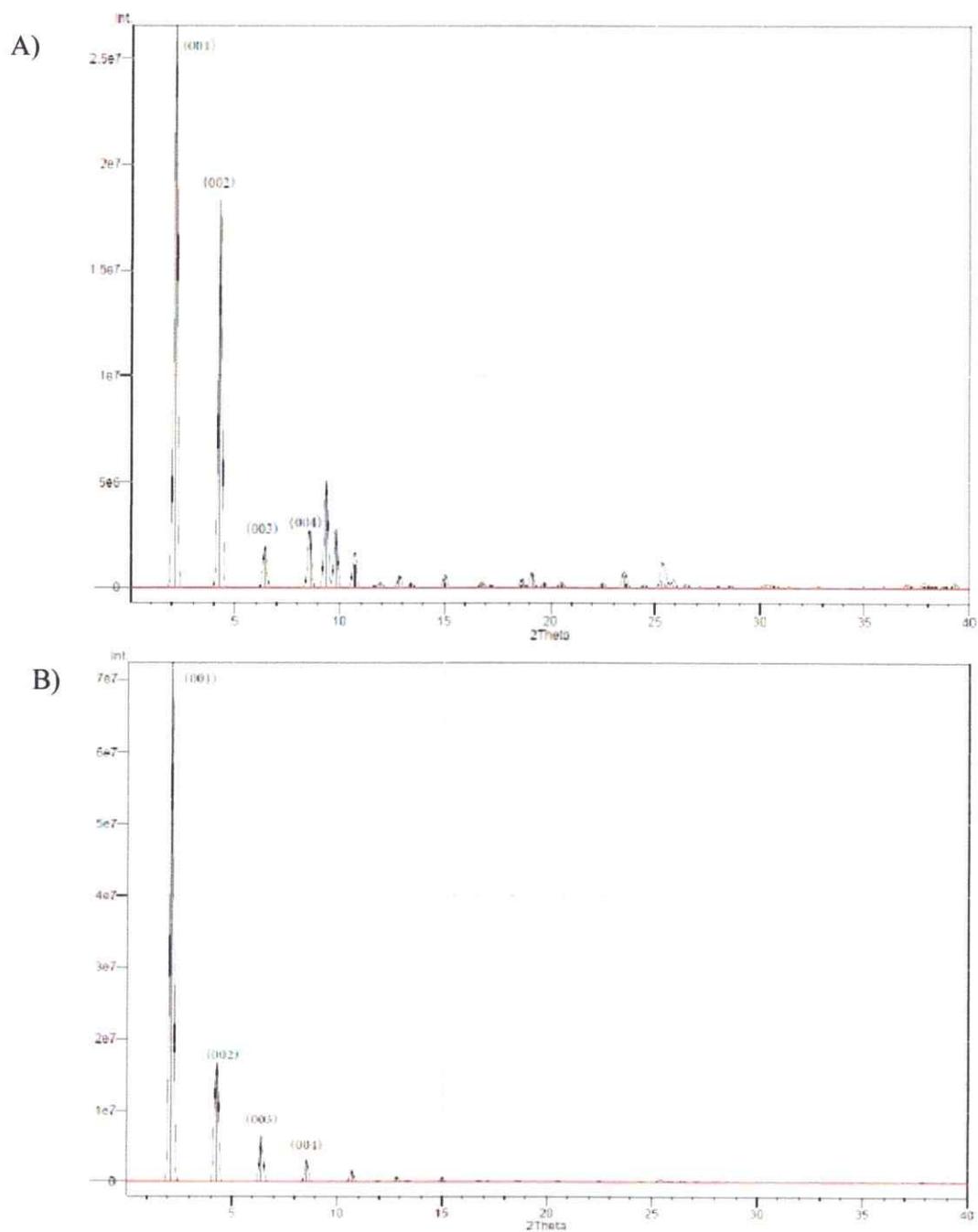


Figura 37. Simulación del patrón de difracción de rayos X teóricos de los modelos $[Ti^{(4)}[PAC]_2]_2$, donde la bicapa formada se encuentra a una separación de 41,5 Å, contemplando la presencia de los surfactantes (A) y sin la presencia de estos (B).

Al observar los patrones de difracción de rayos X simulados para los sistemas tipo $[\text{Ti}^{(a)}[\text{X}]_2]_2$, se desprende que existe una concordancia en la posición de los planos cristalinos caracterizados en el difractograma teórico respecto al patrón de difracción experimental. Sin embargo, para algunas señales, no existe una concordancia respecto a las intensidades de los picos de difracción más característicos (ver Figuras 33, 36A) y 37A). Por otra parte, al analizar el patrón de difracción de los modelos $[\text{Ti}^{(a)}[\text{HDA}]_2]_2$ y $[\text{Ti}^{(a)}[\text{PAC}]_2]_2$ cuando han sido removidos las moléculas de surfactantes se refleja una concordancia mejor en las intensidades entre los picos de difracción teóricos y experimentales.

Desde este análisis se puede apreciar que la presencia de los surfactantes dentro de la red cristalina juega un papel crucial en las intensidades presentadas por cada uno de los picos de difracción de los planos cristalinos más característicos del sistema. Además, en los modelos no se han contemplado distorsiones locales que sufren los sólidos extendidos que también deben reflejarse en las intensidades observadas en los picos de difracción experimentales.

3.2.3.1- Validación estructural de modelos teóricos tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ (X=HDA,PAC) en los cuales los surfactantes interaccionan entre sí de forma lateral.

Los resultados obtenidos para la simulación del patrón de difracción de rayos X para los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$ y $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$, donde el semiconductor está orientado

en el plano (101) de la fase cristalina anatasa son presentados en las Figuras 38, y 39.

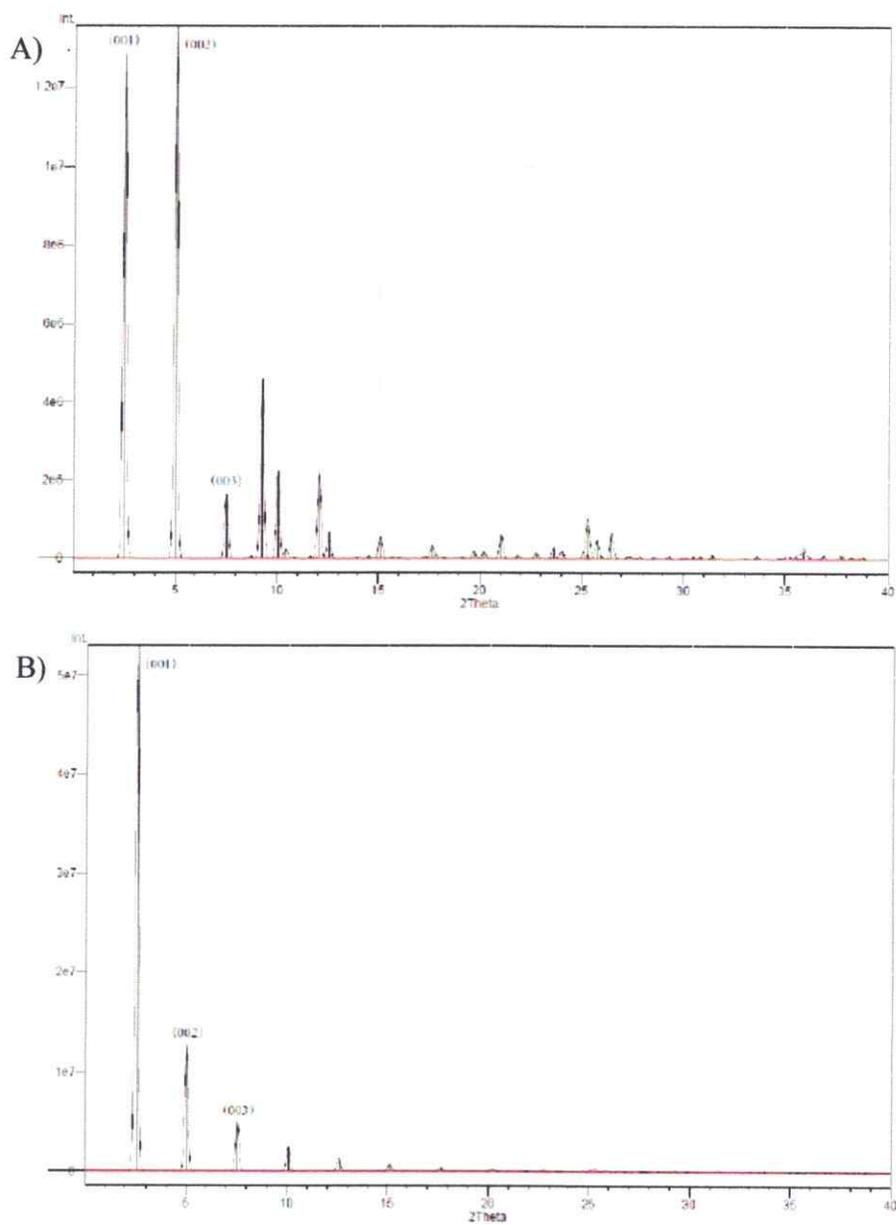


Figura 38. Simulación del patrón de difracción de rayos X teóricos de los modelos $[\text{Ti}^{(\text{IV})}[\text{HDA}]_2]_2$, donde la bicapa formada se encuentra a una separación de 37,8 Å, contemplando la presencia de los surfactantes (A) y sin la presencia de estos (B).

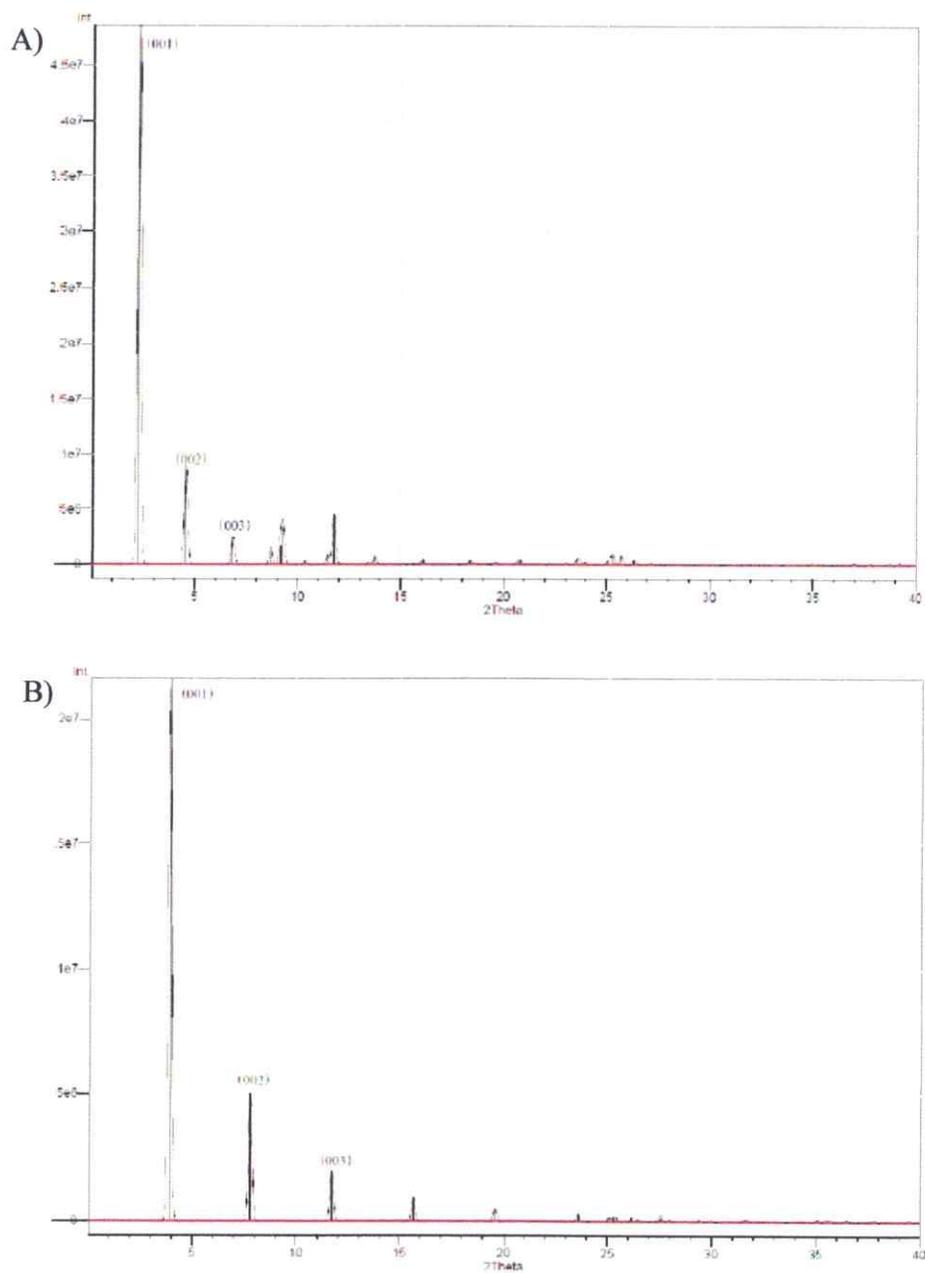


Figura 39. Simulación del patrón de difracción de rayos X teóricos de los modelos $[Ti^{(IV)}(PAC)_2]_2$, donde la bicapa formada se encuentra a una separación de 41,5 Å, contemplando la presencia de los surfactantes (A) y sin la presencia de estos (B).

Los patrones de difracción de rayos X simulados para los modelos mostrados anteriormente, al igual que aquellos para la cara (100), muestran que existe una buena concordancia de la posición de los planos cristalinos en el difractograma teórico con aquellos en el patrón de difracción experimental. Sin embargo, al igual que en el caso anterior, las intensidades de algunas señales no concuerdan con las correspondientes en el difractograma experimental (ver Figuras 23, 38A) y 39A)). Por otra parte, el patrón de difracción teóricos de los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$ y $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$ refleja una concordancia entre las intensidades de los picos de difracción teóricos y experimentales independientemente de la presencia de surfactante.

De lo anterior, se desprende que los modelos que contemplan tanto la orientación (100) como la (101) son una buena aproximación estructural para representar los compósitos híbridos a base de TiO_2 sintetizados experimentalmente. Por otra parte, es inviable que ambas orientaciones espaciales del semiconductor sean una buena representación estructural de un mismo nanocompósito. Por lo tanto, se debe buscar otro parámetro que permita decidir cuál de esos modelos es el más representativo de los nanocompósitos experimentales. Al igual que en la sección 3.2.2, para dilucidar qué modelo final es más estable se requiere de un parámetro energético adecuado para ello. Uno de estos parámetros es la diferencia energética entre la energía presentada por el modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$, en el cual, el semiconductor está orientado en la cara (101) y el modelo $[\text{Ti}^{(a)}[\text{X}]_2]_2$, en el cual, el semiconductor está orientado en la cara (100). Este parámetro se representa en la Ecuación 10.

$$\Delta E_{100 \rightarrow 101} = E_{101} - E_{100}$$

Ecuación 10

Donde: $\Delta E_{100 \rightarrow 101}$ es la diferencia de energía entre el modelo en el cual el semiconductor posee una orientación (101) (E_{101}) y el modelo en el cual el semiconductor posee una orientación (100) (E_{100}).

Las energías de intercambio de orientación del semiconductor de $[\text{Ti}^{(a)}[\text{X}]_2]_2$ a $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$, utilizando los surfactantes HDA y PAc se consignan en la tabla 8.

Tabla 8. Resultados obtenidos para la diferencia entre la energía del sistema del modelo $[\text{Ti}[\text{X}]_2]_2$ cuando el semiconductor está orientado en la cara (101) y la energía del sistema del modelo $[\text{Ti}[\text{X}]_2]_2$ cuando el semiconductor está presentando una orientación en el plano (100).

Sistema	E_{101} (a.u)	E_{100} (a.u)	$\Delta E_{101 \rightarrow 100}$ (a.u)	$\Delta E_{101 \rightarrow 100}$ (kcal/mol)
$[\text{Ti}[\text{HDA}]_2]_2$	-3460.38321041202	-3460.30724330886	-0.075967103	-47.67
$[\text{Ti}[\text{PAc}]_2]_2$	-3542.09421916381	-3542.05678089734	-0.037438266	-23.49

Al observar los valores obtenidos se puede apreciar que los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ son mucho más estables que los modelos $[\text{Ti}^{(a)}[\text{X}]_2]_2$. Como consecuencia de ello, se determinó para efectos de este trabajo que los modelos en donde el semiconductor está orientado en el plano (101) son los modelos más apropiados para representar a los nanocompuestos experimentales.

3.2.4- Análisis de transferencia de carga surfactante - semiconductor en modelos teóricos tipo $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$ (X=HDA, PAc).

Para evaluar el flujo de densidad de carga entre el semiconductor y las moléculas de surfactante en los sistemas $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$ se realizó un análisis de población de carga (NPA). Los resultados obtenidos al realizar dicho análisis a los sistemas $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$ es presentado en la Tabla 9.

Tabla 9. Resultados del análisis NPA realizados a los modelos del tipo $[Ti^{(m)}[X]_2]_2$

Sistema	Semiconductor	$[X]_2$
$[Ti^{(b)}[HDA]_2]_2$	-0,84285	0,84295
$[Ti^{(b)}[PAc]_2]_2$	-0,54323	0,54315

A partir de estos resultados, se desprende que en todos los casos aquí estudiados existe una transferencia de carga que va desde los surfactantes hacia el semiconductor. Por otra parte, se observa que el surfactante HDA transfiere una mayor cantidad de carga al semiconductor que el surfactante PAc. Esto puede ser atribuido a la mayor disponibilidad del par electrónico libre del grupo amino respecto a los electrones libres del grupo carboxilato, los cuales se encuentran más deslocalizados dentro del grupo funcional mismo.

3.2.5- Estudio de propiedades ópticas de los modelos tipo $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$ (X=HDA, PAc, LH).

En la caracterización un sólido extendido, uno de los parámetros ópticos más

usuales es la región de banda prohibida (*band gap*). Ello especialmente porque a partir de este parámetro es posible estimar la capacidad conductora de un sólido en particular. Esta energía *band gap* se estima a partir de la diferencia energética entre el límite inferior de la banda de conducción y el límite superior de la banda de valencia del sólido. Sin embargo, para efectos de este trabajo que trata modelos moleculares, se trabajó bajo la aproximación que la energía del nivel HOMO (*High Occupied Molecular Orbital*) de los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ es equivalente a la energía del límite superior de la banda de valencia y que la energía del nivel LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) es equivalente a la energía del límite inferior de la banda de conducción. Por lo tanto, la energía de la región de banda prohibida para los modelos estudiados queda determinada por la Ecuación 11.

$$\Delta E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad \text{Ecuación 11}$$

3.2.5.1- Estudio de propiedades ópticas de los modelos tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ (X=HDA, PAc) utilizando la metodología PBE-D3 y funciones base de Stuttgart.

Las energías de la región de banda prohibida calculadas para los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ utilizando la metodología PBE-D3 se consignan en la Tabla 10.

Tabla 10. Energía de región de banda prohibida (*Band-gap*) calculado a partir de los modelos del tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ utilizando la metodología de cálculo PBE-D3

Sistema	E_{HOMO} PBE-D3 (eV)	E_{LUMO} PBE-D3 (eV)	ΔE_g PBE-D3 (eV)	$\Delta E_g \text{ EXP}$ (eV)
$[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$	-5,7025	-4,1214	1,581	3,700
$[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAc}]_2]_2$	-5,7015	-4,0948	1,607	3,500
Cluster Anatasa	-5,9330	-4,2700	1,663	3,200

Al observar la Tabla 10 se aprecia que no existe una variación significativa entre los valores de band gap de los modelos presentados. Sin embargo, se observa que para los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ existe una desestabilización tanto de los orbitales HOMO como de los orbitales LUMO con respecto al modelo conformado por una bicapa de anatasa (101) sin surfactante. Por otra parte, se aprecia que los valores registrados para las energías *band gap* obtenidas a partir de la metodología PBE-D3 son menores que los valores experimentales. Esto puede ser atribuido a la carencia de la componente Hartree – Fock para representar los fenómenos de intercambio electrónico presentes en los sistemas estudiados.

3.2.5.2- Estudio de propiedades ópticas de los modelos tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ (X=HDA, PAc, LH) utilizando la metodología B3LYP-D3 y funciones base de Stuttgart.

En literatura se ha reportado que una de las funcionales que entrega resultados más satisfactorios para compuestos a base de TiO_2 es la funcional híbrida B3LYP, debido a su porcentaje de componente Hartree – Fock.¹¹ El costo computacional que implica trabajar con funcionales híbridas debido a la gran cantidad de átomos que tienen los modelos

$[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ compromete bastantes recursos computacionales al realizar una optimización de geometría utilizando la funcional B3LYP. Sin embargo, si es posible tomar como referencia la estructura optimizada con la metodología PBE-D3 y posteriormente realizar un análisis de estructura electrónica del sistema (*singlepoint*) utilizando la funcional B3LYP.

Los resultados obtenidos para el band gap en los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ utilizando la funcional B3LYP, se consignan en la Tabla 11.

Tabla 11. Energía de región de banda prohibida (*Band gap*) calculado a partir de los modelos del tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ utilizando la metodología de cálculo B3LYP-D3.

Sistema	E_{HOMO} B3LYP-D3 ^a (eV)	E_{LUMO} B3LYP-D3 ^a (eV)	ΔE_g B3LYP-D3 ^a (eV)	$\Delta E_{g \text{ EXP}}$ (eV)
$[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$	-6,7099	-3,5572	3,1527	3,700
$[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$	-6,7254	-3,5222	3,2032	3,500
Cluster Anatasa	-6,9745	-3,7029	3,2716	3,200

^a indica que las energías presentadas por la funcional B3LYP, fueron calculadas usando una geometría obtenida mediante la metodología PBE-D3.

Al observar la Tabla 11 nuevamente se aprecia que no existe una variación significativa entre los valores de *band gap* de los modelos. Además, al igual que en los cálculos realizados utilizando la metodología PBE-D3 se observa una desestabilización de los orbitales HOMO y LUMO cuando se toma en cuenta la presencia de moléculas de surfactantes. Esta desestabilización observada para todos los modelos del tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ se puede atribuir a la fijación en el espacio de los átomos del cluster que representa al semiconductor para así evitar la deformación del mismo. Está fijación de los átomos en el espacio impide que los átomos pertenecientes al cluster puedan moverse a medida que el

sistema sufre un cambio en su densidad electrónica. Así, al recibir densidad de carga desde las moléculas de surfactante y reordenarse la densidad electrónica en el cluster se genera una desestabilización de los orbitales HOMO y LUMO.

Para corroborar la aproximación realizada anteriormente se obtuvieron las energías para los niveles HOMO y LUMO, así como la energía *band gap* de los sistemas $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ utilizando la funcional B3LYP para un sistema que fue optimizado estructuralmente bajo esta misma funcional, contemplando la corrección D3 incluyendo la dispersión. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 12, mientras que las estructuras geométricas finales luego de realizar el proceso de optimización de geometría son presentados en el Anexo 2.

Tabla 12. Energía de región de banda prohibida (Band gap) calculado a partir de los modelos del tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ utilizando la metodología de cálculo B3LYP-D3.

Sistema	E_{HOMO} B3LYP-D3 ^b (eV)	E_{LUMO} B3LYP-D3 ^b (eV)	ΔE_g B3LYP-D3 ^a (eV)	ΔE_g B3LYP-D3 ^b (eV)	$\Delta E_{g \text{ EXP}}$ (eV)
$[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$	-6,6904	-3,5491	3,1527	3,1410	3,700
$[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$	-6,7101	-3,5183	3,2032	3,1920	3,500
$[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$	-6,5693	-3,4750	-	3,0940	3,500
Cluster Anatasa	-6,9745	-3,7029	3,2716	3,2716	3,200

^a indica que las energías presentadas por la funcional B3LYP, fueron calculadas usando una geometría obtenida mediante la metodología PBE-D3. ^b indica que las energías presentadas por la funcional B3LYP, fueron calculadas usando una geometría obtenida mediante la metodología B3LYP-D3.

Al analizar los datos presentados en la Tabla 12 se puede apreciar que no existe diferencias entre los resultados obtenidos. Por lo tanto, para los sistemas simbolizados como $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$, al realizar un cálculo *singlepoint* utilizando la funcional B3LYP a una

estructura optimizada geoméricamente a partir de la metodología PBE-D3 es una buena aproximación para describir ópticamente a este tipo de compuestos.

Ha sido descrito en literatura el compósito híbrido compuesto de LH y TiO_2 , publicado por Benavente y colaboradores.⁶⁰ Se diseñó el modelo llamado $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$ bajo las condiciones de distancia interlaminar presentadas en literatura. La estructura geométrica para el modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$ luego de realizar el proceso de optimización de geometría mediante la funcional B3LYP-D3 es presentada en el Anexo 2. Los resultados obtenidos de la simulación del patrón de difracción de rayos X de polvo para el modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$ son mostrados en el Anexo 3, mientras que los resultados de energía *band-gap* obtenidos para este modelo fueron presentados en la Tabla 12.

3.2.5.3- Efecto de la distancia interlaminar en las propiedades ópticas de los modelos tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ (X=HDA, PAc, LH) utilizando la metodología B3LYP-D3 y funciones base de Stuttgart.

Para evaluar el efecto de la separación de las dos monocapas de TiO_2 sobre las propiedades ópticas del sistema fue necesario comparar los *band gap* en los modelos constituidos por una bicapa formada por la interacción entre dos monocapas (modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$) con aquellos constituidos solamente por una monocapa (modelos $\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2$). Esta comparación fue hecha bajo el supuesto de que la distancia entre las dos monocapas es tan grande, que prácticamente, cada una de las monocapas se encuentra

electrónicamente aislada del resto del sistema. Por otra parte, para este estudio se construyó un nuevo sistema designado como [Cluster Anatasa]₃, el cual considera el apilamiento de tres monocapas de anatasa, teniendo estas una distancia interlaminar de 0 Å entre cada capa. Los valores de *band gap* calculados para modelos constituidos por surfactantes y solo una monolamina de TiO₂, se consignan en la Tabla 13, mientras que en la Tabla 14 se describen los resultados obtenidos para el valor de la energía *band-gap* obtenida para el modelo representado por una bicapa y la energía *band-gap* obtenida para los modelos monolaminares.

Tabla 13. Energía de región de banda prohibida (*Band-gap*) calculado a partir de los modelos del tipo Ti^(b)[X]₂ utilizando la metodología de cálculo B3LYP-D3. [Cluster Anatasa]₃ corresponde al apilamiento de tres monocapas del cluster H₄Ti₁₆O₃₄.

Sistema	E_{HOMO} B3LYP-D3 (eV)	E_{LUMO} B3LYP-D3 (eV)	ΔE_g B3LYP-D3 (eV)	$\Delta E_{g\ EXP}$ (eV)
^a Ti ^(b) [HDA] ₂	-6,6937	-3,5402	3,1535	3,700
^a Ti ^(b) [PAC] ₂	-6,7166	-3,5144	3,2022	3,500
^b Ti ^(b) [LH] ₂	-6,5751	-3,4783	3,0968	3,500
Cluster Anatasa	-6,9735	-3,7023	3,2712	3,200
[Cluster Anatasa] ₃	-6,2378	-4,1454	2,0924	3,200

^a Indica que las energías presentadas por la funcional B3LYP, fueron calculadas usando una geometría obtenida mediante la metodología PBE-D3. ^b Indica que las energías presentadas por la funcional B3LYP fueron calculadas usando una geometría obtenida mediante la metodología B3LYP-D3.

Tabla 14. Comparación de energía de región de banda prohibida (*Band-gap*) entre los modelos tipo $Ti^{(b)}[X]_2$ y $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$, utilizando la metodología de cálculo B3LYP-D3. [Cluster Anatasa]₃ corresponde al apilamiento de tres monocapas del cluster $H_4Ti_6O_{34}$.

Sistema	ΔE_g B3LYP-D3 (eV)	ΔE_g B3LYP-D3 modelos $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$ (eV)	ΔE_g EXP (eV)
^a $Ti^{(b)}[HDA]_2$	3,1535	3,1527	3,700
^a $Ti^{(b)}[PAC]_2$	3,2022	3,2032	3,500
^b $Ti^{(b)}[LH]_2$	3,0968	3,0940	3,500
Cluster Anatasa	3,2712	3,2716	3,200
[Cluster Anatasa] ₃	2,0924	-	3,200

^a Indica que las energías presentadas por la funcional B3LYP, fueron calculadas usando una geometría obtenida mediante la metodología PBE-D3. ^b Indica que las energías presentadas por la funcional B3LYP fueron calculadas usando una geometría obtenida mediante la metodología B3LYP-D3.

A partir de los datos obtenidos en las Tablas 13 y 14 se aprecia que respecto a los modelos Cluster Anatasa y [Cluster Anatasa]₃, existe una dependencia tanto de la distancia entre capas como también del tamaño del cluster en estudio. Al comparar los resultados de energía *band gap* de los modelos Cluster Anatasa y [Cluster Anatasa]₃ se observa una disminución del *band gap* a medida que se reduce la distancia entre las capas y, a la vez, del aumento del tamaño del cluster. Esto se debe a la pérdida del efecto de confinamiento cuántico generada por el ensanchamiento de las bandas de valencia y de conducción del cluster.

Al comparar los valores de *band-gap* de los modelos $Ti^{(b)}[X]_2$ con aquellos obtenidos para los modelos $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$, no se observa un cambio significativo en los valores de energía, tanto en los niveles HOMO y LUMO, como también en los valores de energía *band gap*. Tomando en consideración la relación entre la distancia entre las monocapas en los modelos y el valor de energía *band gap* de los mismos, se desprende que, siendo las distancias interlaminares grandes en los modelos $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$, no existe una

interacción orbital entre ambas monocapas de semiconductor. Por lo tanto, el valor de *band gap* en los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ se corresponde con el que generaría una única monocapa semiconductor – surfactantes $\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2$.

3.2.5.4- Efecto del reordenamiento de los átomos de Titanio por la presencia de surfactantes en propiedades ópticas de los modelos tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ (X=HDA, PAc, LH) utilizando la metodología B3LYP-D3 y funciones base de Stuttgart.

Al analizar los resultados de las Tablas 11, 12, 13 y 14, se observa que no existe relación alguna entre los valores de *band-gap* experimentales de los nanocompuestos y aquellos de los modelos simbolizados como $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$. Esta tendencia se atribuye a la poca libertad al movimiento de los átomos que constituyen el cluster cuando están interaccionando con las moléculas de surfactantes (Discutido en el punto 3.2.5.3). Para sobrellevar este impedimento, se realizaron nuevos cálculos de optimización de geometría a los modelos mencionados anteriormente. Dado que en la sección 3.1 fue demostrado el carácter local que poseen las interacciones surfactantes – átomos de titanio, para estos nuevos modelos se dejaron en libertad de movimiento a los átomos titanios que se encuentran en contacto directamente con los surfactantes (señalados como Ti1 y Ti2). La metodología descrita anteriormente fue utilizada tanto para los sistemas simbolizados como $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ como también a aquel modelo que describe al semiconductor sin la presencia de surfactantes (blanco). Esto con el fin de obtener un valor referencial de energía *band-gap* para ser comparado con los modelos que si presentan surfactantes en su

estructura. Los resultados de las optimizaciones de geometría resultantes de los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$ se presentan en la Figura 40.

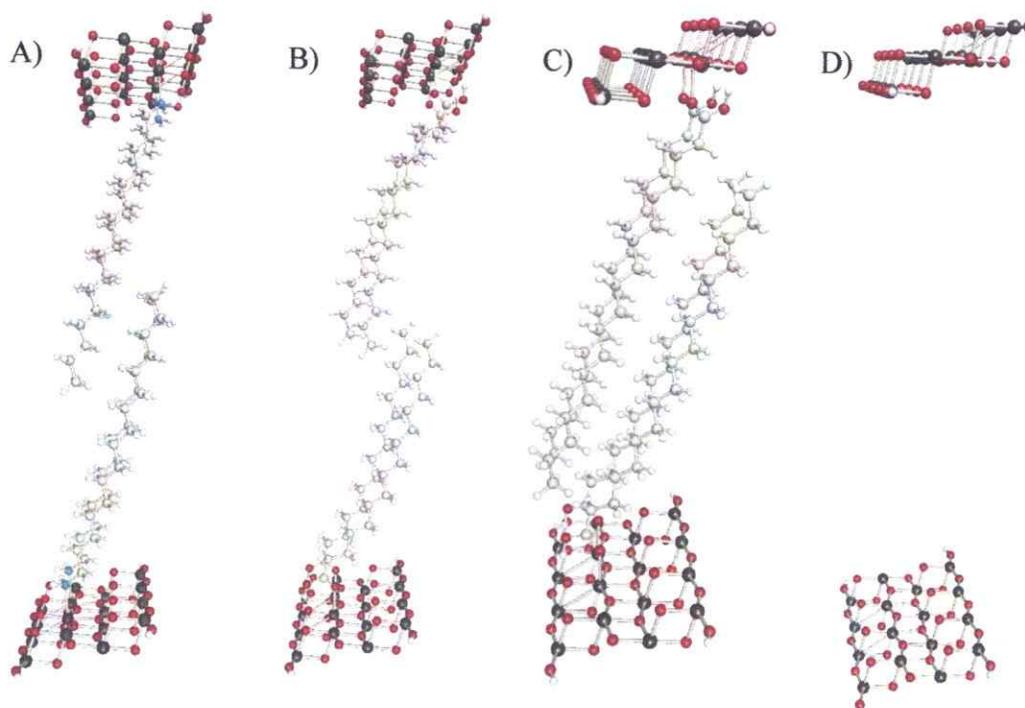


Figura 40. Modelos moleculares del tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ luego de optimizar los átomos de titanio que se encuentran en contacto con los surfactantes HDA (A), PAc (B), LH (C) y sin surfactante alguno (D). A), B) y D) fueron optimizados mediante la metodología PBE-D3 mientras que C) fue optimizado mediante la metodología B3LYP-D3.

Las energías de la región de banda prohibida (*band-gap*) calculadas para los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ optimizando a los surfactantes y a sólo los titanios en contacto con los surfactantes (Figura 40), se presentan en la Tabla 15.

Tabla 15. Energía de región de banda prohibida (*Band gap*) calculado a partir de los modelos del tipo $Ti^{(b)}[X]_2$ con $Ti1$ y $Ti2$ optimizados y utilizando la metodología de cálculo B3LYP-D3 para describir la estructura electrónica del sistema.

Sistema (Opt Titanio)	E_{HOMO} B3LYP-D3 (eV)	E_{LUMO} B3LYP-D3 (eV)	ΔE_g B3LYP-D3 Opt Titanio (eV)	$\Delta E_{g\ EXP}$ (eV)
^a $[Ti^{(b)}[HDA]_2]_2$	-6,6648	-3,4733	3,1915	3,700
^b $[Ti^{(b)}[HDA]_2]_2$	-6,6621	-3,4698	3,1920	3,700
^a $[Ti^{(b)}[PAC]_2]_2$	-6,5602	-3,4890	3,0712	3,500
^b $[Ti^{(b)}[PAC]_2]_2$	-6,5470	-3,5005	3,0460	3,500
^b $[Ti^{(b)}[LH]_2]_2$	-6,5693	-3,4750	3,0940	3,500
^a Cluster Anatasa (Blanco)	-6,6806	-3,7163	2,9643	3,200

^a La estructura geométrica analizada con la funcional B3LYP fue obtenida mediante el uso de la metodología PBE-D3 y funciones base de Stuttgart. ^b La estructura geométrica analizada con la funcional B3LYP fue obtenida mediante el uso de la metodología B3LYP-D3 y funciones base de Stuttgart.

Los valores de *band gap* para los modelos teóricos descritos en la Tabla 15, muestran que, al relajar los átomos de titanio en contacto directo con los surfactantes, se observa una notoria disminución del *band gap* del modelo patrón o blanco. Esto se atribuye a la desestabilización del orbital HOMO, producto de la mejora de las interacciones Ti-Ti en el sistema, aumentando la deslocalización del orbital HOMO del modelo patrón.

Por otra parte, si bien, los valores de *band gap* obtenidos a partir de los modelos teóricos difieren en magnitud respecto a los valores experimentales, se observa que ambos presentan la misma tendencia de cambio. El modelo $[Ti^{(b)}[HDA]_2]_2$ posee el mayor valor de energía *band gap*, seguido de los modelos $[Ti^{(b)}[PAC]_2]_2$, $[Ti^{(b)}[LH]_2]_2$ y finalmente el modelo blanco o patrón. De lo anterior, se infiere que el aumento en el desorden local en los titanios del cluster unidos a los surfactantes, generado cuando éstos entran en contacto

con la superficie del semiconductor, induce una variación significativa de las energías *band gap*.

Al comparar las energías de los niveles HOMO y LUMO de los modelos del tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ con las del modelo patrón, se observa que para el caso del modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$ existe una desestabilización del nivel LUMO. Ésta puede ser atribuida al aumento local de la densidad electrónica de los átomos de titanio que se encuentran en contacto con los surfactantes, lo que produce una desestabilización del nivel LUMO del modelo como una forma de compensar la perturbación producida en la densidad electrónica en el sistema.

De manera similar, se observa que para el caso de los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$ y $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$ existe una desestabilización del nivel LUMO, atribuible también al fenómeno recién descrito. Sin embargo, en estos casos se observa que una desestabilización del nivel HOMO de los modelos con respecto al modelo patrón. Esta desestabilización puede ser atribuida al tipo de interacción que existe entre el cluster que representa al semiconductor y los hidrógenos ácidos del surfactante PAC (H1 y H2) que poseen una densidad de carga positiva. Estos últimos ejercerían también una perturbación de la densidad electrónica del sistema.

Al analizar los resultados obtenidos de valores de energía *band-gap* entre los modelos descritos por las metodologías de trabajo a y b (ver Tabla 15), se observa que nuevamente no existen diferencias significativas en los valores obtenidos entre

metodologías. Por lo tanto, la metodología a es una buena aproximación para describir a los sistemas $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ con la funcional B3LYP.

Al comparar los resultados obtenidos de valor de *band-gap* entre los sistemas $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$ y $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$ mediante la metodología b, se observa que estos presentaron resultados similares, tanto en los valores energéticos de sus orbitales moleculares HOMO y LUMO, como también en los valores de energía *band-gap* presentados por los modelos. Esto es atribuido a que ambos surfactantes poseen el mismo grupo funcional y que la posición de estos es prácticamente similar (ver Figura 40). Por lo tanto, se desprende que el grupo funcional que presente el grupo funcional, la posición de este y la separación interlamina va a ser la que va a determinar el valor de *band-gap* que presente el compuesto híbrido.

Hasta ahora se ha planteado que la aproximación que implica la optimización geométrica de los modelos estudiados mediante la metodología PBE-D3 y luego un posterior análisis *singlepoint* utilizando la funcional B3LYP (simbolizado como metodología a) es una buena aproximación para la descripción de las propiedades ópticas y electrónicas de los sistemas. El acceso a mayores recursos computacionales provistos por el CSC de Finlandia y con el fin de obtener una mayor precisión en los resultados reportados para resultados que se mostrarán más adelante, se ha escogido la utilización de la metodología que implica la optimización geométrica de los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ a nivel B3LYP-D3 y el posterior análisis *singlepoint* bajo la misma funcional (simbolizo como metodología b).

3.2.5.5- Efecto de las funciones base en las propiedades ópticas presentados por los modelos tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ ($\text{X}=\text{HDA}, \text{PAC}, \text{LH}$) utilizando la metodología B3LYP-D3.

Hasta ahora los sistemas denominados $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ solo han sido estudiados utilizando las funciones base ECP de Stuttgart, las cuales han entregado buenos resultados. Es necesario evaluar otras posibilidades que permitan obtener resultados coherentes a un menor tiempo de computo posible. Para ello, se evaluaron los sistemas $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ utilizando las funciones base def2-SVP y def2-TZVPP (solo *singlepoint*) publicadas por Ahlrichs y colaboradores. Los resultados obtenidos a la optimización de geometría de estos sistemas bajo las funciones base anteriormente mencionadas, utilizando la metodología B3LYP-D3, son presentadas en el Anexo 4. Además, para evaluar el efecto del tamaño de las bases en las propiedades ópticas que presentan los sistemas. Los resultados obtenidos para este propósito son presentados en la Tabla 16.

Tabla 16. Energía de región de banda prohibida (*Band gap*) calculado a partir de los modelos del tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ con Ti1 y Ti2 optimizados, utilizando la metodología de cálculo B3LYP-D3, usando las bases ECP, def2-SVP y def2-TZVPP. Cluster Anatasa corresponde al modelo que contempla solo la bicapa formada por dos cluster de semiconductor (modelo blanco o patrón). Los resultados obtenidos para la función base def2-TZVPP sólo fueron obtenidos al realizar un análisis *singlepoint* a la estructura obtenida al optimizar geoméricamente los modelos con las funciones base def2-SVP.

Sistema (Opt Ti1Ti2) B3LYP-D3	* ΔE_g B3LYP-D3 ECP(eV)	* ΔE_g B3LYP-D3 def2-SVP(eV)	* ΔE_g B3LYP-D3 def2-TZVPP (eV)	$\Delta E_g \text{ EXP}$ (eV)
$[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$	3,192	3,081	3,251	3,700
$[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$	3,046	2,924	3,103	3,500
$[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$	3,094	2,964	3,150	3,500
ClusterAnatasa (Blanco)	2,954	2,793	3,006	3,200

* La estructura geométrica analizada con la funcional B3LYP fue obtenida mediante el uso de la metodología B3LYP-D3.

Al analizar los datos de la Tabla 16 se desprende que se mantiene la tendencia observada experimentalmente al utilizar las funciones base de Ahlrich. Sin embargo, estos presentan diferencias entre sí. Los resultados para los sistemas $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ utilizando las funciones base def2-TZVPP poseen una tendencia más cercana a los valores de energía *band gap* presentados experimentalmente. Esto puede ser atribuido a que el tamaño de las funciones base def2-TZVPP es mayor al resto de funciones base analizadas, lo que permite construir una densidad electrónica de mejor calidad para el sistema. Los cálculos realizados al utilizar las funciones base def2-TZVPP demandan una alta cantidad de recursos computacionales para su ejecución, por lo que no es una alternativa viable dado el tamaño de los sistemas que han sido analizados en esta tesis.

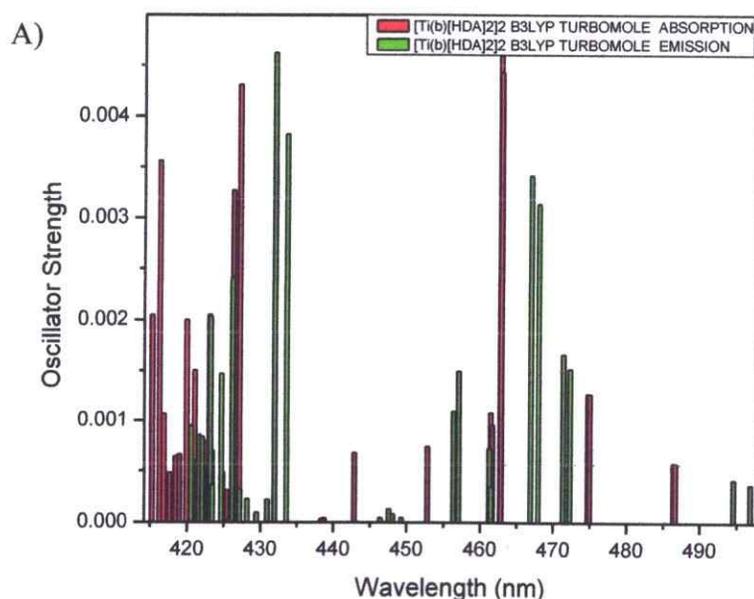
Por otra parte, el conjunto de funciones base def2-SVP, el cual es el conjunto base más pequeño, es el que más se aleja a los valores experimentales obtenidos de *band gap*. Por lo tanto, se puede afirmar que el tamaño del conjunto de funciones base si es de relevancia al momento de expresar las propiedades ópticas del sistema. Sin embargo, a pesar de que se obtienen resultados de peor calidad que con el resto de conjuntos base estudiados, el costo computacional de utilizar el conjunto base def2-SVP es menor en comparación a los otros conjuntos. Por lo tanto, para los resultados a mostrar posterior a esta sección, estos fueron calculados utilizando las funciones base def2-SVP. Esto es debido al costo computacional que implica el uso de estas, por los buenos resultados que estas han presentado en estudios teóricos anteriores relacionados con compuestos de metales nobles^{154,155} y para mantener una coherencia entre bases al momento de analizar los modelos de clusters metálicos interaccionando con los compósitos híbridos.

3.2.6- Obtención de los espectros de absorción y emisión de los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ (X=HDA, PAc, LH) utilizando la metodología B3LYP-D3 y el conjunto base def2-SVP.

Para la obtención de los espectros de absorción y emisión de los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ fueron utilizadas las metodologías TDDFT y TDDFT simplificada (sTDDFT), incluyendo ambas en la aproximación RPA. La metodología TDDFT fue empleada utilizando el programa TURBOMOLE, y la metodología sTDDFT implementada en el programa sTDA. Para la obtención de los espectros de emisión, se debe tener en consideración la aproximación de Franck-Condon. Así, se debe considerar los cambios en la estructura geométrica de los sistemas cuando se encuentran en el estado singlete basal (^0S) y el primer estado singlete excitado (^1S). Para la obtención de la geometría de los sistemas en el estado ^1S se debe realizar una optimización de geometría del primer estado excitado singlete utilizando la metodología TDDFT-D3 en vez de DFT-D3 convencional. Sin embargo, el costo computacional involucrado al utilizar la metodología TDDFT-D3 es alto. Se ha reportado en literatura que una buena aproximación a la geometría del estado ^1S puede ser la geometría del sistema cuando es optimizado en el estado triplete basal (^0T).^{141,142} Esto ha sido demostrado en estudios de sistemas nanoestructurados a base de Silicio donde esta aproximación tiene una buena correlación con los resultados experimentales al estudiar los fenómenos fluorescentes de estas nanopartículas.^{141,142} Por lo tanto, en estos casos se ha utilizado la aproximación del estado triplete para obtener la geometría de los sistemas $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ en el primer estado excitado singlete (^1S) y poder estimar las propiedades fluorescentes de los clusters anteriormente mencionados.

3.2.6.1- Obtención de los espectros de absorción y de emisión UV-Visible de los sistemas $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{X}]_2]_2$ (X=HDA, PAc, LH) utilizando la metodología TDDFT.

Los espectros de absorción y emisión UV-Visible de los modelos de $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{X}]_2]_2$ fueron obtenidos utilizando la metodología TDDFT-D3 contemplando la aproximación RPA para obtener la cantidad de excitaciones necesarias para construir los espectros respectivos a cada sistema. Dado el costo computacional que conlleva construir el espectro de absorción, solo han sido obtenidas las primeras 30 transiciones de menor energía. Los espectros de absorción y emisión son obtenidos a través del programa SpecDis,¹⁵⁶ el cual tiene la capacidad de obtener los espectros de absorción en estructura fina como también el espectro de absorción en forma de distribución Gaussiana. Los resultados obtenidos para los espectros de estructura fina y gaussianos son mostrados en las Figuras 41 y 42 respectivamente.



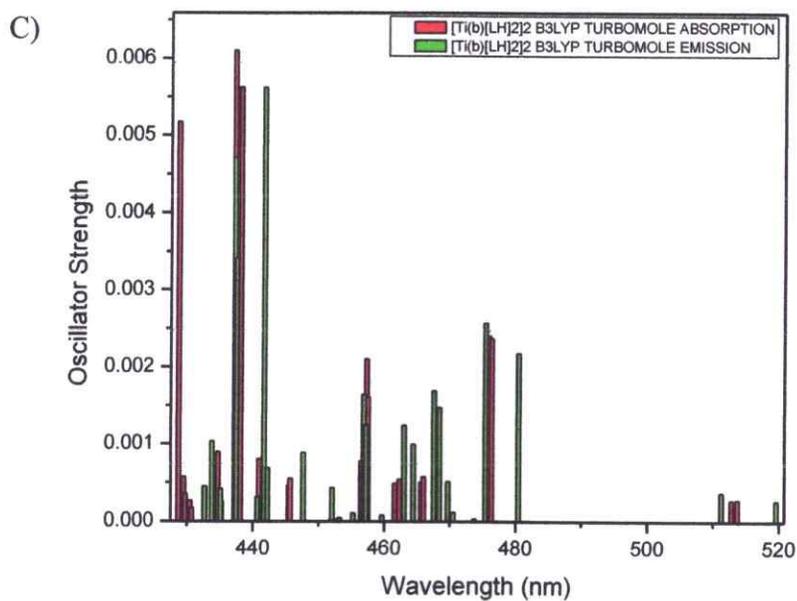
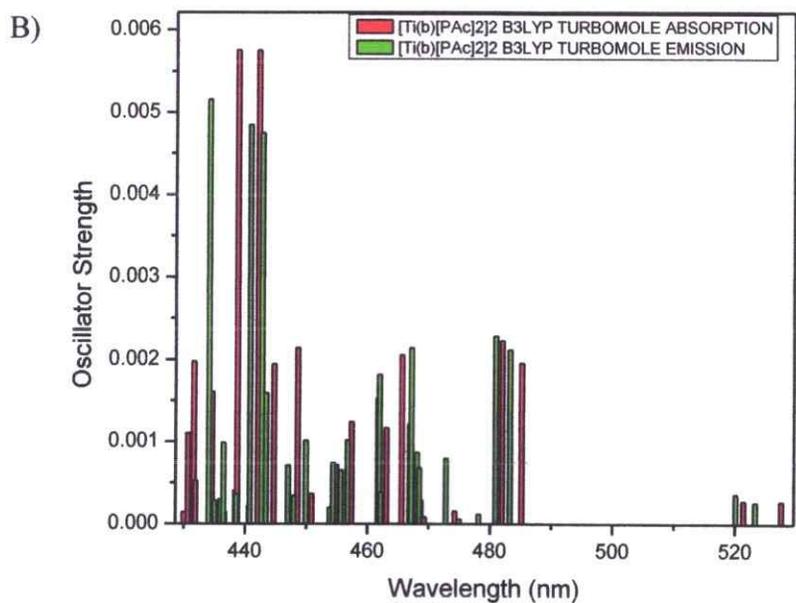
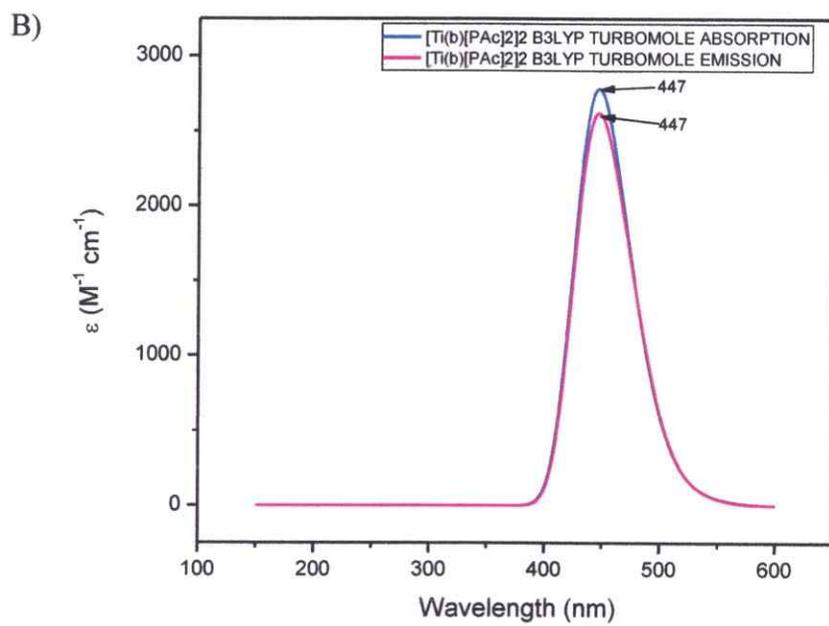
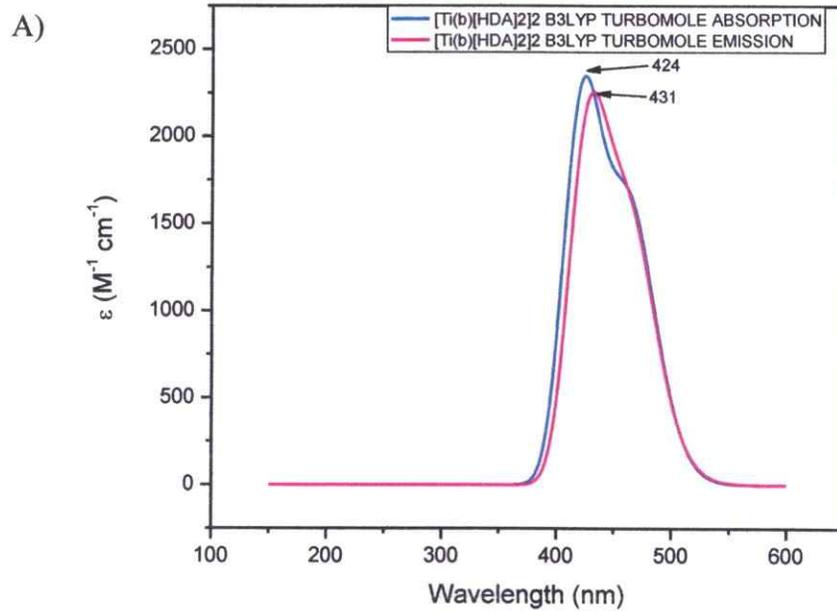


Figura 41. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en estructura fina de los modelos tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ usando las funciones base def2-SVP y la metodología TDDFT-D3. A) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$, B) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{Pac}]_2]_2$ y C) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$.



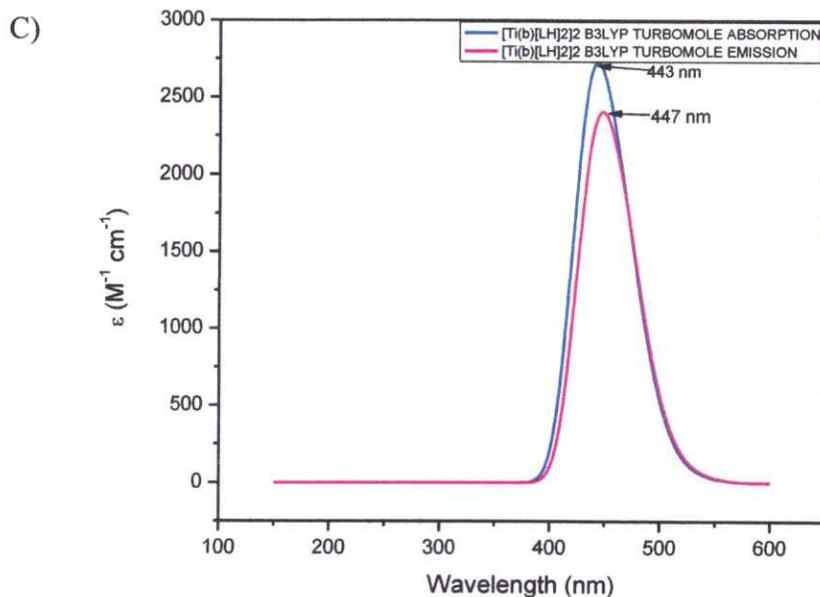
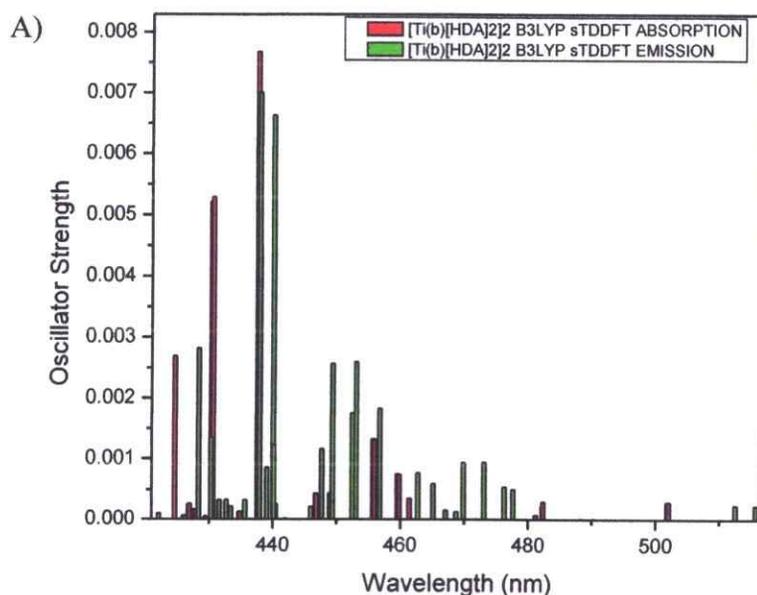


Figura 42. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en forma de Gaussiana de los modelos tipo $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{X}]_2]_2$. A) representa al modelo $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{HDA}]_2]_2$, B) representa al modelo $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{PAC}]_2]_2$ y C) representa al modelo $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{LH}]_2]_2$

A partir la información presentada por la Figura 41, se puede apreciar que en todos los espectros de emisión en forma de estructura fina existe un leve desplazamiento de las líneas espectrales hacia la zona infrarroja del espectro UV-Visible. Estos resultados son esperables para un sistema que sigue el principio de Franck - Condon. Por otra parte, al observar la Figura 42 se puede apreciar que el corrimiento de Stoke presentado por estos sistemas al comparar los espectros de absorción y emisión es bajo. Esto significa que al momento de ocurrir una transición electrónica desde el nivel ^0S a ^1S , el fenómeno de desactivación no radiativa para alcanzar el mínimo de energía del estado electrónico ^1S es bajo.

3.2.6.2- Obtención de los espectros de absorción y de emisión UV-Visible de los sistemas $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{X}]_2]_2$ (X=HDA, PAc, LH) utilizando la metodología sTDDFT.

Los espectros de absorción y emisión UV-Visible de los modelos de $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{X}]_2]_2$ también fueron obtenidos utilizando la metodología sTDDFT-D3 a través del programa sTDA. Esta metodología contempla la aproximación RPA para obtener la cantidad de excitaciones necesarias para construir los espectros respectivos a cada sistema. Para llevar a cabo este objetivo se hace un barrido de excitaciones hasta 5 eV (270 nm aproximadamente). Los resultados obtenidos para los espectros de estructura fina, Gaussianos y Gaussianos ampliados usando el conjunto de funciones base def2-SVP son mostrados en las Figuras 43, 44 y 45, respectivamente.



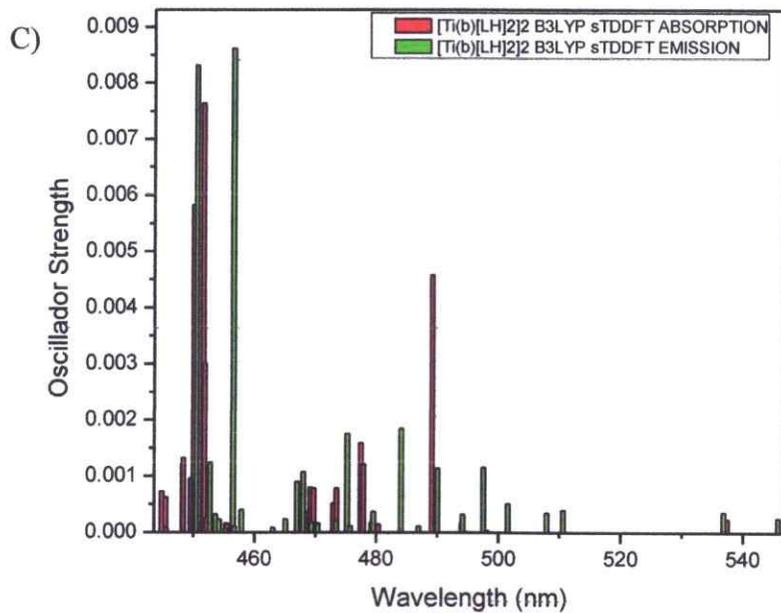
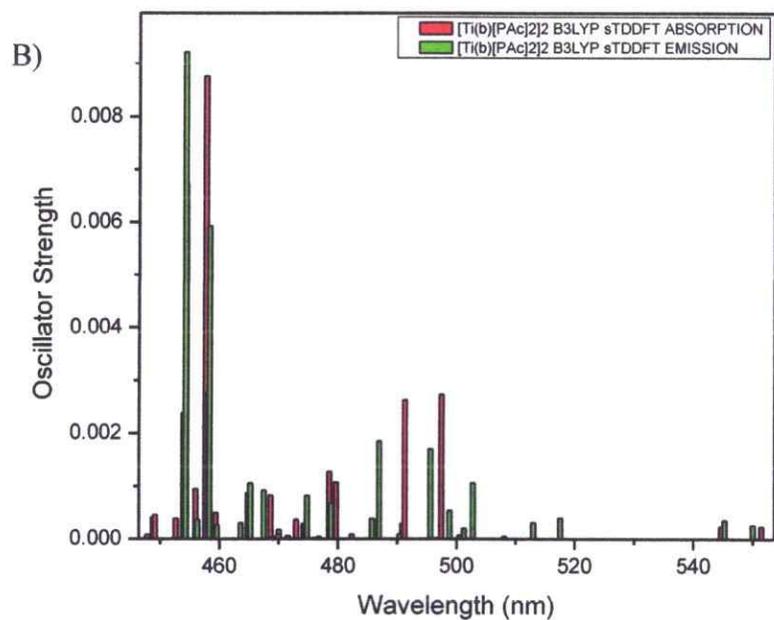
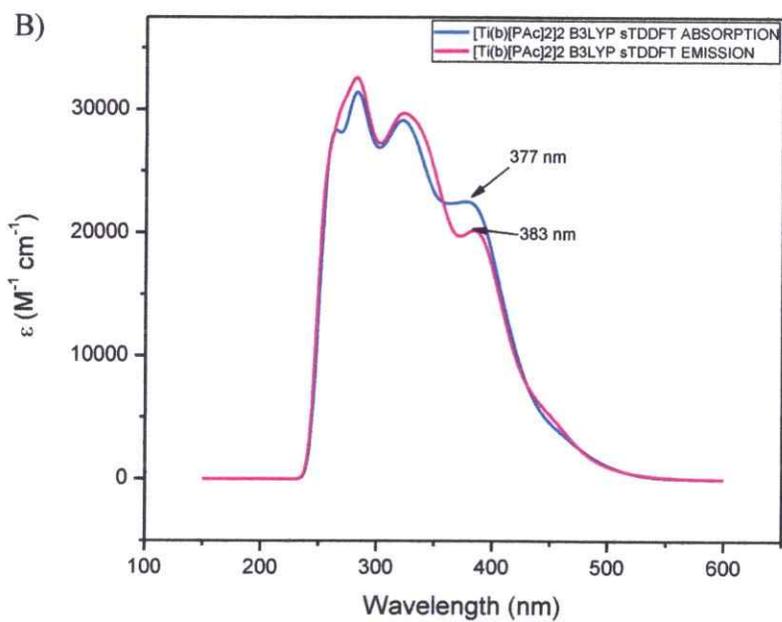
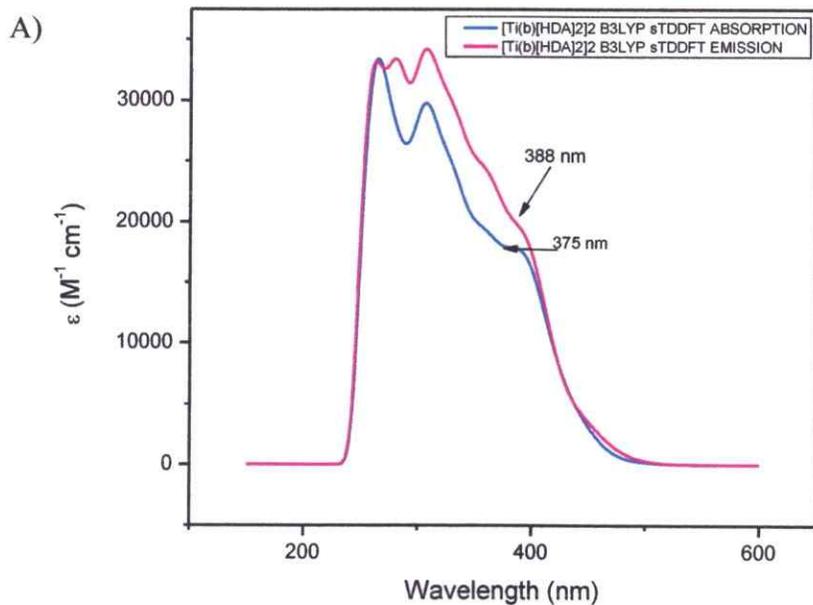


Figura 43. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en estructura fina de los modelos tipo $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{X}]_2]_2$ usando las funciones base def2-SVP y la metodología sTDDFT-D3. A) representa al modelo $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{HDA}]_2]_2$, B) representa al modelo $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{Pac}]_2]_2$ y C) representa al modelo $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{LH}]_2]_2$.



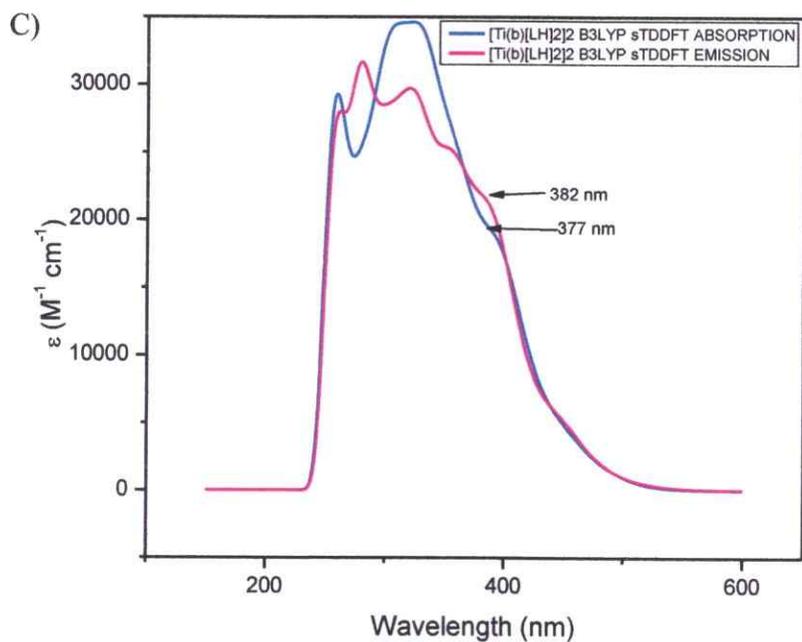
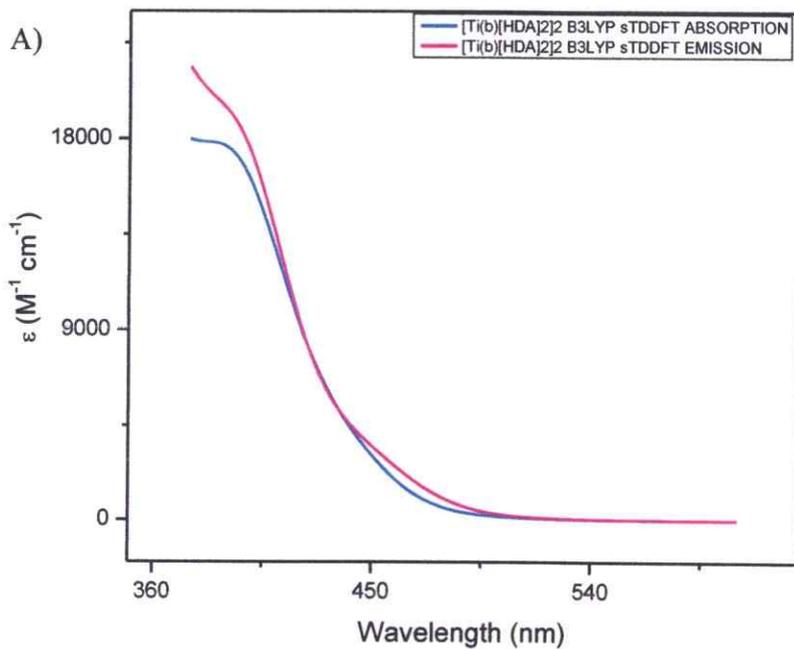


Figura 44. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en forma de Gaussiana de los modelos tipo $[Ti^{(b)}(X)_2]_2$ usando las funciones base def2-SVP y la metodología sTDDFT-D3. A) representa al modelo $[Ti^{(b)}(HDA)_2]_2$, B) representa al modelo $[Ti^{(b)}(PAC)_2]_2$ y C) representa al modelo $[Ti^{(b)}(LH)_2]_2$.



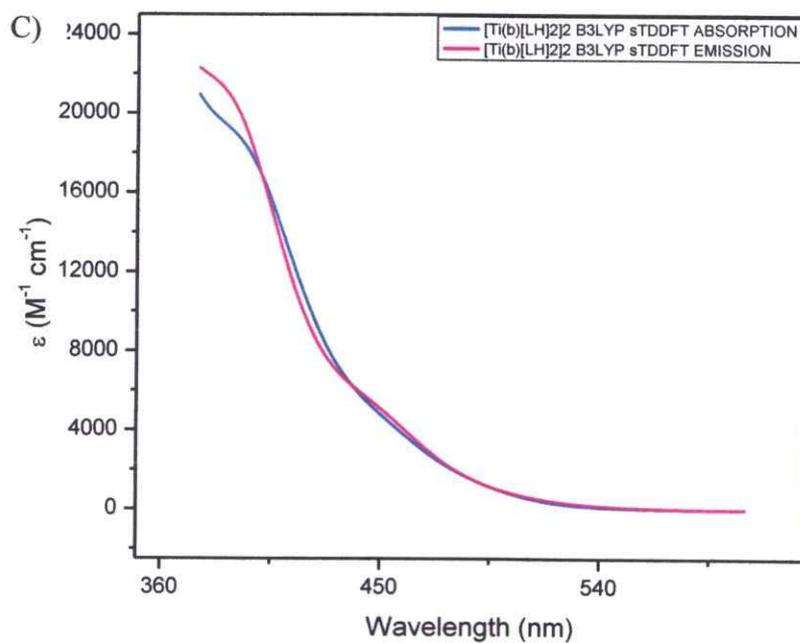
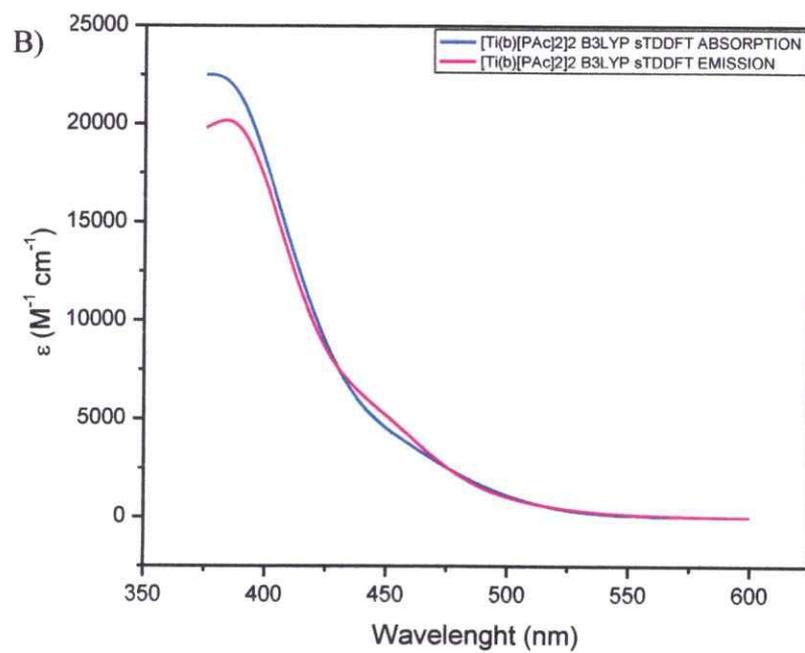


Figura 45. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en forma de Gaussiana ampliada de los modelos tipo $[\text{Ti}^{(b)}\text{X}]_2$ usando las funciones base def2-SVP y la metodología sTDDFT-D3. A) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}(\text{HDA})_2]_2$, B) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}(\text{PAC})_2]_2$ y C) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}(\text{LH})_2]_2$.

Al igual que en los resultados obtenidos a través de la metodología TDDFT, al utilizar la metodología sTDDFT se obtiene que en los espectros de emisión mostrados en la Figura 43 existe un desplazamiento de las líneas espectrales hacia la zona infrarroja del espectro UV-Visible. Además, al analizar los espectros UV-Visible graficados a través de Gaussianas, se observan corrimientos de Stoke bajos. Se obtiene una misma tendencia que en los espectros UV-Visible obtenidos a través de la metodología TDDFT-D3. Sin embargo, al comparar los máximos analizados tanto en los gráficos presentados en las Figuras 42 y 44, se aprecia que estos no se encuentran en la misma zona UV-Visible. Esto se debe a que la cantidad de líneas espectrales obtenidas por el programa sTDA al momento de llevar a cabo los cálculos sTDDFT son mayores. Por lo tanto, los espectros UV-Visible de estructura fina obtenidos por esta técnica son más completos. Por otra parte, al analizar la zona comprendida entre los 400 nm y los 600 nm en los gráficos presentados en las Figuras 44 y 45 se puede apreciar diferencias gráficas entre los espectros de absorción y de emisión, lo cual se atribuye al desplazamiento de las líneas espectrales hacia la zona infrarroja. Para tener una mayor claridad sobre qué tan comparables son las líneas espectrales obtenidas por cada una de las metodologías, es posible realizar una gráfica comparativa entre ambas metodologías. Esta es presentada en las Figuras 46, 47 y 48.

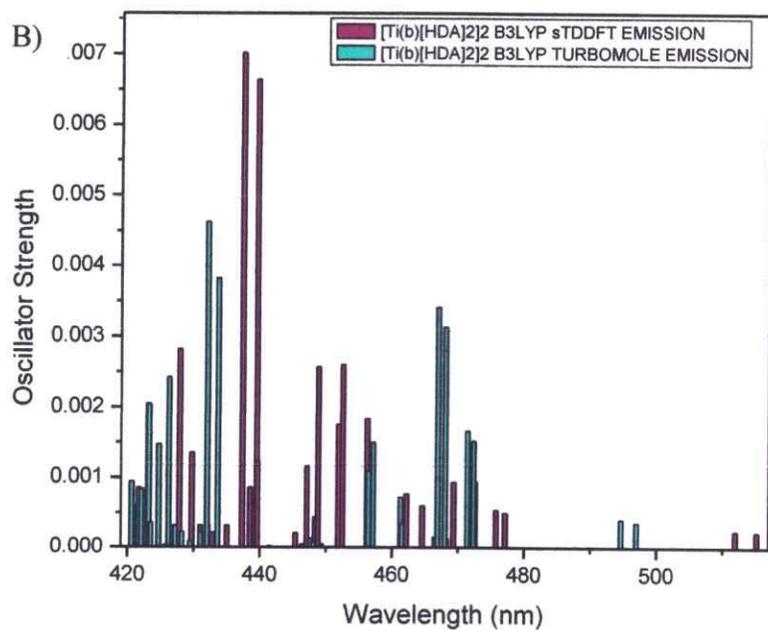
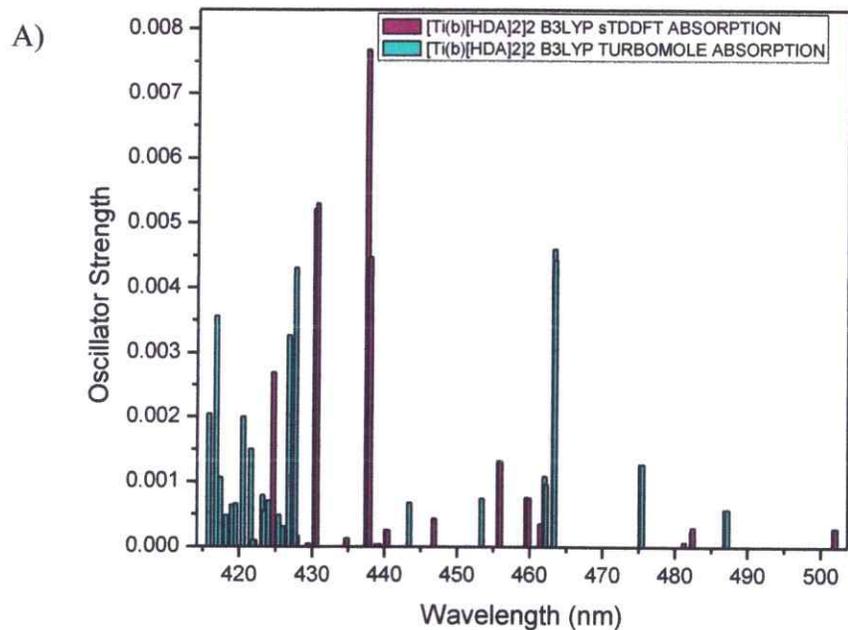


Figura 46. Gráfico comparativo entre las metodologías sTDDFT y TDDFT de los espectros de absorción y emisión UV-Visible en forma de líneas espectrales del modelo $[Ti^{(b)}[HDA]_2]_2$. A) representa la comparación entre los espectros de absorción y B) representa a la comparación de los espectros de emisión. Ambos sistemas fueron estudiados usando def2-SVP como funciones de base.

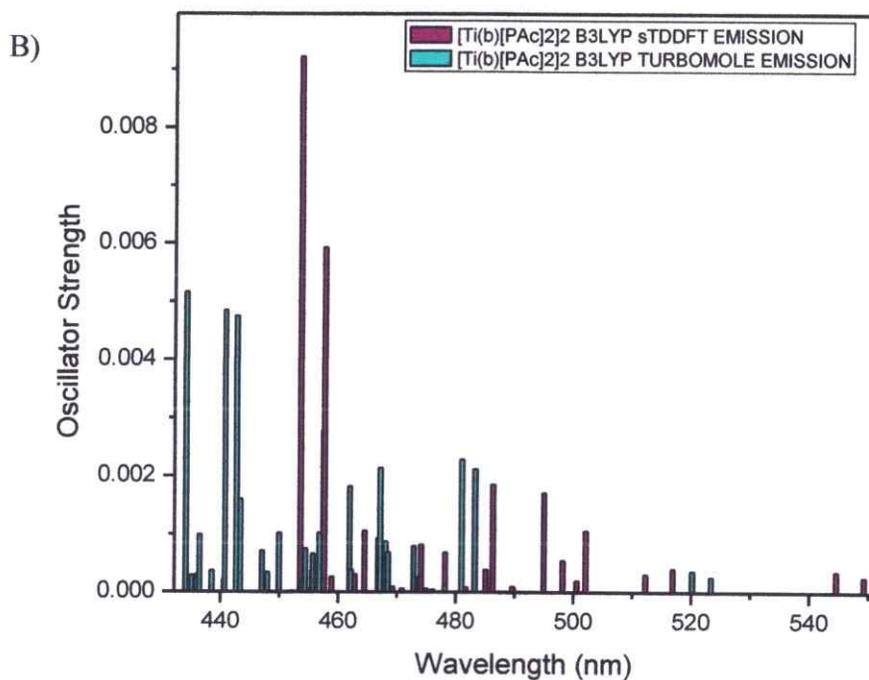
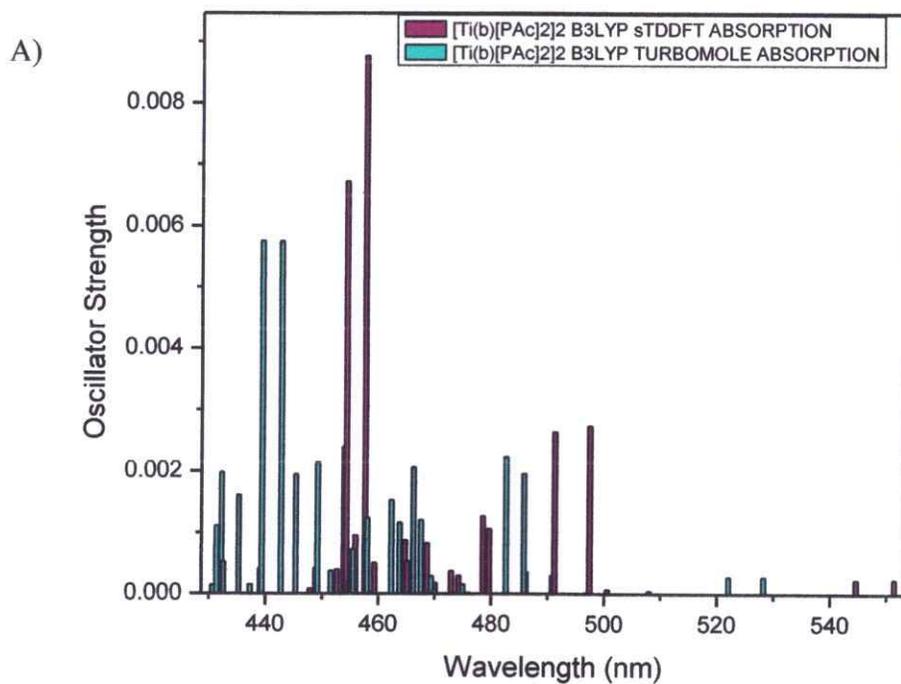


Figura 47. Gráfico comparativo entre las metodologías sTDDFT y TDDFT de los espectros de absorción y emisión UV-Visible en forma de líneas espectrales del modelo $[Ti^{(b)}[Pac]_2]_2$. A) representa la comparación entre los espectros de absorción y B) representa a la comparación de los espectros de emisión. Ambos sistemas fueron estudiados usando def2-SVP como funciones de base.

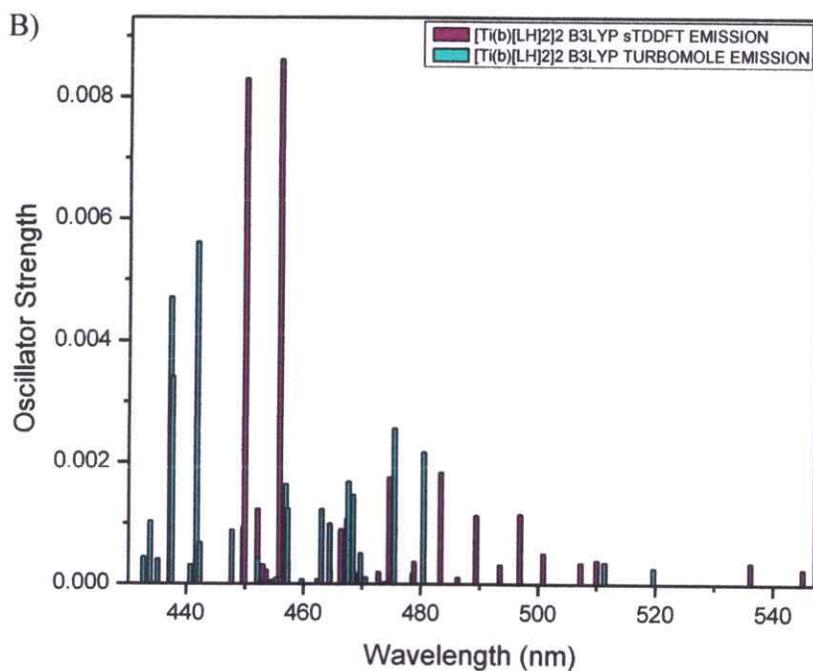
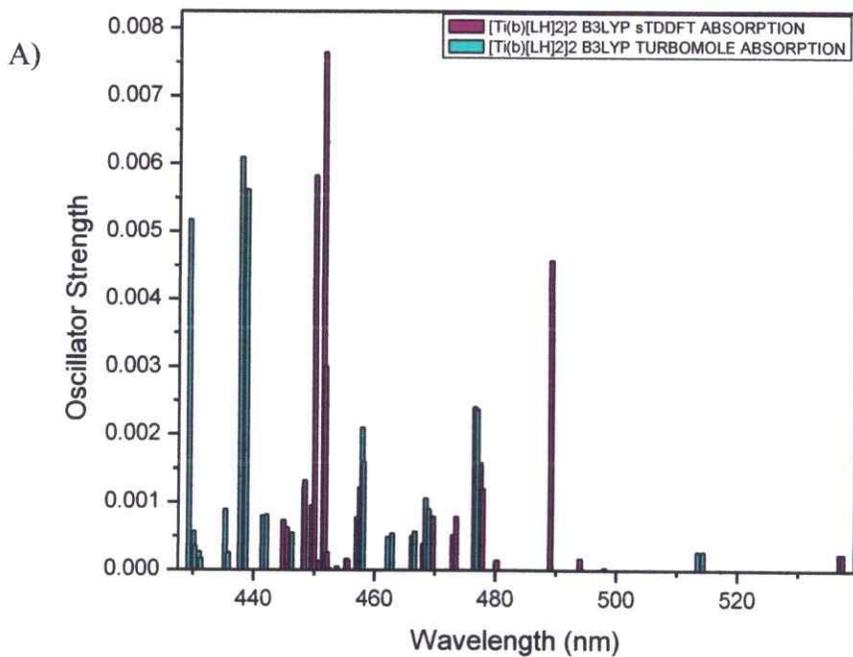


Figura 48. Gráfico comparativo entre las metodologías sTDDFT y TDDFT de los espectros de absorción y emisión UV-Visible en forma de líneas espectrales del modelo $[Ti^{(b)}(LH)_2]_2$. A) representa la comparación entre los espectros de absorción y B) representa a la comparación de los espectros de emisión. Ambos sistemas fueron estudiados usando def2-SVP como funciones de base.

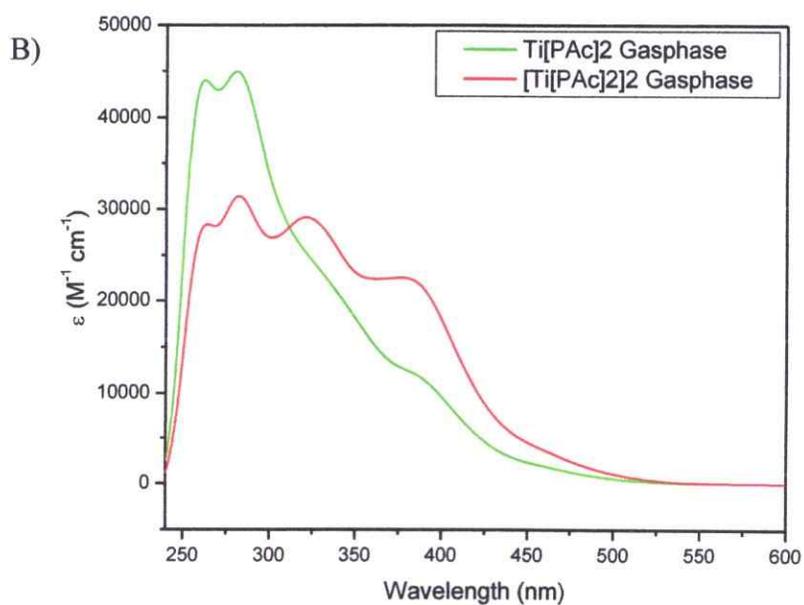
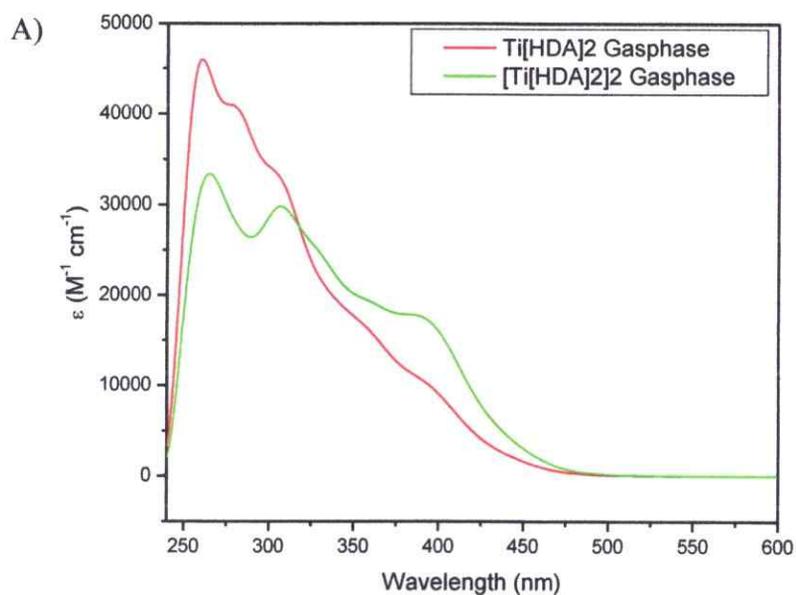
Al observar los resultados de los gráficos presentados en las Figuras 46, 47 y 48, se observa que los espectros de estructura fina obtenidos por la metodología sTDDFT están desplazados hacia la zona infrarroja del espectro UV-Visible. Por lo tanto, al momento de trazar una distribución Gaussiana para construir los espectros UV-Visible, los máximos observados se obtendrán a longitudes de onda mayores.

A pesar de que los gráficos presentados en las Figuras 42 y 44 muestran ciertas tendencias al analizar la posición de los máximos presentados, estos resultados no pueden ser comparables a un espectro UV-Visible convencional para compuestos sólidos como lo son los compósitos estudiados en esta tesis. Esto es debido a que al momento de obtener un espectro UV-Visible de un compuesto en estado sólido, este se genera de acuerdo con como la luz es dispersada por el sólido a analizar (reflectancia difusa). El valor de la energía *band gap* en compuestos en estado sólido se mide mediante arreglos matemáticos y no por los máximos presentados por los espectros respectivos. Por lo tanto, dado que los modelos planteados en esta tesis son analizados de manera molecular, la diferencia energética entre los niveles HOMO-LUMO es una buena aproximación a la estimación del valor de la energía *band-gap* de los sistemas estudiados.

3.2.7- Comparación de espectros UV-Visible entre los modelos $Ti^{(b)}[X]_2$ y $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$ ($X=HDA, PAc, LH$) utilizando la metodología sTDDFT, el conjunto base def2-SVP y la funcional B3LYP.

Se ha demostrado en las secciones 3.2.3 que los sistemas $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$ son una buena aproximación estructural a los compósitos experimentales. Además, se pudo demostrar en la sección 3.2.5.3 que al aislar una monocapa Surfactante – Semiconductor de los sistemas $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$ se mantiene intacta la diferencia energética existente entre los niveles HOMO y LUMO de los sistemas. Sin embargo, es necesario evaluar si estas propiedades se ven reflejadas en los espectros UV-Visible simulados de los sistemas en forma de monocapa. Para la comparación entre los espectros de los sistemas $Ti^{(b)}[X]_2$ y $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$, se evaluaron los espectros UV-Visible tanto en forma de Gaussiana como también en forma de estructura fina. La cantidad de líneas espectrales obtenidas para generar los espectros UV-Visible de estructura fina de cada uno de los sistemas corresponde a la cantidad de transiciones presentes hasta una energía de 5 eV. Con el propósito de comparar, se analizaron las 30 primeras transiciones de los modelos $Ti^{(b)}[X]_2$ y la cantidad de transiciones necesarias de los modelos $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$ para equiparar en energía a la transición analizada de más alta energía de los modelos $Ti^{(b)}[X]_2$. En el caso de los espectros simulados en forma de Gaussiana, estos fueron obtenidos al construir una distribución Gaussiana a través de las líneas espectrales obtenidas en el espectro UV-Visible de los sistemas hasta una energía cercana a los 5 eV. Los espectros de absorción UV-Visible anteriormente mencionados fueron obtenidos mediante el programa sTDA, utilizando la metodología sTDDFT y cuyos resultados son analizados a través del software SpecDis.

La comparación entre los espectros de absorción UV-Visible de los sistemas $Ti^{(b)}[X]_2$ y $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$, ya sea en forma de Gaussiana o en forma de estructura fina se presentan en las Figuras 49 y 50 respectivamente.



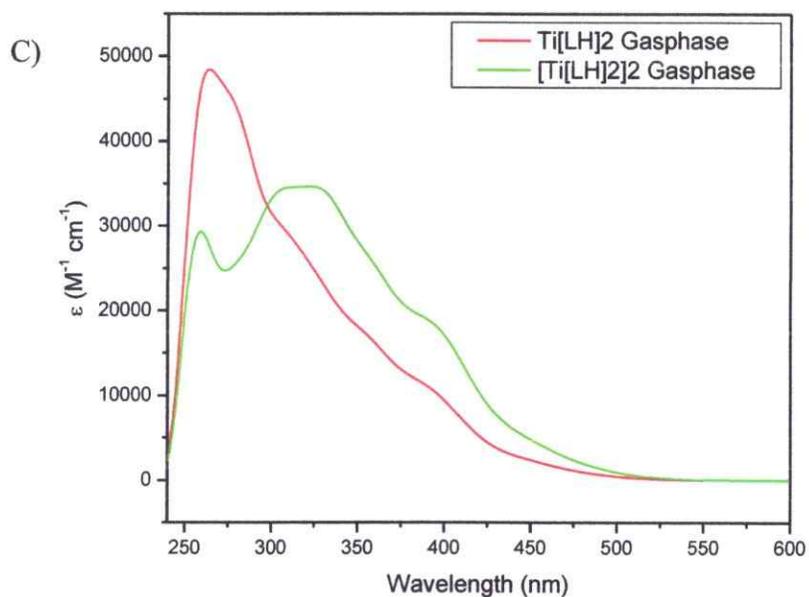
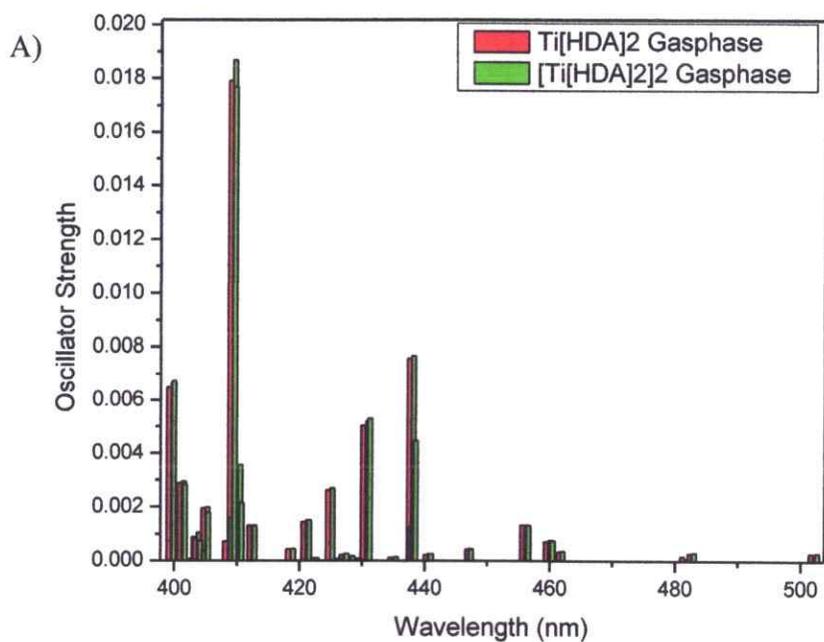


Figura 49. Comparación entre los espectros de absorción UV-Visible de los modelos $Ti^{(b)}[X]_2$ (Linea roja) y $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$ (línea verde). A) muestra la comparación entre los espectros UV-Visible entre los sistemas que contienen HDA como surfactante, B) muestra la comparación entre los espectros UV-Visible entre los sistemas que contienen PAC como surfactante y C) muestra la comparación entre los espectros UV-Visible entre los sistemas que contienen LH como surfactante.



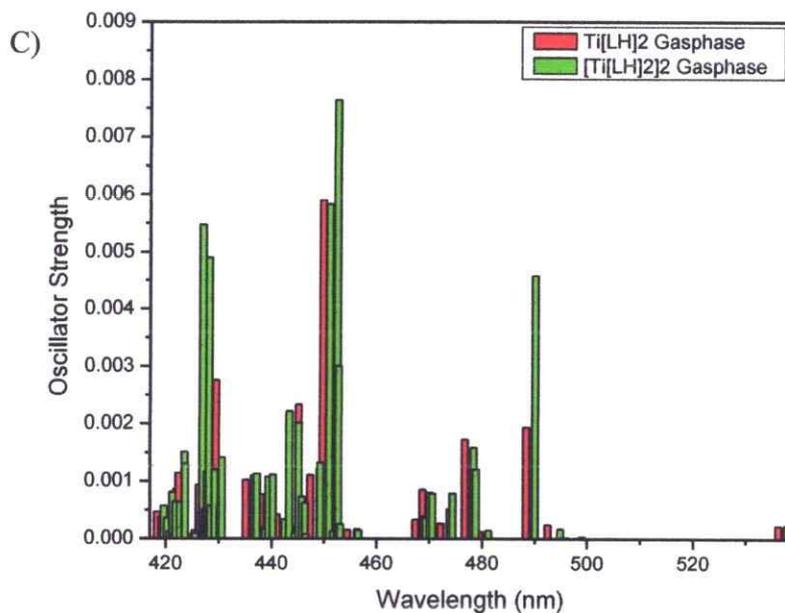
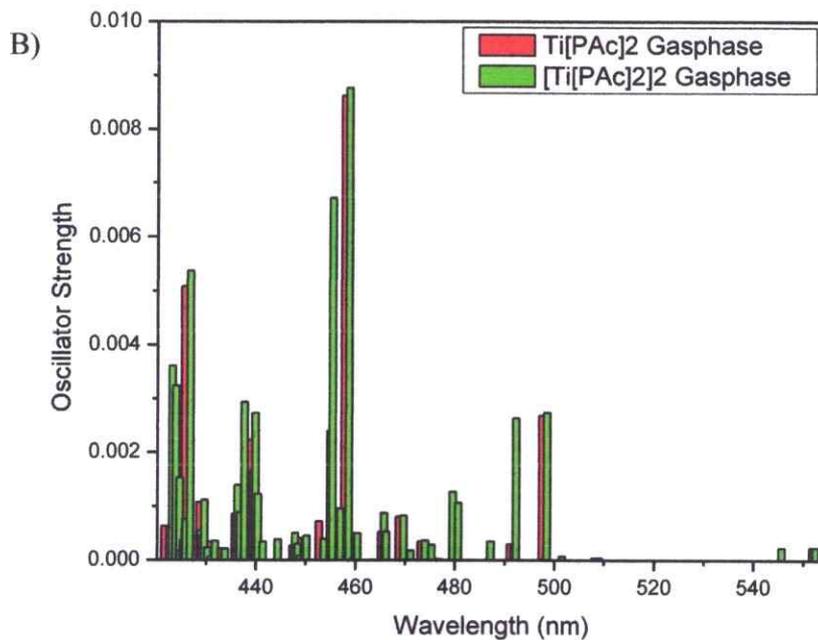


Figura 50. Comparación entre los espectros de absorción UV-Visible de estructura fina de los modelos $Ti^{(b)}[X]_2$ (Barras rojas) y $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$ (Barras verdes). A) muestra la comparación entre los espectros UV-Visible entre los sistemas que contienen HDA como surfactante, B) muestra la comparación entre los espectros UV-Visible entre los sistemas que contienen PAC como surfactante, mientras que C) muestra la comparación entre los espectros UV-Visible entre los sistemas que contienen LH como surfactante.

Al analizar los resultados presentados en la Figura 49, se observa una diferencia entre los espectros de absorción UV-Visible en forma de Gaussiana entre los sistemas $Ti^{(b)}[X]_2$ y $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$. Cuando se analizan los espectros de absorción UV-Visible de estructura fina (Figura 50), se observa una correlación entre las líneas espectrales de los modelos $Ti^{(b)}[X]_2$ y $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$, con la diferencia que en los sistemas $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$ presentan una mayor cantidad de líneas espectrales degeneradas en un mismo rango de energía que los modelos $Ti^{(b)}[X]_2$. Este incremento en la cantidad de líneas espectrales degeneradas de los sistemas $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$ respecto de los sistemas $Ti^{(b)}[X]_2$, es atribuido a que el sistema $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$ está constituido por dos monocapas de $Ti^{(b)}[X]_2$ interaccionando entre sí. Por lo tanto, cada una de las señales puede ser atribuida a cada una de las monocapas presentes. Las diferencias presentadas entre los gráficos de espectros de absorción UV-Visible se atribuye a la cantidad de transiciones presentes para cada sistema. El programa SpecDis, construye las funciones Gaussianas de acuerdo con la cantidad de líneas espectrales y el valor de fuerza del Oscilador que estas presenten. Al constatarse que los espectros de absorción UV-Visible de estructura fina son comparables entre los modelos $Ti^{(b)}[X]_2$ y $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$, es posible utilizar los modelos $Ti^{(b)}[X]_2$ como un modelo representativo de los compósitos híbridos experimentales.

3.2.8- Simulación de los espectros RAMAN de sistemas tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ ($\text{X}=\text{HDA}$, PAc , LH) utilizando la metodología B3LYP-D3 y el conjunto base def2-SVP.

Una técnica adicional a la difracción de rayos X para obtener información estructural en un sistema en estado sólido es a través de la técnica denominada espectroscopía infrarroja RAMAN. Esta técnica mide la presencia de modos vibracionales en una muestra y así permite estimar el tipo de estructura que posee un sistema. Como una forma de corroboración que las estructuras analizadas en esta tesis corresponden a una buena aproximación de los compósitos experimentales, se realizó una simulación de los espectros RAMAN de los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$. Los espectros RAMAN de los modelos tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ fueron obtenidos a través del programa TURBOMOLE utilizando el módulo NumForce. Esto permite construir los armónicos vibracionales de los sistemas en estudio y el comando EGRAD para evaluar el gradiente de polarizabilidad de los sistemas. En literatura, Lozano en su tesis doctoral⁶³ ha reportado estudios RAMAN experimentales de los sistemas $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$ y $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAc}]_2]_2$; mientras que Benavente y colaboradores⁶⁰ han reportado los espectros RAMAN experimentales para el sistema tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$ a temperatura ambiente y a 500 °C (anatasa pura). Los resultados anteriormente mencionados son presentados en la Figura 51. Los espectros simulados tanto para los sistemas $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$, y anatasa sin modificar a partir del programa TURBOMOLE son mostrados en la Figura 52.

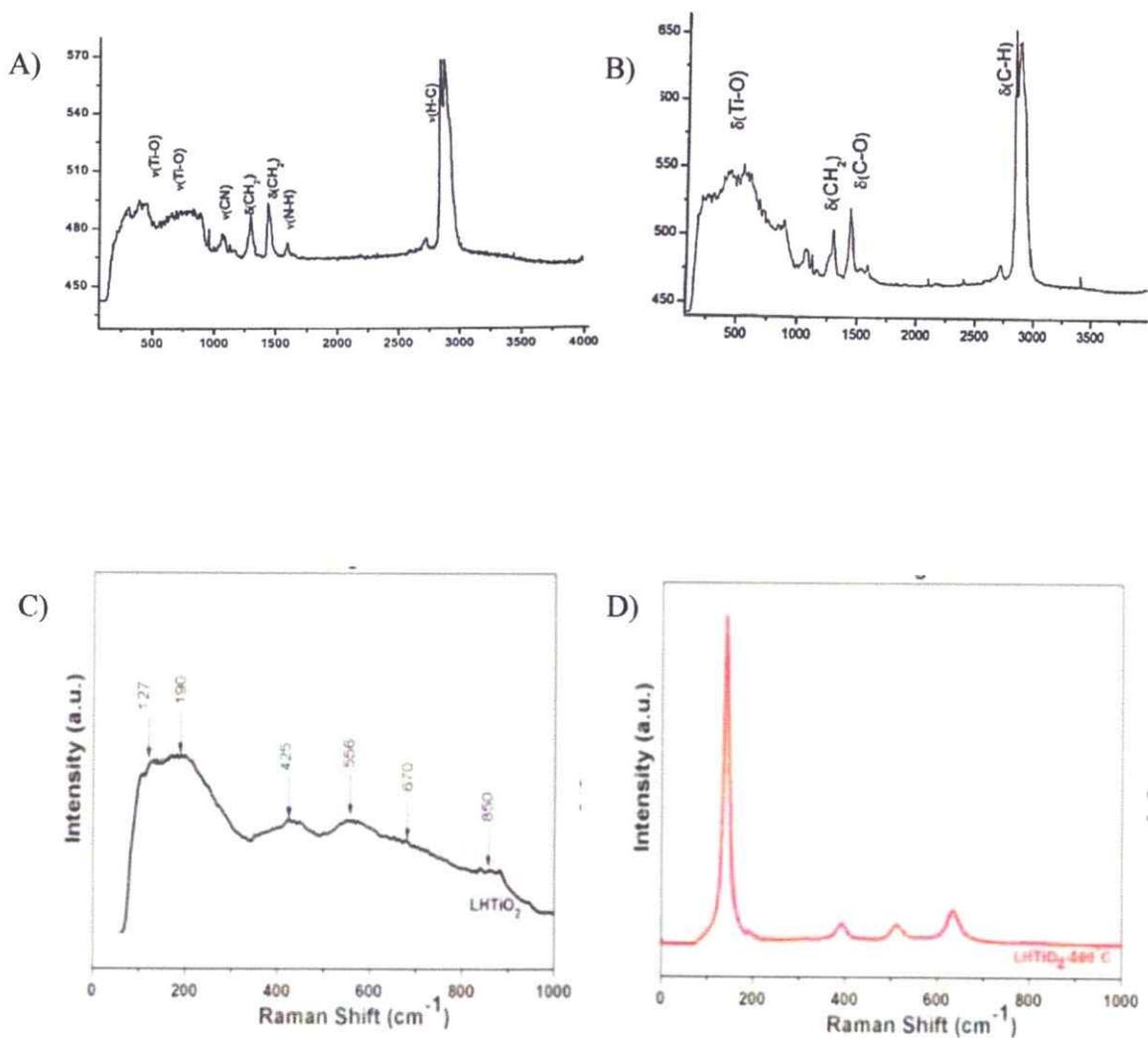
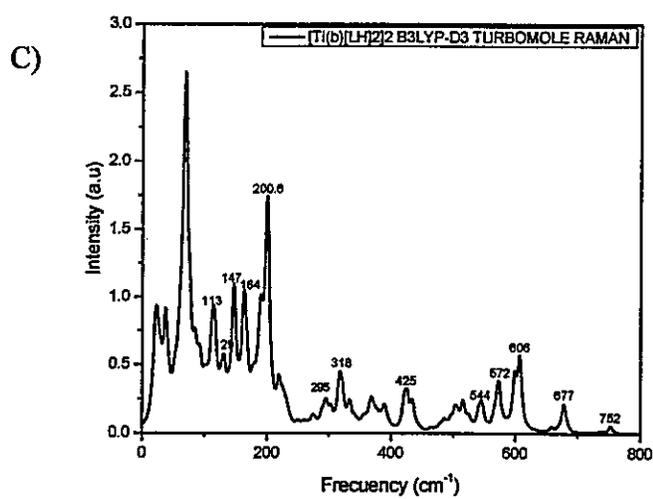
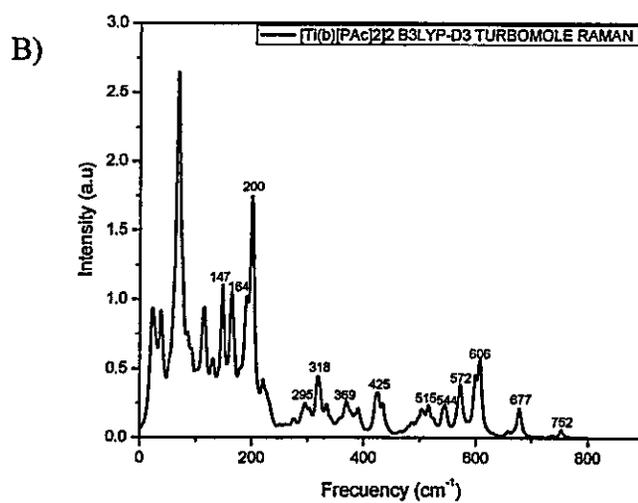
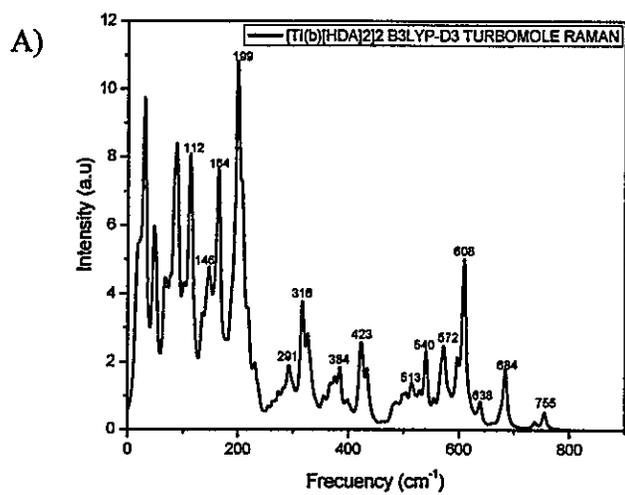


Figura 51. Espectros RAMAN experimentales de los compósitos simbolizados como $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{X}]_2]_2$ y de anatasa pura. A) representa al espectro RAMAN experimental del sistema $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{HDA}]_2]_2$ a temperatura ambiente, B) representa al espectro RAMAN experimental del sistema $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{PAC}]_2]_2$ a temperatura ambiente y C) representa al espectro RAMAN experimental del sistema $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{LH}]_2]_2$ a temperatura ambiente. D) muestra el espectro RAMAN del sistema $[\text{Ti}^{(\text{b})}[\text{LH}]_2]_2$ a 500 °C, donde este compósito se convirtió en anatasa pura.



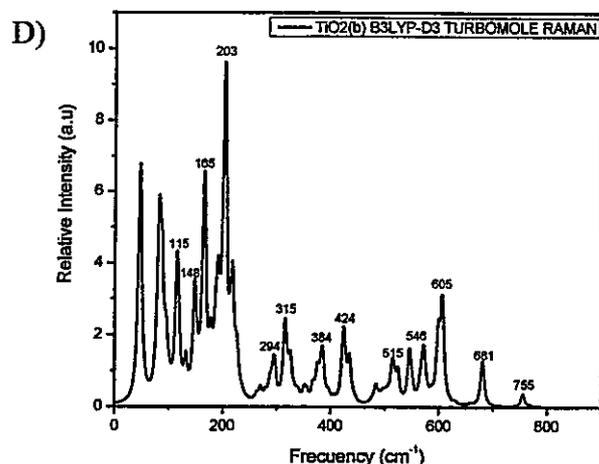


Figura 52. Espectros RAMAN teóricos de los compósitos simbolizados como $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ y de anatasa pura obtenidos a partir del software TURBOMOLE. A) representa al espectro RAMAN del sistema $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$, B) representa al espectro RAMAN del sistema $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$, C) representa al espectro RAMAN del sistema $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$ y D) representa al espectro RAMAN de cluster de TiO_2 sin surfactantes.

Al comparar los espectros RAMAN experimentales de los compósitos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ a temperatura ambiente y el compuesto que representa a la fase cristalina anatasa pura (Figura 51D)), se observa la aparición de nuevos modos vibracionales. La aparición de modos vibracionales cercanos a 200 cm^{-1} y 300 cm^{-1} en compuestos de dióxido de titanio en primera instancia son atribuidos a un ordenamiento de red de tipo bronce ($\text{TiO}_2\text{-B}$).⁶⁰ Sin embargo, al observar los espectros RAMAN teóricos tanto en los modelos que representan a los compósito híbridos (Figura 52A), 52B) y 52C)) como también aquel que representa solo al compósito sin modificar (Figura 52D)) aparecen dichas señales. Además, este último presenta otras señales que no se encuentran presentes ni en los espectros RAMAN experimentales de estructuras tipo $\text{TiO}_2\text{-B}$ ni tampoco en TiO_2 orientado en la fase cristalina anatasa. Esto puede ser atribuido a que al momento de obtener los espectros RAMAN, a los sistemas les fue asignado el grupo de simetría C1 (Equivalente al grupo cristalino de simetría P1). Por lo tanto, al establecer las reglas de

selección de estos sistemas todas las transiciones vibracionales disponibles se vuelven activas. Por lo tanto, se puede afirmar que la aparición de las nuevas señales en los espectros RAMAN experimentales de los modelos simbolizados como $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$, se debe a que al momento de formarse el compuesto este es carente de simetría. Por lo tanto, todos los modos normales de vibración de la red cristalina pasan a ser permitidos. Por otra parte, la variación de las intensidades presentadas por cada una de las señales responde al cambio del entorno químico alrededor de los átomos de Titanio en cada uno de los compósitos estudiados anteriormente.

3.3- Estudio de clusters moleculares tipo $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ (M= Au, Ag, R= - CH₂COOH)

3.3.1- Estructura Geométrica.

Los modelos $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ (M=Au, Ag, R= -CH₂COOH) fueron optimizados a través del programa TURBOMOLE utilizando como metodologías de cálculo las funcionales híbridas B3LYP y TPSSh, contemplando en todos los casos la corrección D3. Adicionalmente, para construir la estructura electrónica de los sistemas se utilizó el conjunto de funciones base def2-SVP. La optimización de geometría de los modelos anteriormente propuestos se logró exitosamente. Los resultados obtenidos a través de las metodologías B3LYP-D3 y TPSSh-D3 son mostrados en las Figuras 53 y 54, respectivamente.

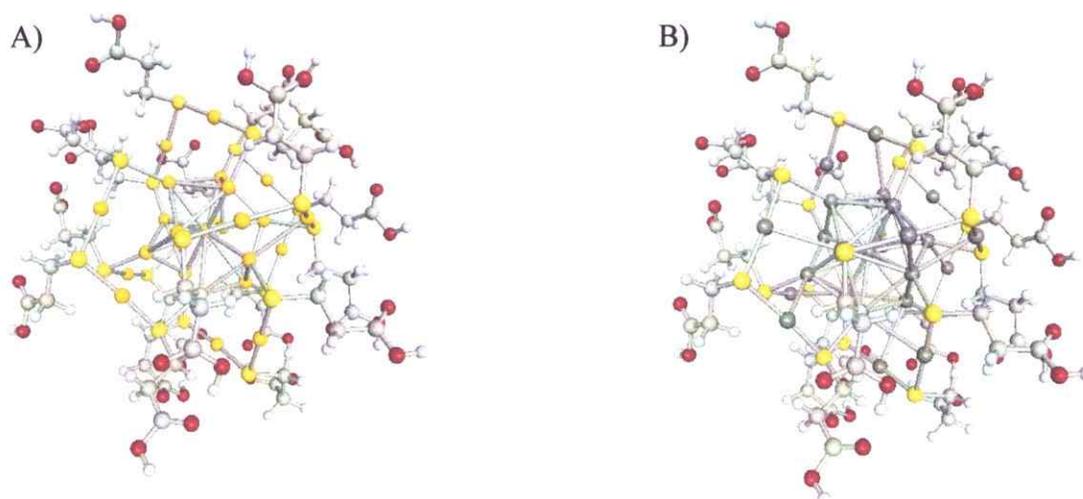


Figura 53. Estructuras optimizadas de los cluster moleculares de tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ utilizando como metodología de cálculo la metodología B3LYP-D3. A) representa al modelo $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$, mientras que B) representa al modelo $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$.

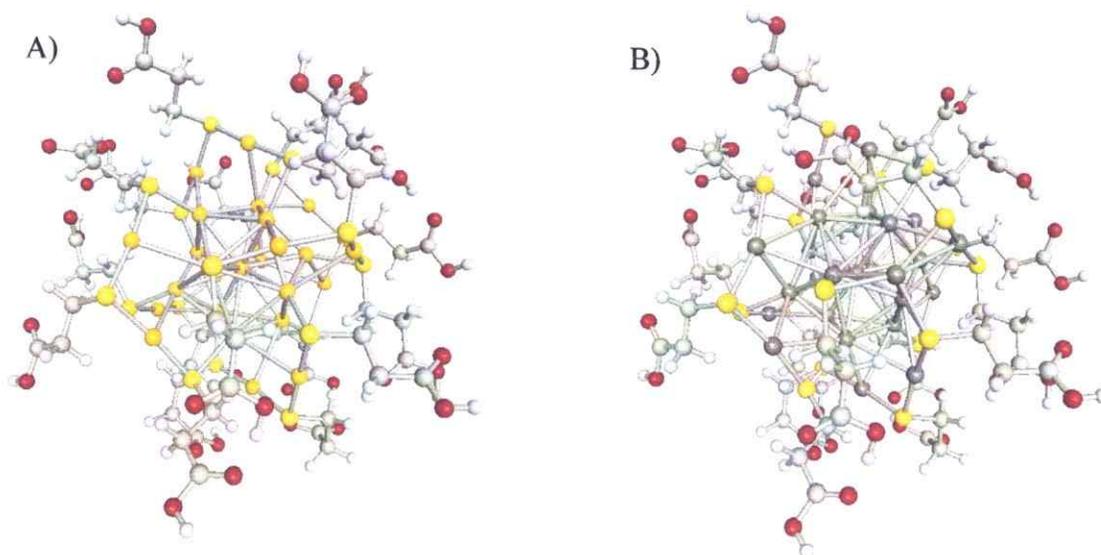


Figura 54. Estructuras optimizadas de los cluster moleculares de tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ utilizando como metodología de cálculo la metodología TPSSH-D3. A) representa al modelo $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$, mientras que B) representa al modelo $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$.

Los modelos optimizados pueden ser divididos en dos zonas dentro del cluster. Una primera zona interior constituida por trece átomos de metal noble ($M=Au, Ag$) y una zona exterior compuesta por seis unidades de un conglomerado molecular compuesto por tres unidades del tiolato $-SCH_2COOH$ ($-SR$) y dos unidades de metal noble (M). Estas dos zonas estructurales han sido reportadas en literatura.⁷⁵ Por lo tanto, la simbología de los modelos también podría ser escrita como $M_{13}[M_2(SR)_3]_6^-$.

Al comparar las figuras presentadas en las Figura 53 y 54 se puede apreciar que los modelos optimizados bajo la metodología B3LYP-D3 muestran distancias de enlace entre dos átomos metálicos de la superficie son más elongadas que los modelos optimizados bajo la metodología TPSSh-D3. Esto puede ser atribuido a que la funcional B3LYP posee una mayor componente Hartree-Fock que la funcional TPSSh. Dado que las funcionales tipo LDA y GGA tienden a subestimar las distancias de enlace de las interacciones metalofílicas en compuestos de Oro o Plata, se puede afirmar que en los casos en donde los modelos fueron optimizados por la funcional TPSSh, al presentar estos un mayor porcentaje de funcional tipo GGA, las distancias M-M se encuentran más subestimadas que en los modelos B3LYP.

3.3.2- Obtención de los espectros de absorción y de emisión UV-Visible de los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ (M= Au, Ag, R= $-CH_2COOH$) a nivel sTDDFT.

Los espectros de absorción y emisión UV-Visible de los modelos de $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ fueron obtenidos utilizando la metodología sTDDFT-D3 a través del programa sTDA. Esta metodología contempla la aproximación RPA para obtener la cantidad de excitaciones necesarias para construir los espectros respectivos a cada sistema. Para obtener la cantidad de excitaciones necesarias para la construcción de los espectros de absorción y emisión se hace un barrido de excitaciones hasta 6 eV (190 nm aproximadamente). A igual que los espectros UV-Visible obtenidos para los modelos $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$, los espectros de absorción y emisión son obtenidos a través del programa SpecDis, donde además los espectros de emisión fueron obtenidos mediante la aproximación del estado triplete. Los resultados obtenidos para los espectros de estructura fina, usando como función base def2-SVP son mostrados en los gráficos presentados en las Figuras 55 y 56, donde la estructura geométrica y electrónica final de los sistemas fueron obtenidas a través de las metodologías B3LYP-D3.y TPSSh-D3, respectivamente.

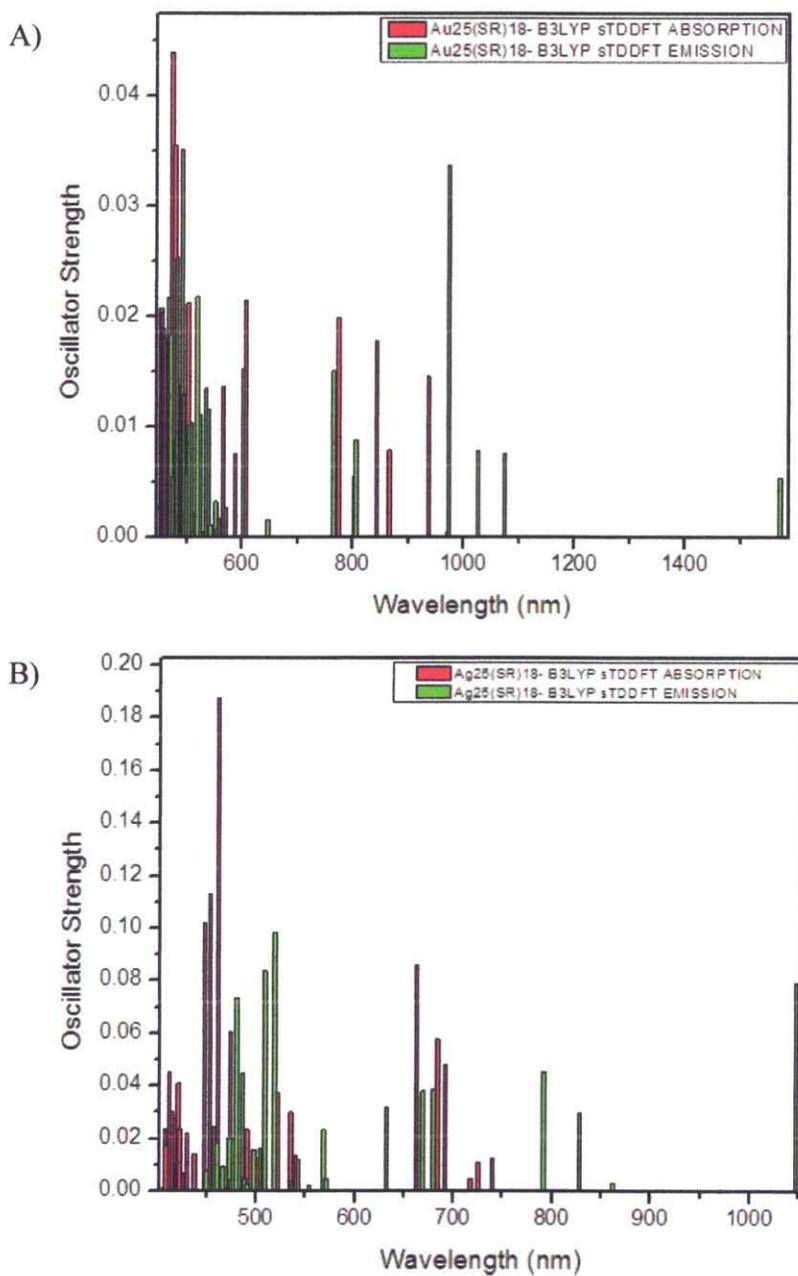


Figura 55. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en estructura fina de los modelos tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ usando las funciones base def2-SVP, la funcional B3LYP y la metodología sTDDFT-D3. A) representa al modelo $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$, B) representa al modelo $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$.

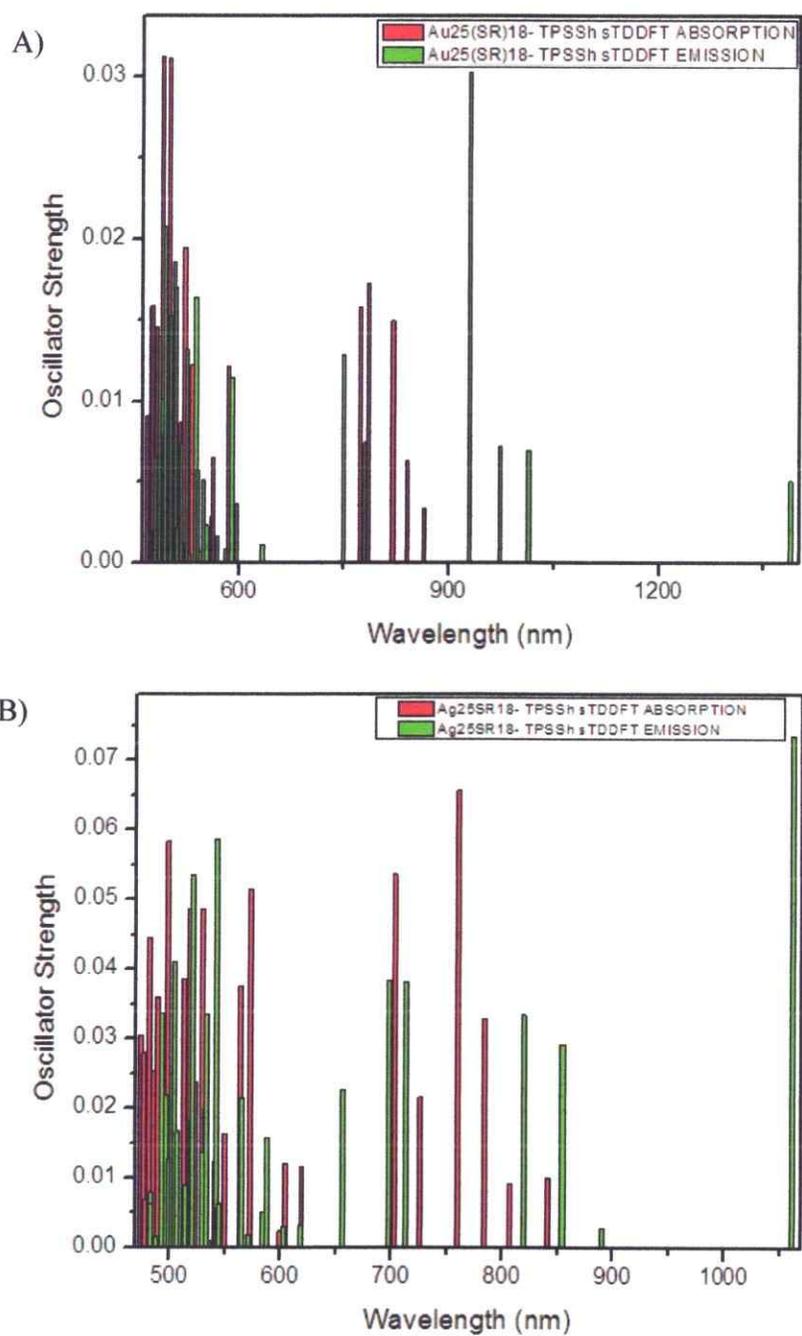
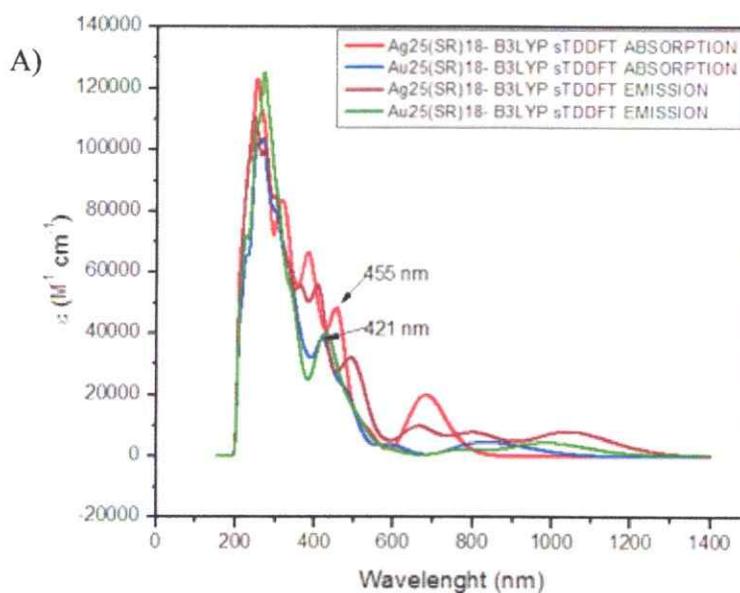


Figura 56. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en estructura fina de los modelos tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ usando las funciones base def2-SVP, la funcional TPSSH y la metodología sTDDFT-D3. A) representa al modelo $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$, B) representa al modelo $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$.

Al analizar los resultados presentados en los gráficos presentados en las Figuras 55 y 56, se observa la misma tendencia presentada para los sistemas a base de TiO_2 , donde en los espectros de emisión UV-Visible presentan líneas espectrales desplazadas hacia la zona infrarroja, lo cual es esperable debido al principio de Franck-Condon. Sin embargo, en estos casos a comparación con los sistemas a base de TiO_2 , presentan señales bastante desplazadas hacia la zona infrarroja del espectro UV-Vis. Por lo tanto, en estos casos es esperable que, al analizar estos sistemas mediante una función Gaussiana, obtener bandas más desplazadas hacia la zona infrarroja respecto a los sistemas a base de TiO_2 . Los resultados obtenidos al trazar una función Gaussiana sobre los espectros de estructura fina de los sistemas $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$, utilizando las metodologías B3LYP-D3 y TPSSh-D3 (Figuras 55 y 56), son presentados en las Figuras 57 y 58 respetivamente.



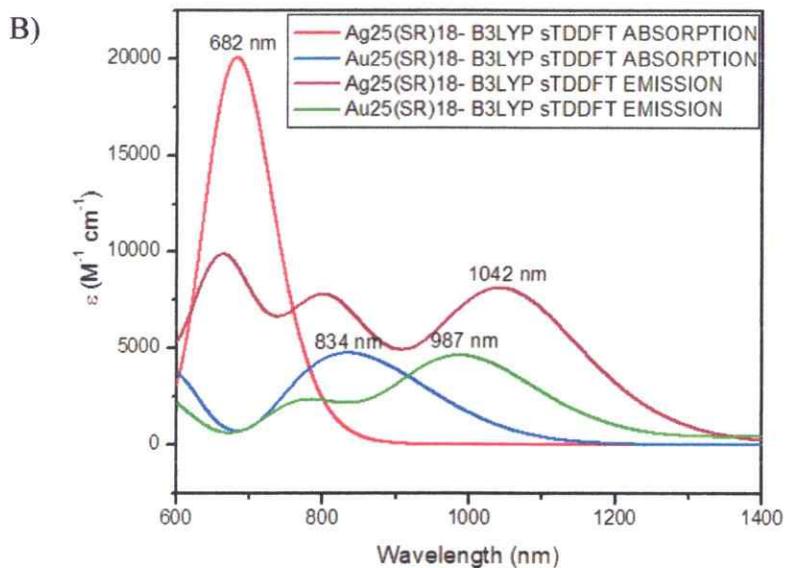
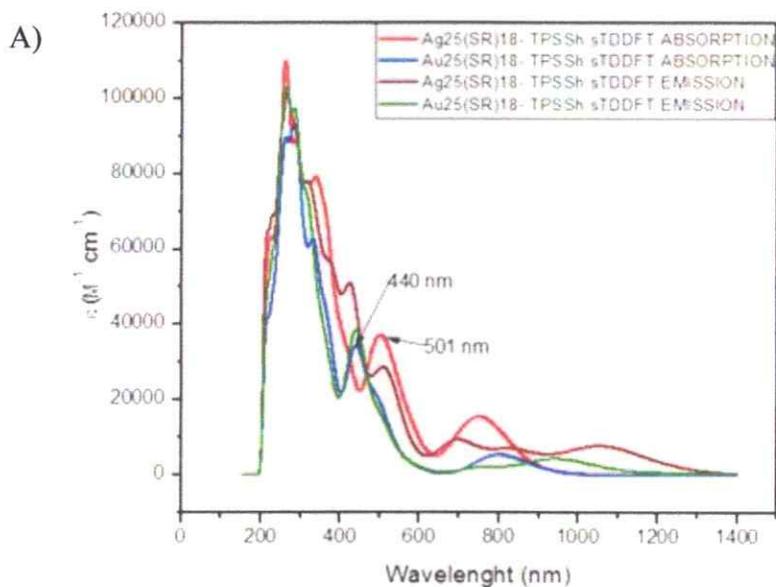


Figura 57. Espectro de absorción y emisión UV-Visible teóricos de los modelos tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ usando las funciones base def2-SVP, la funcional B3LYP y la metodología sTDDFT-D3. A) representa a los espectros de absorción y emisión completos, B) representa una zona ampliada del espectro, comprendida entre los 600 nm y los 1400 nm.



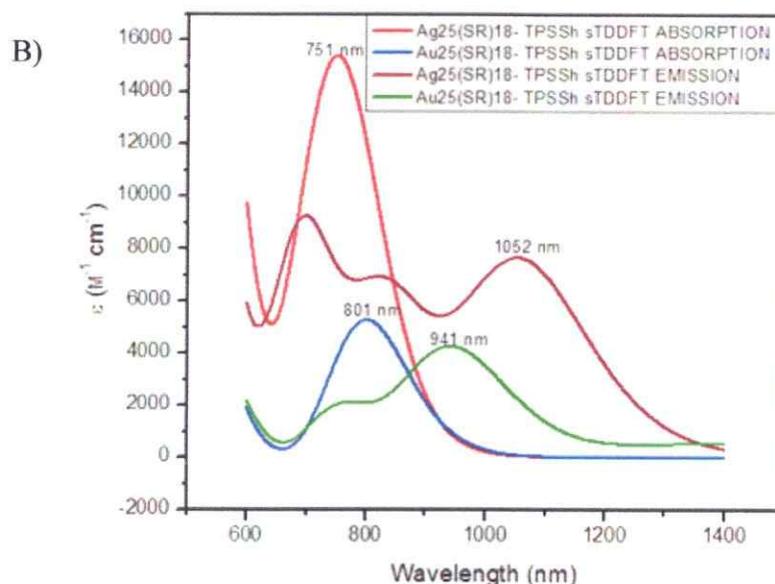


Figura 58. Espectro de absorción y emisión UV-Visible teóricos de los modelos tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ usando funciones base def2-SVP, la funcional TPSSH y la metodología sTDDFT-D3. A) representa a los espectros de absorción y emisión completos, mientras que B) representa una zona ampliada del espectro, comprendida entre los 600 nm y los 1400 nm.

Los resultados obtenidos en las Figuras 57 y 58 pueden ser comparados con espectros UV-Visible de compuestos similares reportados en literatura.⁹¹ Bakr y colaboradores, obtuvieron las propiedades ópticas de clusters metálicos a base de oro y plata, los cuales poseen la fórmula $[M_{25}(SPhMe_2)_{18}]^-$ ($M= Au, Ag$ y $SPhMe_2 =$ ion 2,4-dimetil-fenil-tiolato). Los espectros de absorción y de emisión experimentales de los compuestos cuya fórmula es $[M_{25}(SPhMe_2)_{18}]^-$ son mostrados en la Figura 59.

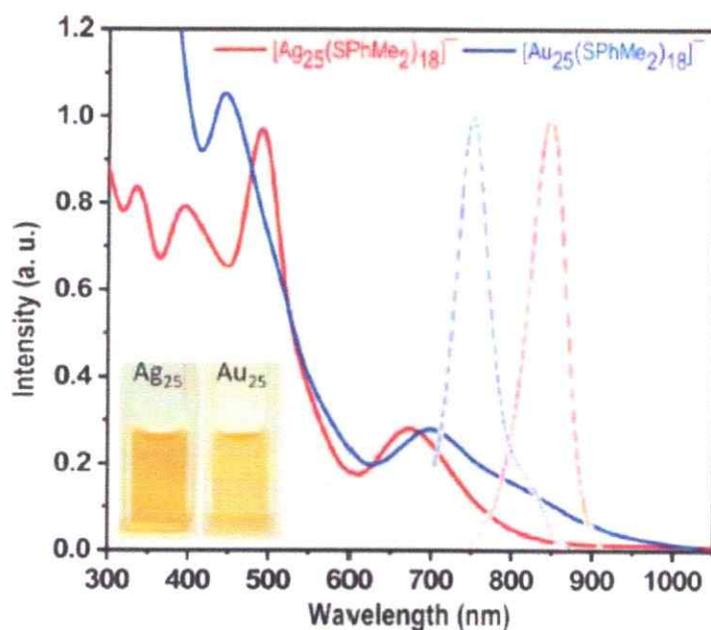


Figura 59. Espectro de absorción y emisión UV-Visible experimental de los sistemas $[M_{25}(SPhMe_2)_{18}]^-$. Las gráficas trazadas con color azul corresponden a los espectros de absorción y emisión del sistema $[Au_{25}(SPhMe_2)_{18}]^-$, mientras que las gráficas trazadas en color rojo, corresponde a los espectros de absorción y emisión del sistema $[Ag_{25}(SPhMe_2)_{18}]^-$. Las gráficas continuas simbolizan los espectros de absorción, mientras que las gráficas presentadas por líneas entrecortadas simbolizan los espectros de emisión.⁹¹

Al analizar los gráficos presentados en las Figuras 57, 58 y 59, se observa que en los espectros obtenidos a través de sTDDFT tanto las posiciones de las bandas de absorción de más baja energía como las posiciones de las bandas de emisión de más baja energía, se encuentran en zonas desplazadas hacia la zona infrarroja del espectro UV-Visible. Esto puede ser atribuido a lo evidenciado para los sistemas a base de TiO_2 , donde la metodología sTDDFT subestima en energía a gran parte de las transiciones presentadas respecto a otros métodos como por ejemplo TDDFT. Por otra parte, se ha reportado en literatura que las posiciones de las bandas de más baja energía en los espectros de absorción y de emisión de este tipo de sistemas es dependiente del entorno químico el cual

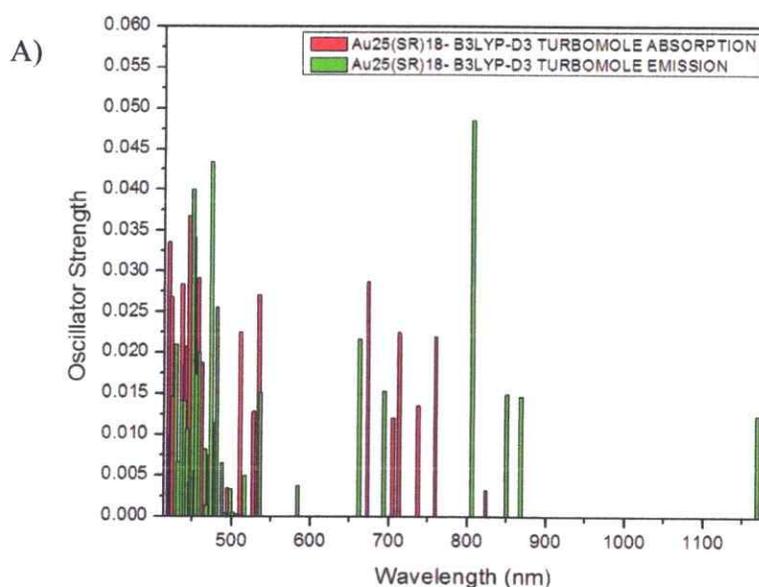
rodee al clúster metálico $[M_x(SR)_y]$. Así, la posición de estas bandas dependerá de la naturaleza de las moléculas que estabilizan al cluster.^{75,91}

Por otra parte, al observar los espectros de absorción de los clústers teóricos de los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ en los gráficos presentados en las Figuras 57 y 58, se observa que para el caso $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$ no existe una mayor diferencia entre los espectros teóricos presentados utilizando tanto la funcional B3LYP como TPSSh, ni tampoco respecto al espectro experimental del compuesto tipo $[Au_{25}(SPhMe_2)_{18}]^-$. Existen mayores diferencias en la posición de las bandas de más baja energía, producto de los fenómenos descritos en el párrafo anterior y los posibles efectos entre las diferencias de entorno químico de los centros metálicos entre las moléculas de $[Au_{25}(SPhMe_2)_{18}]^-$ y $[Au_{25}(SCH_2COOH)_{18}]^-$. Para el caso de los modelos tipo $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$ existen diferencias notorias entre los espectros de absorción obtenidos a través de la funcional B3LYP y TPSSh, siendo el primero el que mayor correlación posee con el espectro de absorción UV-Visible del cluster $[Ag_{25}(SPhMe_2)_{18}]^-$. Por lo tanto, se puede afirmar que las propiedades ópticas del modelo $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$ son mejor representadas al utilizar la funcional B3LYP.

3.3.3- Obtención de los espectros de absorción y de emisión UV-Visible de los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ (M= Au, Ag, R= -CH₂COOH) a nivel TDDFT.

Los espectros de absorción y emisión UV-Visible de los modelos tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$, al igual que los modelos a base de TiO₂, fueron obtenidos utilizando la metodología

TDDFT-D3. Dado el costo computacional que conlleva construir los espectros de absorción y de emisión, solo han sido obtenidas las primeras 30 transiciones de menor energía. Adicionalmente, los espectros de emisión fueron obtenidos mediante la aproximación del estado triplete. Los resultados obtenidos para los espectros de estructura fina, obtenidos a través de la metodología TDDFT usando como función base def2-SVP son mostrados en los gráficos presentados en las Figuras 60 y 61, donde las estructura geométrica y electrónica final de los sistemas fueron obtenidas a través de las metodologías B3LYP-D3 y TPSSh-D3, respectivamente.



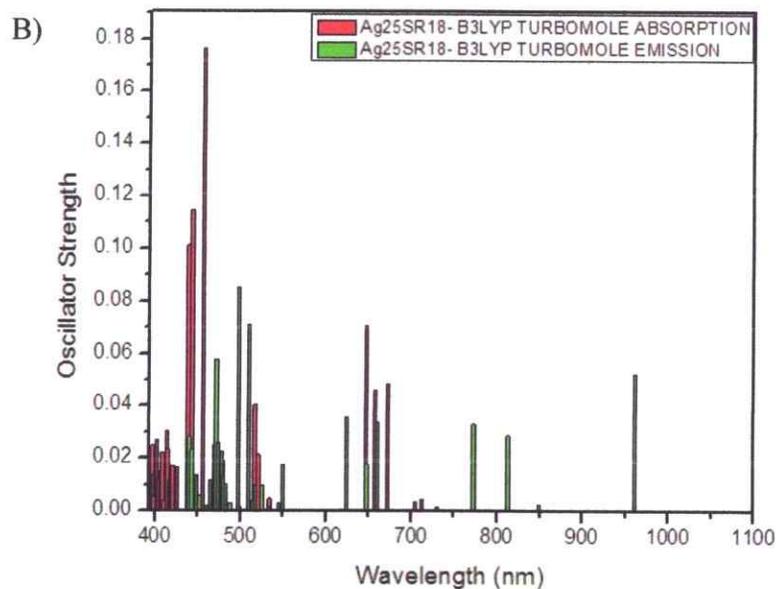
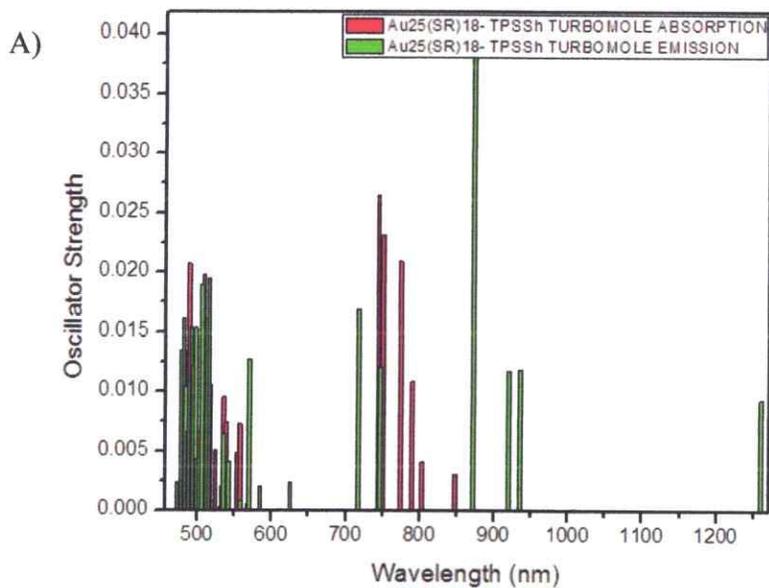


Figura 60. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en estructura fina de los modelos tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ usando funciones base def2-SVP, la funcional B3LYP y la metodología TDDFT-D3. A) representa al modelo $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$, B) representa al modelo $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$.



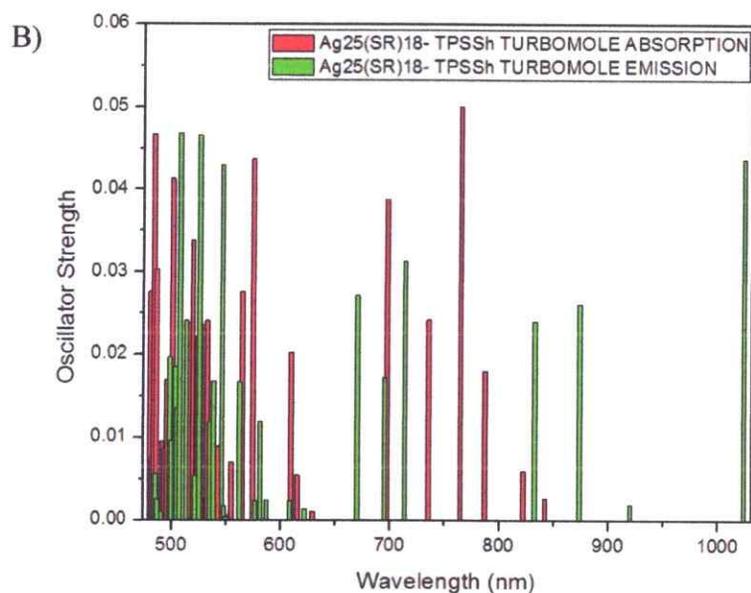


Figura 61. Espectro de absorción y emisión UV-Visible en estructura fina de los modelos tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ usando las funciones base def2-SVP, la funcional TPSSH y la metodología TDDFT-D3. A) representa al modelo $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$, B) representa al modelo $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$.

Al analizar los resultados presentados en las Figuras 60 y 61 se desprende que estos resultados presentan la misma tendencia evidenciada en los resultados obtenidos por la metodología sTDDFT. Los resultados obtenidos al trazar una función Gaussiana sobre los espectros de estructura fina de los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$, utilizando las metodologías B3LYP-D3 y TPSSH-D3 (Figuras 60 y 61) sobre el marco de TDDFT, son presentados en las Figuras 62 y 63, respetivamente.

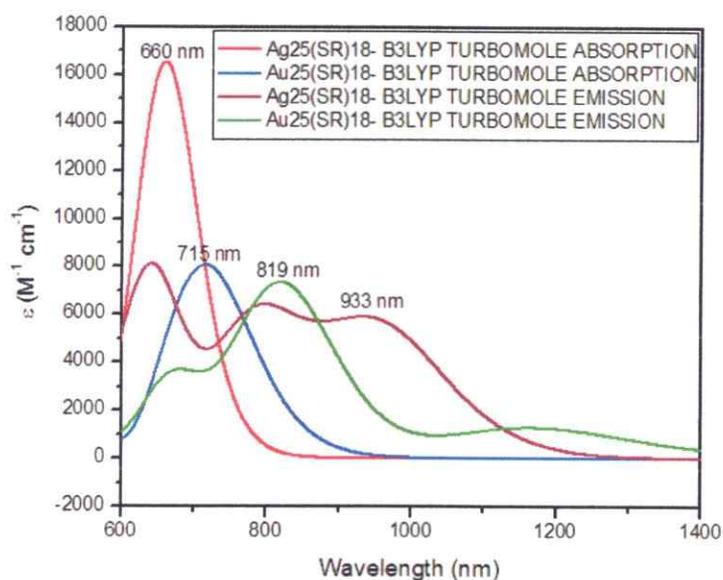


Figura 62. Espectro de absorción y emisión UV-Visible teóricos de los modelos tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ usando las funciones base def2-SVP, la funcional B3LYP y la metodología TDDFT-D3. La figura representa la zona comprendida por las 30 excitaciones logradas por el método TDDFT. Esta está comprendida entre los 600 nm y los 1400 nm.

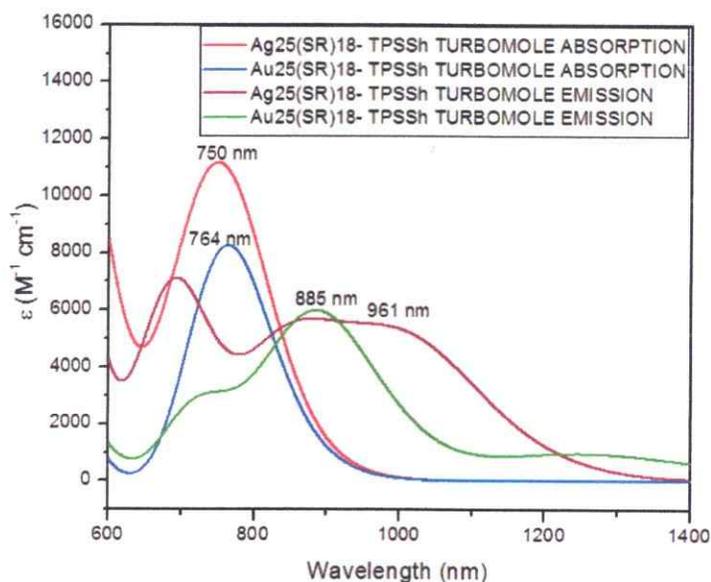


Figura 63. Espectro de absorción y emisión UV-Visible teóricos de los modelos tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ usando las funciones base def2-SVP, la funcional TPSSH y la metodología TDDFT-D3. La figura representa la zona comprendida por las 30 excitaciones logradas por el método TDDFT. Esta está comprendida entre los 600 nm y los 1400 nm.

Al analizar los resultados presentados en las Figuras 62 y 63, se observa que estos están en concordancia con respecto a los resultados obtenidos a través de la metodología sTDDFT y los datos experimentales descritos en la Figura 59. Los máximos obtenidos de absorción y emisión en la metodología TDDFT son más cercanos a los resultados experimentales. Este resultado es esperado dado que la metodología sTDDFT tiende a bajoestimar las energías presentadas por los estados excitados construidos para representar los espectros ópticos de los sistemas. Para tener una mayor claridad sobre qué tan comparables son las líneas espectrales obtenidas por cada una de las metodologías de obtención de los espectros ópticos de estos sistemas, es posible realizar una gráfica comparativa entre ambas metodologías. Esta es presentada en las Figuras 64, 65, 66 y 67.

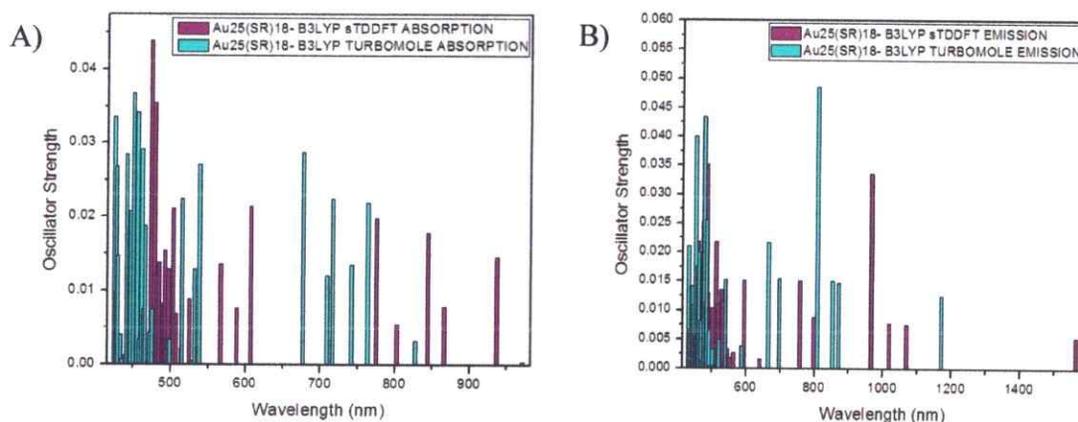


Figura 64. Gráfico comparativo entre las metodologías sTDDFT y TDDFT de los espectros de absorción y emisión UV-Visible en forma de líneas espectrales del modelo $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]$ utilizando la funcional B3LYP. A) representa la comparación entre los espectros de absorción mientras B) representa a la comparación de los espectros de emisión. Ambos sistemas fueron estudiados usando def2-SVP como funciones de base.



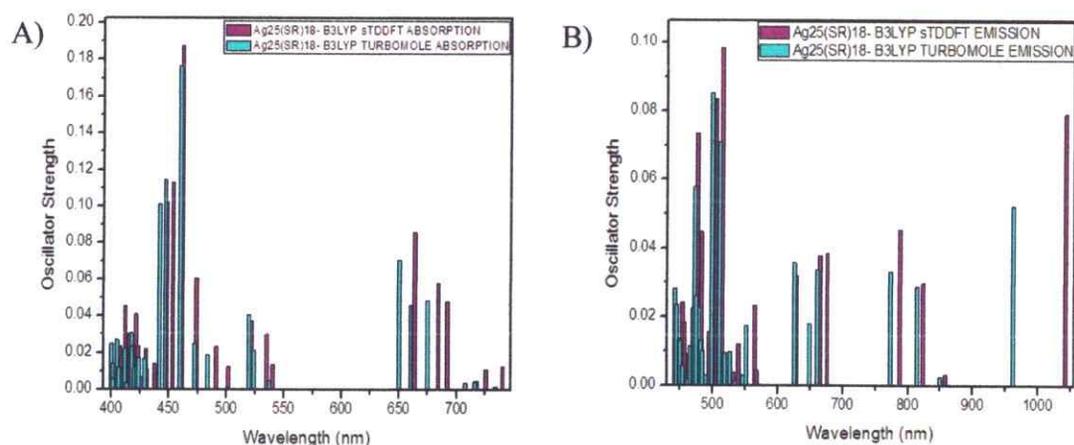


Figura 65. Gráfico comparativo entre las metodologías sTDDFT y TDDFT de los espectros de absorción y emisión UV-Visible en forma de líneas espectrales del modelo $[Ag_{25}(SR)_{18}]$ utilizando la funcional B3LYP. A) representa la comparación entre los espectros de absorción mientras B) representa a la comparación de los espectros de emisión. Ambos sistemas fueron estudiados usando def2-SVP como funciones de base.

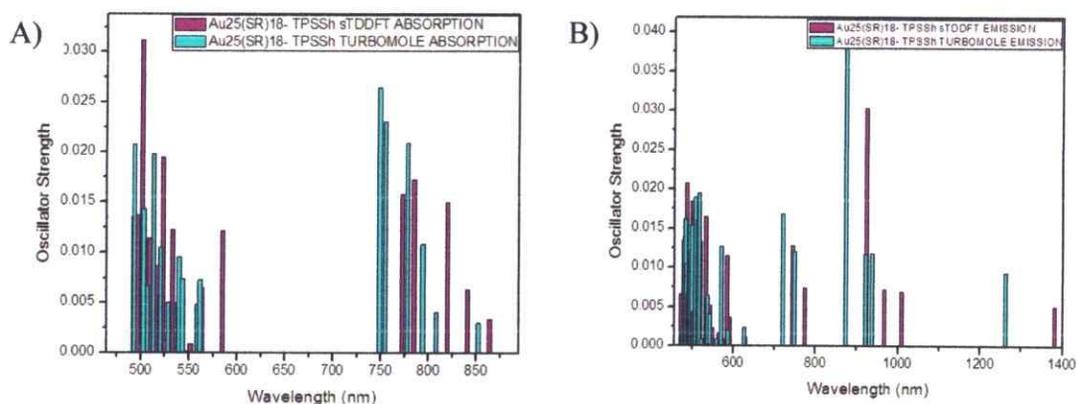


Figura 66. Gráfico comparativo entre las metodologías sTDDFT y TDDFT de los espectros de absorción y emisión UV-Visible en forma de líneas espectrales del modelo $[Au_{25}(SR)_{18}]$ utilizando la funcional TPSSh. A) representa la comparación entre los espectros de absorción mientras B) representa a la comparación de los espectros de emisión. Ambos sistemas fueron estudiados usando def2-SVP como funciones de base.

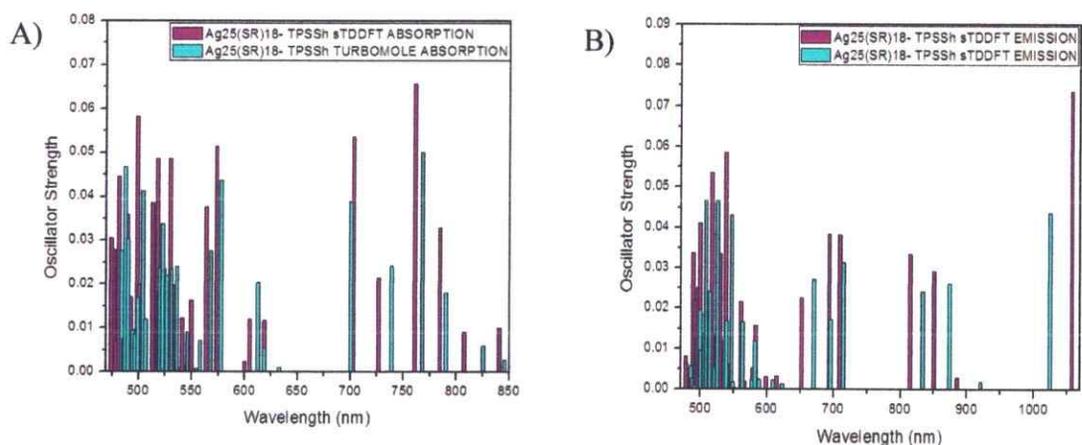


Figura 67. Gráfico comparativo entre las metodologías sTDDFT y TDDFT de los espectros de absorción y emisión UV-Visible en forma de líneas espectrales del modelo $[Ag_{25}(SR)_{18}]$ utilizando la funcional TPSSh. A) representa la comparación entre los espectros de absorción mientras B) representa a la comparación de los espectros de emisión. Ambos sistemas fueron estudiados usando def2-SVP como funciones de base.

Al analizar los resultados comparativos de metodologías presentados entre las Figuras 64 y 67, se observa que entre los espectros UV-Visible de estructura fina de ambas metodologías existe una correlación entre las líneas espectrales de una y de otra. Para una transición en específico la diferencia entre los valores en los que se presenta esta transición según la metodología utilizada es de aproximadamente 50 nm. Esta diferencia se acrecienta para las transiciones de menor energía en el sistema $[M_{25}(SR)_{18}]$ al utilizar la funcional B3LYP (Figura 64A). La secuencia de líneas espectrales sigue siendo comparable entre metodologías. Es importante tomar en cuenta el costo computacional utilizado para la obtención de los espectros UV-Visible para ambas metodologías. La cantidad de recursos utilizados y tiempo computacional utilizado por ambas metodologías son presentados en la Tabla 17.

Tabla 17. Costo computacional empleado para la obtención de los espectros de absorción y emisión UV-Visible teóricos de los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]$. La metodología TDDFT describe los cálculos TDDFT convencionales mientras que sTDDFT describe a los cálculos utilizando la metodología TDDFT simplificada.

Sistema	Funcional	Estado Electrónico	Metodología	Nº Excitaciones	Tiempo Utilizado (min)	Cantidad de Núcleos Utilizados
$[Au_{25}(SR)_{18}]$	B3LYP	Estado Fundamental	TDDFT	30	2043	24
			sTDDFT	1057	19	1
		Primer Estado Excitado Singlete	TDDFT	30	2051	24
			sTDDFT	1114	20	1
	TPSSh	Estado Fundamental	TDDFT	30	1253	24
			sTDDFT	1170	15	1
Primer Estado Excitado Singlete		TDDFT	30	1878	24	
		sTDDFT	1135	18	1	
$[Ag_{25}(SR)_{18}]$	B3LYP	Estado Fundamental	TDDFT	30	2275	24
			sTDDFT	895	5	1
		Primer Estado Excitado Singlete	TDDFT	30	2252	24
			sTDDFT	933	5	1
	TPSSh	Estado Fundamental	TDDFT	30	2372	24
			sTDDFT	1089	6	1
Primer Estado Excitado Singlete		TDDFT	30	2069	24	
		sTDDFT	1084	5	1	

Al analizar los resultados recopilados en la Tabla 17 se evidencia el bajo costo computacional que implica la utilización de la metodología sTDDFT por sobre la TDDFT convencional. Lo anterior debido a que se puede obtener un rango mayor de transiciones electrónicas obtenidas a un menor tiempo utilizando una menor cantidad de recursos computacionales. Por lo tanto, desde este punto de este trabajo de tesis en adelante para la obtención de las propiedades luminiscentes de compuestos aún más complejos se utilizará esta metodología por sobre la metodología TDDFT convencional.

3.4- Estudio de clusters moleculares tipo $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ (M= Au, Ag, R= - CH_2COOH , X= HDA, PAc, LH).

3.4.1- Estructura Geométrica.

Los modelos $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ (M=Au, Ag, R= $-CH_2COOH$) fueron optimizados a través del programa TURBOMOLE utilizando la funcional híbrida B3LYP, e incluyendo la corrección D3. Adicionalmente para construir la estructura electrónica de los sistemas, se utilizó el conjunto de funciones base def2-SVP. Los resultados obtenidos a través de la metodología B3LYP-D3 son mostrados en la Figura 68 y 69, respectivamente.

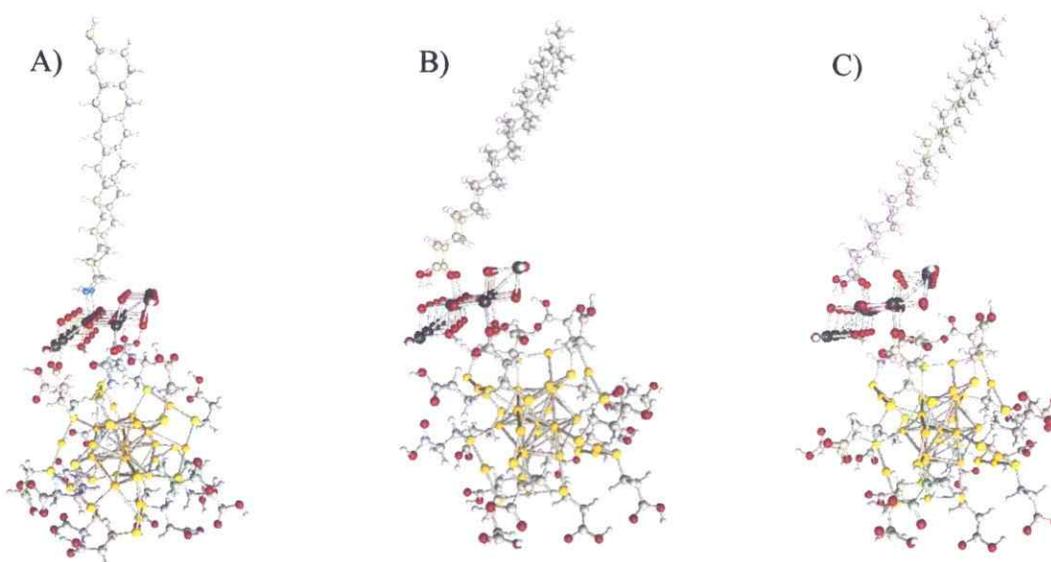


Figura 68. Modelos moleculares optimizadas mediante la metodología B3LYP-D3 que representan la estructura molecular de compuestos tipo TiO_2 -surfactante interaccionando con clusters metálicos tipo $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$. A) el cluster metálico está interaccionando con el sistema $Ti[HDA]_2$ ($[Au_{25}]-[TiHDA]_2$), B) el cluster metálico está interaccionando con el sistema $Ti[PAc]_2$ ($[Au_{25}]-[TiPAc]_2$) mientras que C) el cluster metálico está interaccionando con el sistema $Ti[LH]_2$ ($[Au_{25}]-[TiLH]_2$).

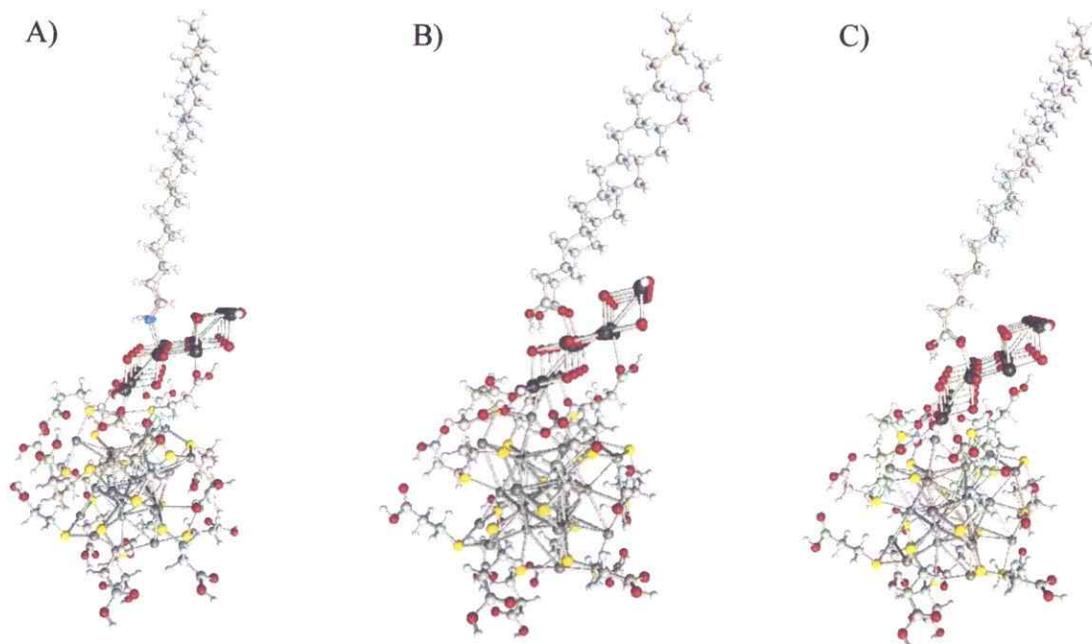


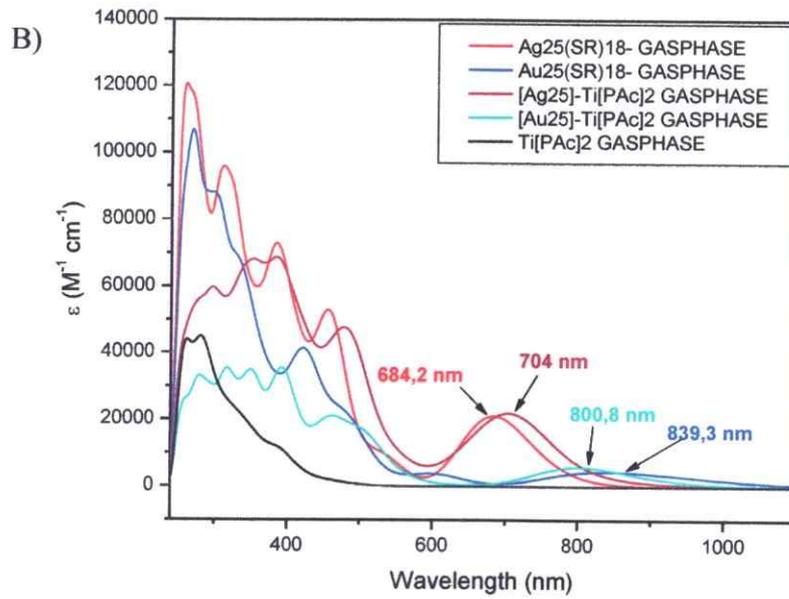
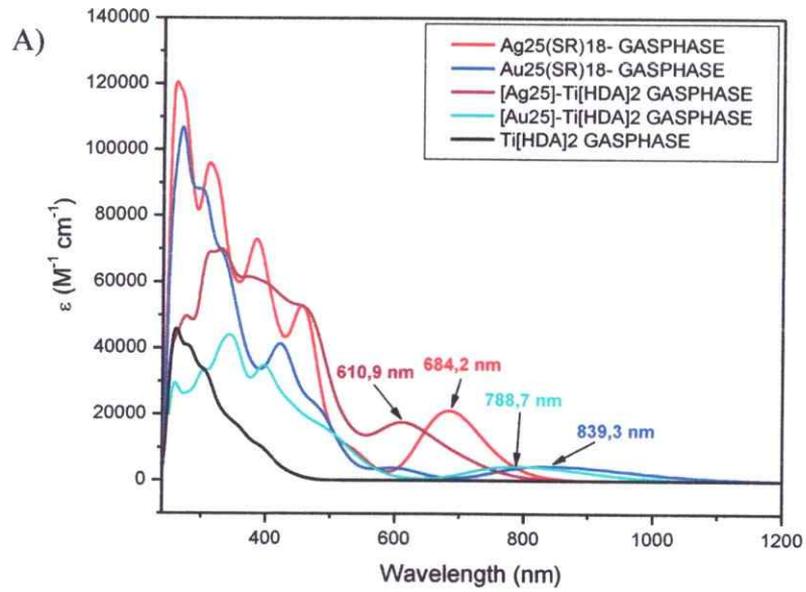
Figura 69. Modelos moleculares optimizadas mediante la metodología B3LYP-D3 que representan la estructura molecular de compuestos tipo TiO_2 -surfactante interactuando con clusters metálicos tipo $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]$. A), el cluster metálico está interactuando con el sistema $\text{Ti}[\text{HDA}]_2$ ($[\text{Ag}_{25}]-[\text{TiHDA}]_2$), B) el cluster metálico está interactuando con el sistema $\text{Ti}[\text{PAC}]_2$ ($[\text{Ag}_{25}]-[\text{TiPAC}]_2$), mientras que C), el cluster metálico está interactuando con el sistema $\text{Ti}[\text{LH}]_2$ ($[\text{Ag}_{25}]-[\text{TiLH}]_2$).

Al analizar las estructuras geométricas de los sistemas $[\text{M}_{25}]-[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]$ presentados en las Figuras 68 y 69, se observa la coordinación del extremo carboxilato a la superficie del cluster $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]$. Se estima que existe una comunicación directa entre el cluster metálico y el cluster que representa al compuesto híbrido.

3.4.2- Obtención de los espectros de absorción UV-Visible de los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ ($M= Au, Ag, R= -CH_2COOH, X= HDA, PAc, LH$), a nivel sTDDFT.

Los espectros de absorción y emisión UV-Visible de los modelos $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ fueron obtenidos utilizando la metodología sTDDFT-D3 a partir de la funcional B3LYP. Al igual que en los casos presentados anteriormente, se hizo un barrido de excitaciones hasta 6 eV (190 nm). Para los sistemas simbolizados como $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$, sólo fueron obtenidos los espectros de absorción. Esto se debe al costo computacional implicado en la optimización de geometría de este tipo de sistemas.

Los resultados obtenidos para los espectros UV-Visible en forma de Gaussiana, obtenidos a través de la metodología sTDDFT son presentados en la Figura 70. Adicionalmente, en la Figura 70 se presentan las gráficas de los espectros de absorción UV-Visible teóricos obtenidos para los sistemas $Ti^{(b)}[X]_2$ y $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ de forma aislada. Esto permite facilitar la interpretación de los nuevos resultados obtenidos para los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$.



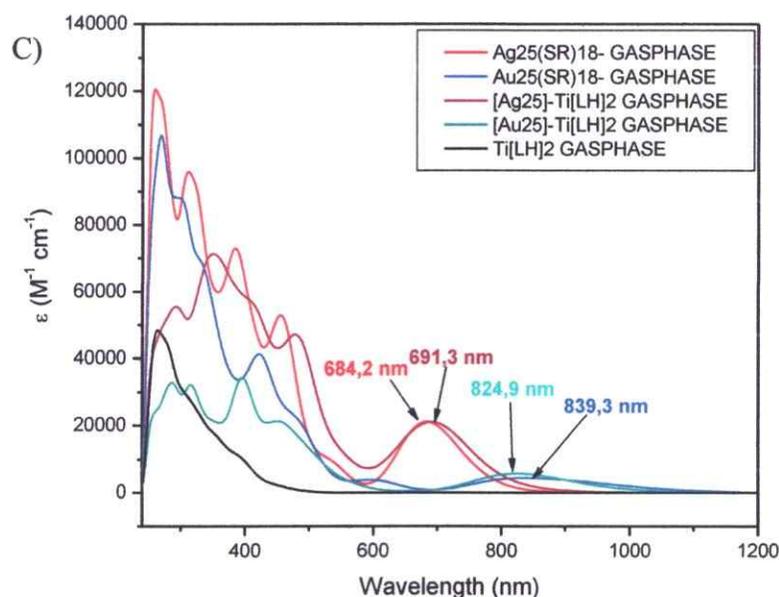
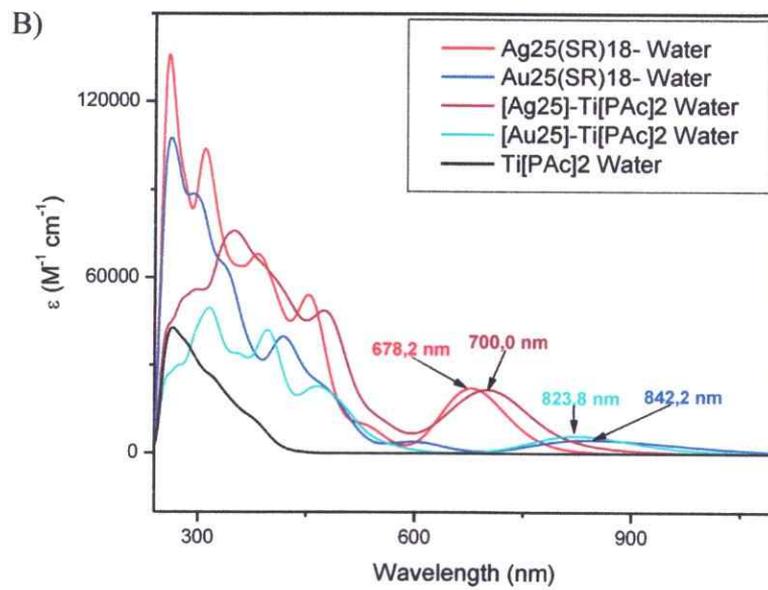
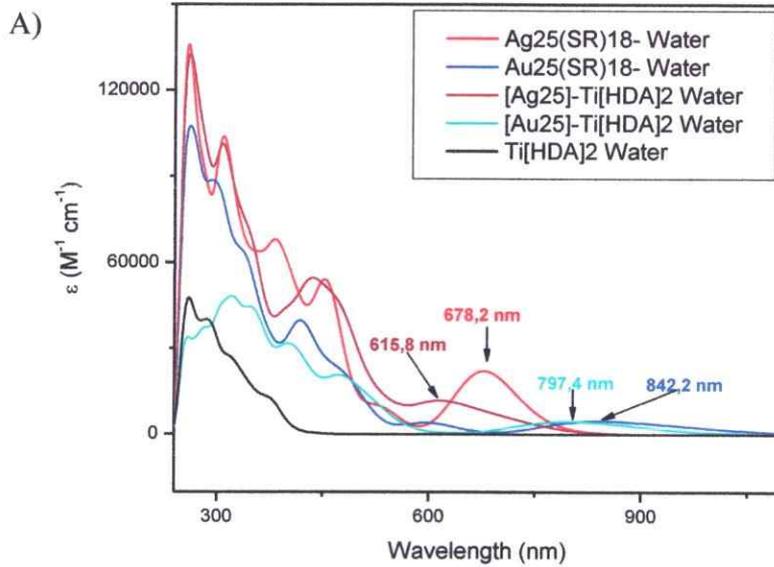


Figura 70. Comparación entre los espectros de absorción UV-Visible de los sistemas libres $Ti^{(b)}[X]_2$ y $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ y cuando estos se encuentran unidos para formar los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_n]$ en fase gaseosa. A) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante HDA en su estructura, B) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante PAc, mientras que C) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante LH en el sistema.

Los resultados mostrados en la Figura 70 ponen en evidencia que las intensidades de las bandas asociadas a los clusters metálicos en los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ predominan. Esto es esperable debido a la baja fuerza de oscilador que presentan la unidad $Ti^{(b)}[X]_2$ respecto a los clusters $[M_{25}(SR)_{18}]^-$. Por otra parte, en la Figura 70 se aprecia los desplazamientos tanto ipsocrómicos como batocrómicos de las bandas de más baja energía de $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ cuando estos sistemas están unidos a los sistemas $Ti^{(b)}[X]_2$. Sin embargo, para estos casos no existe una tendencia clara que permita establecer una razón certera del motivo por el cual estas bandas se desplazan a zonas de más baja energía o más alta energía, más allá del cómo están interaccionando los sistemas metálicos con la superficie de TiO_2 en los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_n]$.

Dado que los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ han sido construidos para evaluar su efecto como potencial agente fotocatalizador en remediación de aguas, es necesario evaluar el comportamiento de las propiedades ópticas de estos en los solventes donde comúnmente se realizan experimentos de este tipo. Los solventes más utilizados en remediación de aguas residuales son agua y etanol. La utilización del solvente agua radica en que además es uno de los reactivos de partida para dar inicio a los procesos avanzados de oxidación, mientras que el solvente etanol se caracteriza por tener un porcentaje importante de agua. En el caso del solvente etanol, el agua contenida en este actúa como reactivo de partida, y a la vez, las moléculas de etanol son buenos estabilizantes del radical hidroxilo (OH^*) producido en el proceso de remediación de aguas residuales.

Los resultados obtenidos para los espectros UV-Visible en forma de Gaussiana, obtenidos a través de la metodología sTDDFT considerando como medio de solvatación agua y etanol son mostrados en los gráficos presentados en las Figuras 71 y 72. Al igual que en los casos presentados en la Figura 70, se presentan las gráficas de los espectros de absorción UV-Visible teóricos obtenidos para los sistemas $Ti^{(b)}[X]_2$ y $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ de forma aislada. Esto, con el propósito de facilitar la interpretación de los nuevos resultados obtenidos para los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$.



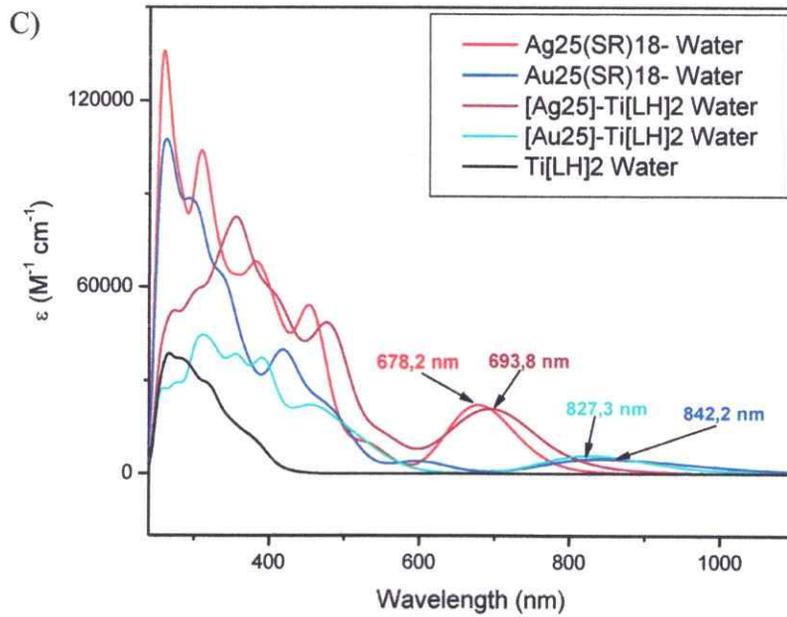
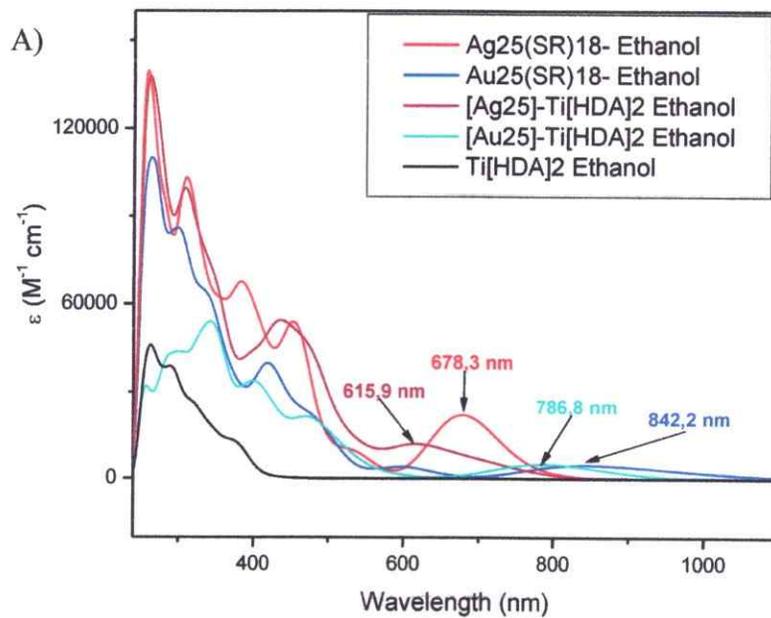


Figura 71. Comparación entre los espectros de absorción UV-Visible de los sistemas libres $Ti^{(b)}[X]_2$ y $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ y $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ en fase acuosa. A) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante HDA en su estructura, B) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante PAc, mientras que C) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante LH en el sistema.



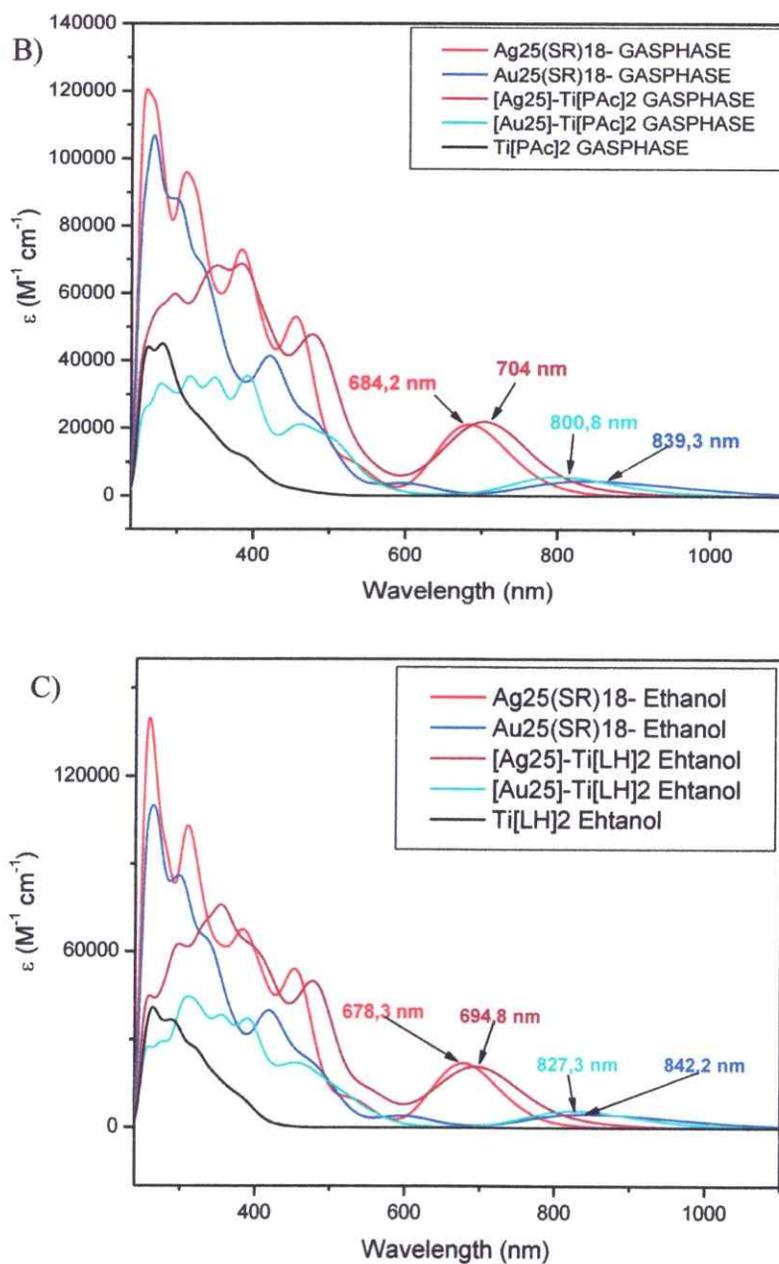


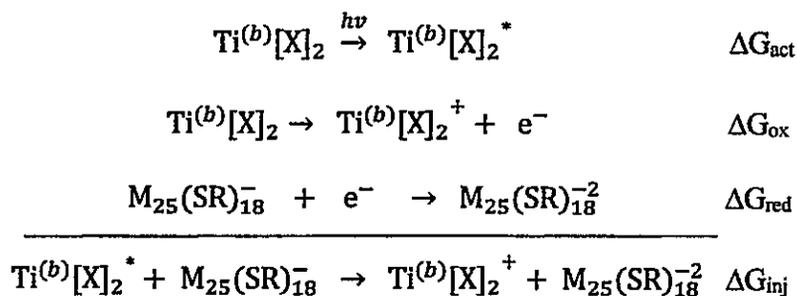
Figura 72. Comparación entre los espectros de absorción UV-Visible de los sistemas libres $Ti^{(b)}[X]_2$ y $[M_{25}(SR)_{18}]$ y $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ en etanol como solvente. A) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante HDA en su estructura, B) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante PAc, mientras que C) muestra los resultados obtenidos para los sistemas que poseen al surfactante LH en el sistema.

Al analizar las gráficas presentadas en las Figuras 71 y 72 se observa una tendencia similar a la observada por los sistemas en fase gaseosa. Por lo tanto, para evaluar el efecto de aceptor electrónico de los cluster metálico de tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ en los sistemas $Ti^{(b)}[X]_2$ es necesario utilizar otro tipo de descriptores que permitan evaluar el flujo electrónico dentro de este tipo de sistemas.

3.4.3- Evaluación de Energía Libre de Gibbs de inyección electrónica (ΔG_{inj}) en los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ ($M= Au, Ag, R= -CH_2COOH, X= HDA, PAc, LH$), con el sentido de inyección $[Ti^{(b)}[X]_2] \rightarrow [M_{25}(SR)_{18}]^-$.

Desde el comienzo de esta tesis se ha planteado la posibilidad de que los clusters metálicos $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ al igual que las nanopartículas de metales nobles, podrían comportarse como buenos aceptores electrónicos para favorecer los procesos de separación de carga de los pares electrón-hueco generados en el semiconductor. Es por esto que es necesario establecer un parámetro que permita visualizar las transferencias electrónicas que ocurren dentro de los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$. Uno de estos parámetros es la energía libre de Gibbs de inyección (ΔG_{inj}), la cual da cuenta de los procesos de transferencia electrónica entre un sistema A a un sistema B cuando estos se encuentran en contacto. Para poder evaluar ΔG_{inj} en estos sistemas es necesario establecer el sentido de transferencia electrónica entre los constituyentes de los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$, y las etapas que involucran el proceso de transferencia analizado. Si el sentido de transferencia electrónica analizado es $[Ti^{(b)}[X]_2] \rightarrow [M_{25}(SR)_{18}]^-$, teniendo en consideración la

activación mediante la luz solar de $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]$ para la generación de los pares electrón-agujero y la transferencia de los electrones generados al cluster metálico, se puede establecer que el cálculo de ΔG_{inj} puede ser estimado mediante la Ecuación 12.



$$\Delta G_{\text{inj}} = \Delta G_{\text{ox}} - \Delta G_{\text{act}} + \Delta G_{\text{red}} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde ΔG_{ox} es la energía libre oxidación de los sistemas $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]$, ΔG_{act} es la energía libre del proceso de formación del estado excitado en los sistemas $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]$ producto de la incidencia de luz solar y ΔG_{red} es la energía libre de reducción de los clusters $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$.

Para simplificar el cálculo de ΔG_{inj} , es necesario aplicar una serie de consideraciones. Una de estas es considerar la aproximación establecida a través de la teoría de Marcus, la cual establece que las reacciones de intercambio electrónico ocurren de forma adiabática, es decir, que las transiciones implicadas son en forma vertical y no existe un reordenamiento de los elementos constituyentes del sistema. Por otra parte, todos los sistemas mencionados en secciones anteriores han sido calculados a 0 K: Por lo tanto,

al evaluar las energías libres de inyección de los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$, debe tenerse en cuenta esta aproximación.

En base a todo lo anteriormente mencionado es posible reescribir la Ecuación 12. Esto es presentado en la Ecuación 13.

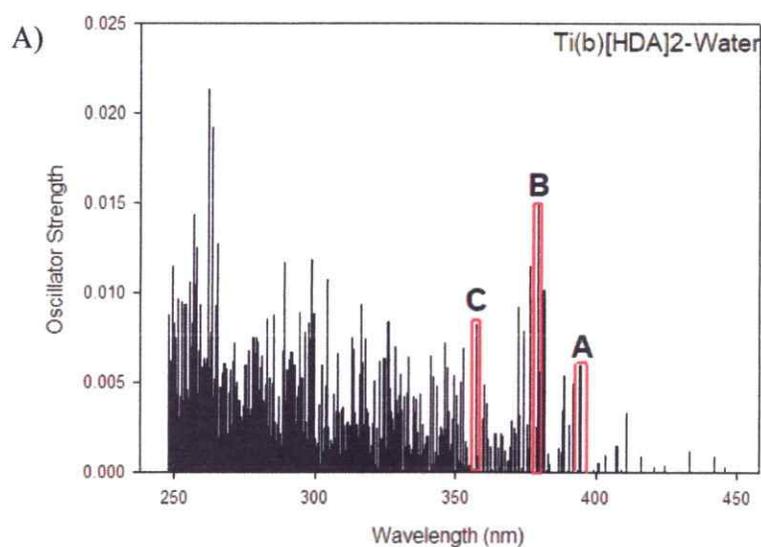
$$\Delta G_{inj} = IP_{Ti} - \theta_{Ti} - EA_{M25} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde IP_{Ti} es la energía de ionización de los sistemas $[Ti^{(b)}[X]_2]$ aislados (ΔG_{ox}); θ_{Ti} corresponde a la energía a la cual ocurre una transición electrónica producto de luz solar para generar un estado excitado (ΔG_{act}); y EA_{M25} es la energía de afinidad electrónica que presentan los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ cuando estos están aislados (ΔG_{red}).

Dado que al hacerle incidir energía lumínica a los sistemas $[Ti^{(b)}[X]_2]$, estos pueden generar diversos estados excitados dependiendo de la energía de excitación a la que estén expuestos los sistemas. Por lo tanto, θ_{Ti} puede tomar más de un valor y este va a depender del estado excitado analizado del sistema $[Ti^{(b)}[X]_2]$. Para saber que estados excitados son los más adecuados, es necesario evaluar los espectros de absorción UV-Visible de estructura fina de los sistemas $[Ti^{(b)}[X]_2]$ y a partir de los datos entregados por estos espectros escoger las posibles energías que pueda tener el parámetro θ_{Ti} .

Para el estudio de ΔG_{inj} en los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ se obtuvieron los espectros UV-Visible de estructura fina de los sistemas aislados $Ti^{(b)}[X]_2$ a través de la

metodología *s*TDDFT, y la funcional B3LYP. Para la construcción de los espectros de absorción UV-Visible de estructura fina, se generaron transiciones hasta una energía de 5 eV. Para el cálculo del parámetro θ_{Ti} fueron escogidas algunos máximos de energía contenidos entre los 350 nm y 400 nm. La elección de θ_{Ti} para este rango de energía se debe a que en ese rango energético de la combinación de radiación electromagnética en forma de luz que componen al espectro solar incidente, el TiO_2 posee una mayor efectividad para generar estados de separación de carga eficientes. Los espectros de absorción UV-Visible en forma de estructura fina construidos para los sistemas $Ti^{(b)}[X]_2$ en los solventes agua y etanol, bajo la metodología *s*TDDFT, en conjunto con las transiciones escogidas para la obtención de los parámetros θ_{Ti} son presentados en las Figuras 73, 74 y 75.



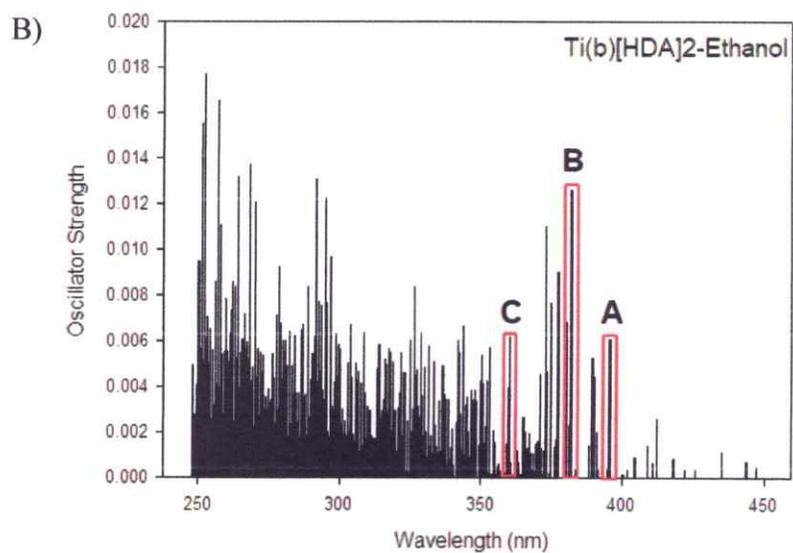
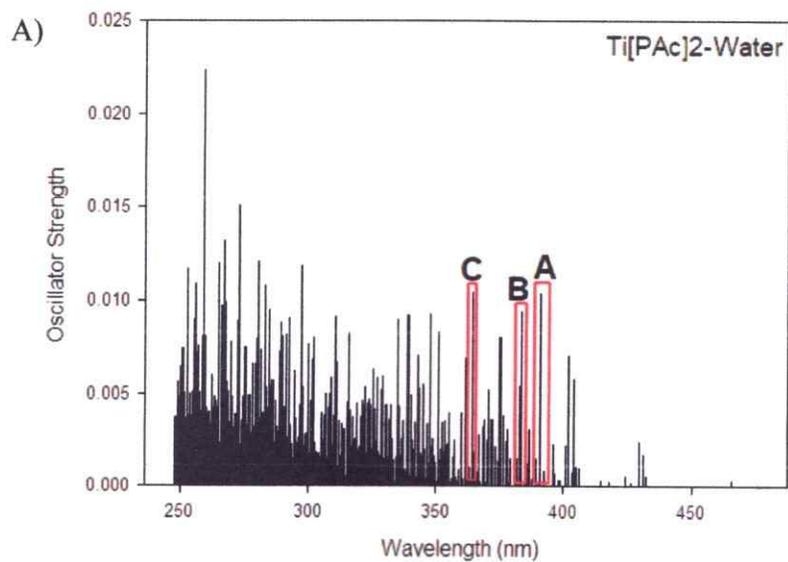


Figura 73. Espectros de absorción UV-Visible de estructura fina obtenidos para los sistemas $Ti[HDA]_2$ cuando estos se encuentran inmersos en agua (A) y cuando se encuentran inmersos en etanol (B). Las letras A, B y C simbolizan a las transiciones energéticas escogidas para la obtención del parámetro θ_{Ti} .



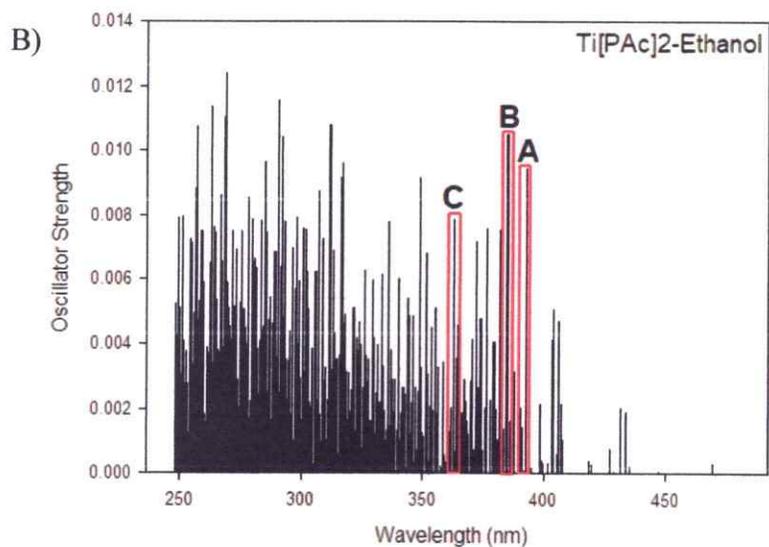
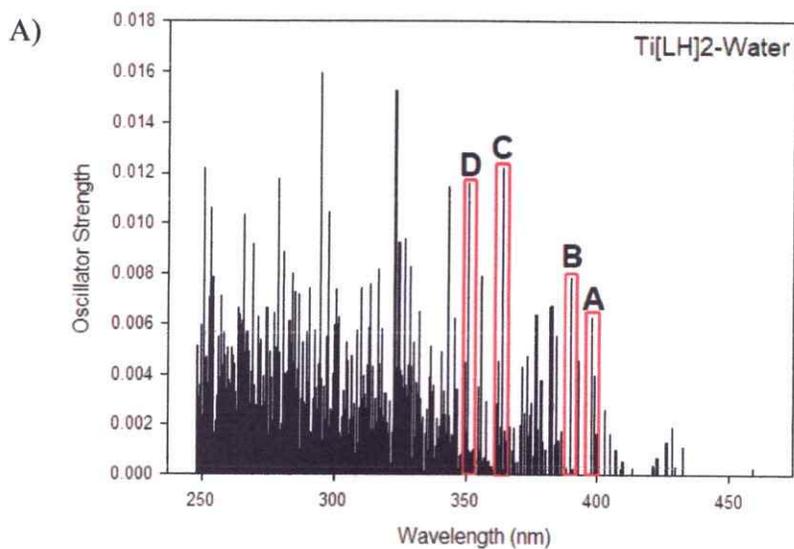


Figura 74. Espectros de absorción UV-Visible de estructura fina, obtenidos para los sistemas $\text{Ti}[\text{PAC}]_2$ cuando estos se encuentran inmersos en agua (A) y cuando se encuentran inmersos en etanol (B). Las letras A, B y C simbolizan a las transiciones energéticas escogidas para la obtención del parámetro θ_{Ti} .



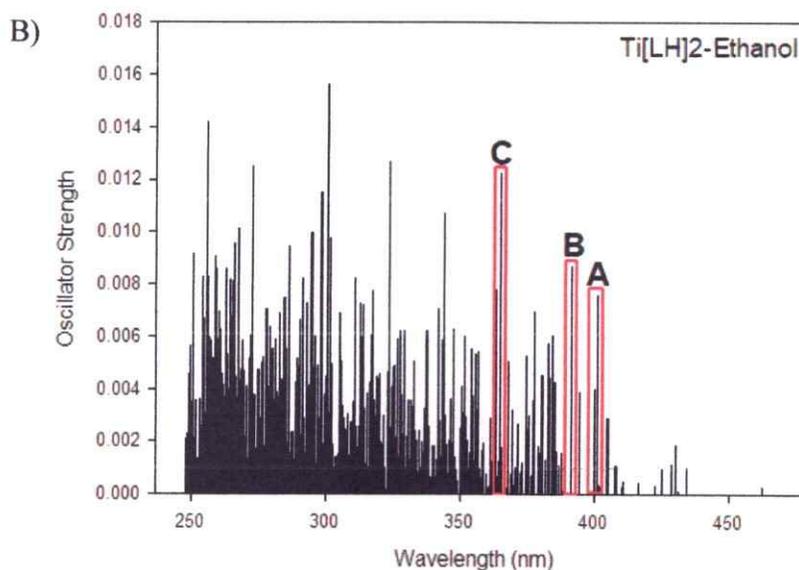


Figura 75. Espectros de absorción UV-Visible de estructura fina obtenidos para los sistemas $Ti[LH]_2$ cuando estos se encuentran inmersos en agua (A) y cuando se encuentran inmersos en etanol (B). Las letras A, B, C y D simbolizan a las transiciones energéticas escogidas para la obtención del parámetro θ_{Ti} .

Para la determinación del valor de la energía de ionización de los sistemas $Ti^{(b)}[X]_2$ (IP_{Ti}) fue necesario realizar cálculos de estructura electrónica (*singlepoint*), a los sistemas $Ti^{(b)}[X]_2$ en estados neutro y catiónico (+1).

La ecuación que muestra la estimación de la energía de ionización de un sistema x , IP_x , es presentada en la Ecuación 14.

$$IP_x = E_{x^+} - E_x \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde E_{x^+} es la energía de un sistema X cuando este ha perdido un electrón, y E_x es la energía que presenta el sistema X . Las energías IP_x reportadas están cuantificadas en unidades eV.

Por otra parte, la obtención de los valores electroafinidad de los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ (EA_{M25}) fue necesario realizar cálculos de estructura electrónica en casos donde se considera a los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ con una carga global de -1 y también en casos donde este cluster metálico posee una carga global de -2.

La ecuación que muestra cómo se estima la afinidad electrónica de un sistema Y (EA_Y), es presentada en la Ecuación 15.

$$EA_Y = E_Y - E_{Y^-} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde E_Y es la energía que posee el sistema Y, y E_{Y^-} es la energía que presenta el sistema Y cuando este acepta un electrón de un medio extern. Las energías EA_Y reportadas están cuantificadas en unidades eV.

A partir los datos entregados por las gráficas presentadas entre las Figuras 73 y 75 y entre las Ecuaciones 13-15, es posible calcular los valores de ΔG_{inj} para el proceso de transferencia electrónica implicado en los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ en el sentido de transferencia $[Ti^{(b)}[X]_2] \rightarrow [M_{25}(SR)_{18}]^-$. Los resultados obtenidos para el cálculo de IP_{Ti} , θ_{Ti} , EA_{M25} y ΔG_{inj} , son presentados en la Tabla 18.

Tabla 18. Tabla resumen que muestra los valores de energía obtenidos para los parámetros IP_{Ti} , θ_{Ti} , E_{AM25} y ΔG_{inj} . Los valores de energía informados están en unidades eV.

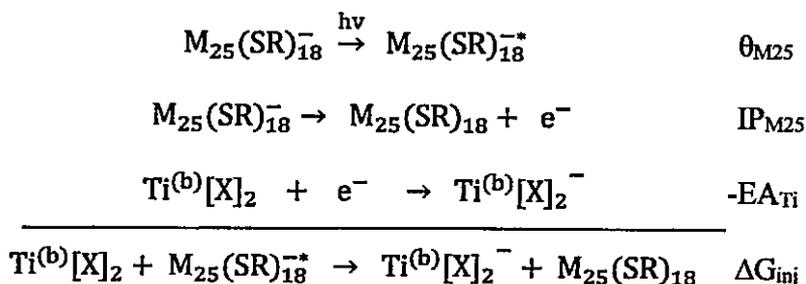
Sistema	Solvente	Transición [Ti ^(b)][X] ₂	λ_{max} (nm)	θ_{Ti} (eV)	IP_{Ti} (eV)	E_{AM25} (eV)	ΔG_{inj} (eV)
[Au ₂₅]- [Ti ^(b)][HDA] ₂	Agua	A	394,4	3,144	6,668	2,662	0,862
		B	379,3	3,268	6,668	2,662	0,738
		C	357,5	3,468	6,668	2,662	0,538
	Etanol	A	395,7	3,133	6,700	2,542	1,025
		B	382,1	3,245	6,700	2,542	0,913
		C	360,5	3,439	6,700	2,542	0,719
[Ag ₂₅]- [Ti ^(b)][HDA] ₂	Agua	A	394,4	3,144	6,668	2,541	0,983
		B	379,3	3,268	6,668	2,541	0,859
		C	357,5	3,468	6,668	2,541	0,659
	Etanol	A	395,7	3,133	6,700	2,424	1,143
		B	382,1	3,245	6,700	2,424	1,031
		C	360,5	3,439	6,700	2,424	0,837
[Au ₂₅]- [Ti ^(b)][PAC] ₂	Agua	A	391,0	3,171	6,665	2,662	0,832
		B	383,4	3,234	6,665	2,662	0,769
		C	364,2	3,404	6,665	2,662	0,599
	Etanol	A	392,6	3,158	6,699	2,542	0,999
		B	385,0	3,221	6,699	2,542	0,936
		C	363,1	3,414	6,699	2,542	0,743
[Ag ₂₅]- [Ti ^(b)][PAC] ₂	Agua	A	391,0	3,171	6,665	2,541	0,953
		B	383,4	3,234	6,665	2,541	0,890
		C	364,2	3,404	6,665	2,541	0,720
	Etanol	A	392,6	3,158	6,699	2,424	1,117
		B	385,0	3,221	6,699	2,424	1,054
		C	363,1	3,414	6,699	2,424	0,861
[Au ₂₅]- [Ti ^(b)][LH] ₂	Agua	A	398,0	3,115	6,653	2,662	0,876
		B	389,8	3,181	6,653	2,662	0,810
		C	363,7	3,409	6,653	2,662	0,582
		D	350,8	3,534	6,653	2,662	0,457
	Etanol	A	401,3	3,090	6,685	2,542	1,053
		B	391,5	3,167	6,685	2,542	0,976
[Ag ₂₅]- [Ti ^(b)][LH] ₂	Agua	A	398,0	3,115	6,653	2,541	0,997
		B	389,8	3,181	6,653	2,541	0,931
		C	363,7	3,409	6,653	2,541	0,703
		D	350,8	3,534	6,653	2,541	0,578
	Etanol	A	401,3	3,090	6,685	2,424	1,094
		B	391,5	3,167	6,685	2,424	0,980
		C	365,0	3,397	6,685	2,424	0,657
		D	350,8	3,534	6,685	2,424	0,657

Al analizar los resultados presentados en la Tabla 18, se observa que al calcular el parámetro ΔG_{inj} en el sentido $[Ti^{(b)}[X]_2] \rightarrow [M_{25}(SR)_{18}]^-$ arroja valores positivos en todos los casos. Esto significa que en los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$, la inyección electrónica en el sentido $[Ti^{(b)}[X]_2] \rightarrow [M_{25}(SR)_{18}]^-$ no es factible. Por lo tanto, los cluster metálicos del tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ en contacto con los sistemas $Ti^{(b)}[X]_2$, no actúan como aceptores electrónicos. Es decir, los cluster $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ no favorecen la disociación del par electrón-hueco dentro del semiconductor cuando este es sometido a radiación solar.

3.4.4- Evaluación de Energía Libre de Gibbs de inyección electrónica (ΔG_{inj}) en los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ (M= Au, Ag, R= $-CH_2COOH$, X= HDA, PAc, LH), con el sentido de inyección $[M_{25}(SR)_{18}]^- \rightarrow [Ti^{(b)}[X]_2]$.

Dado que ha sido demostrado que los clusters $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ no actúan como aceptores electrónicos, es importante indagar en otros posibles efectos que puedan ejercer los modelos $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ sobre los modelos $Ti^{(b)}[X]_2$ cuando estos se encuentran en contacto y son irradiados con luz solar. En literatura se han reportado el uso de compuestos del tipo $[M_x(SR)_y]$ como agentes sensibilizadores de TiO_2 .^{15,83} Por lo tanto, surge el interés de investigar el potencial uso de los sistemas tipo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ como potencial agente fotosensibilizador. Para ello, es necesario evaluar el parámetro ΔG_{inj} de los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$, en el sentido de transferencia electrónica $[M_{25}(SR)_{18}]^- \rightarrow [Ti^{(b)}[X]_2]$, cuando estos materiales son irradiados con luz solar. Al igual que en el punto 3.4.3 es posible evaluar ΔG_{inj} en el sentido $[M_{25}(SR)_{18}]^- \rightarrow [Ti^{(b)}[X]_2]$ aplicando la teoría de Marcus y

sabiendo que los modelos han sido estudiados a una temperatura de 0 K. Tomando en cuenta todo lo anteriormente señalado, se puede establecer que el cálculo de ΔG_{inj} cuando los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ son iluminados por luz solar, bajo el sentido de transferencia electrónica $[M_{25}(SR)_{18}]^- \rightarrow [Ti^{(b)}[X]_2]$, puede ser descrito mediante la Ecuación 16

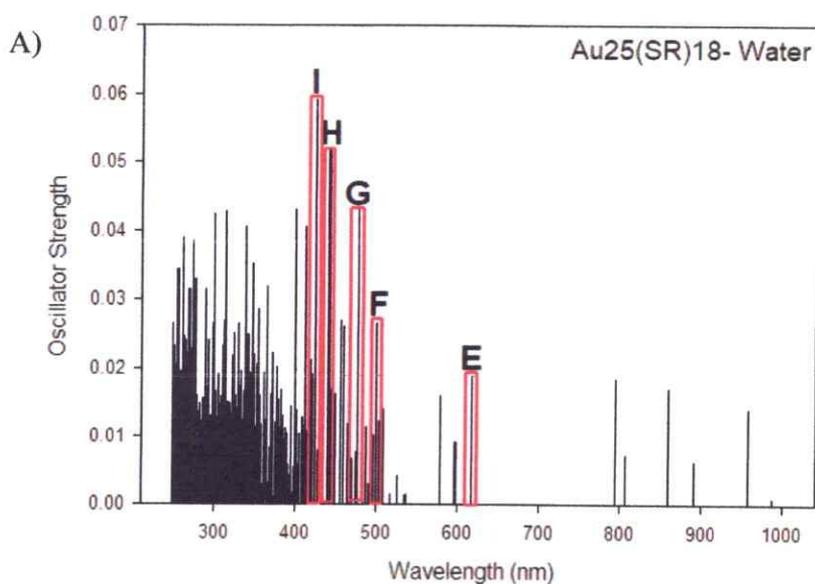


$$\Delta G_{inj} = IP_{M25} - \theta_{M25} - EA_{Ti} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde IP_{M25} es la energía de ionización de los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ aislados (ΔG_{ox}), θ_{M25} corresponde a la energía a la cual ocurre una transición electrónica producto de luz solar para generar un estado excitado en los clusters $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ (ΔG_{act}) y EA_{Ti} es la energía de afinidad electrónica que presentan los sistemas $Ti^{(b)}[X]_2$ cuando estos se encuentran aislados (ΔG_{red}).

Al igual que sus homólogos IP_{Ti} y EA_{M25} , los parámetros IP_{M25} y EA_{Ti} pueden ser obtenidos mediante ecuaciones análogas a las ya planteadas en la sección 3.4.3 (Ecuaciones 14 y 15). Los parámetros IP_{M25} y EA_{Ti} pueden ser obtenidos mediante las Ecuaciones 14 y 15 respectivamente.

Para la obtención de los parámetros θ_{M25} para los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ fue necesaria la obtención de los espectros de absorción UV-Visible de estructura fina de los sistemas anteriormente mencionados. Para la obtención de las líneas espectrales respectivas de cada sistema, estas fueron construidas hasta un umbral de energía de excitación de 5 eV, mientras que las líneas espectrales escogidas para la obtención de los valores de θ_{M25} han sido seleccionadas dentro de un rango que va desde los 400 nm a los 700 nm y de acuerdo con la intensidad que estas posean. La elección de este rango de energía se justifica debido a que la mayor parte de la densidad de radiación lumínica que proviene del sol están dentro del rango de energía anteriormente mencionado. Los espectros de absorción UV-Visible en forma de estructura fina construidos para los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ en los solventes agua y etanol bajo la metodología sTDDFT, en conjunto con las transiciones escogidas para la obtención de los parámetros θ_{M25} , son presentados en las Figuras 76 y 77.



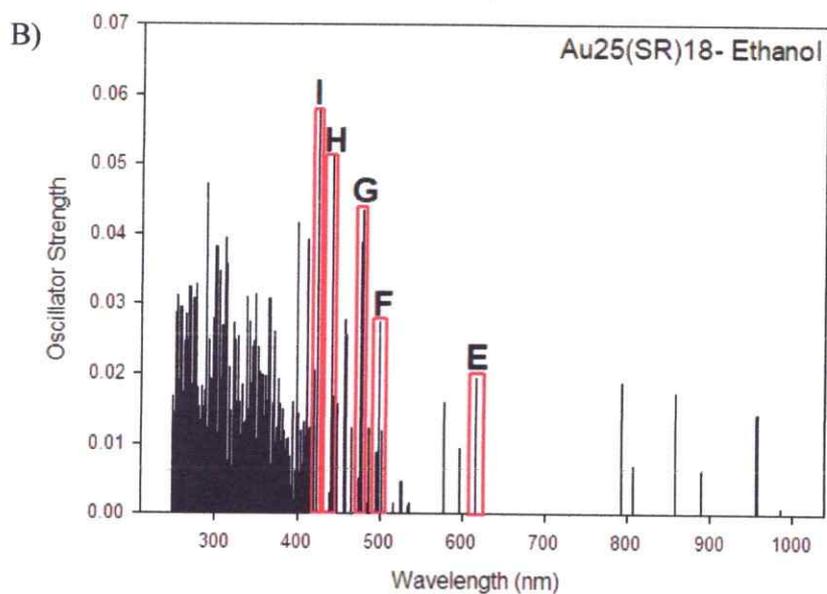
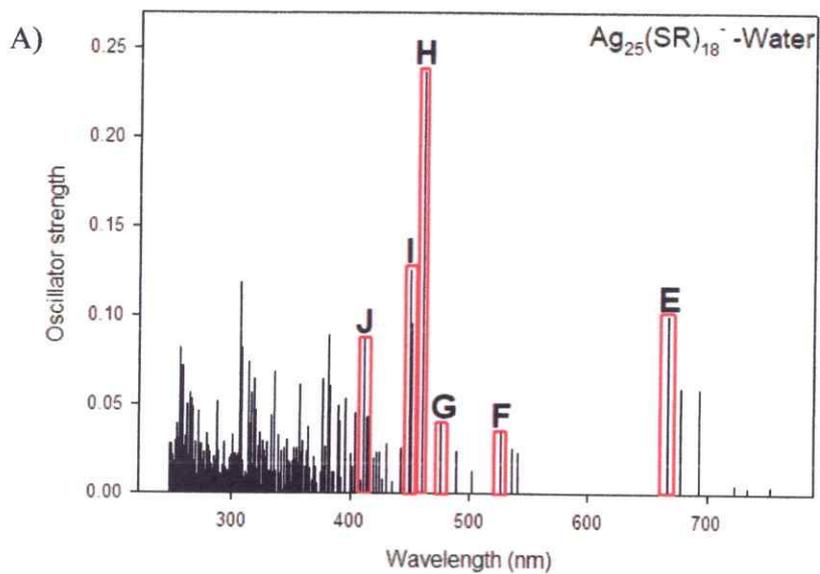


Figura 76. Espectros de absorción UV-Visible de estructura fina, obtenidos para los sistemas $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ cuando estos se encuentran inmersos en agua (A) y cuando se encuentran inmersos en etanol (B). Las letras E, F, G, H, I simbolizan a las transiciones energéticas escogidas para la obtención del parámetro θ_{M25} .



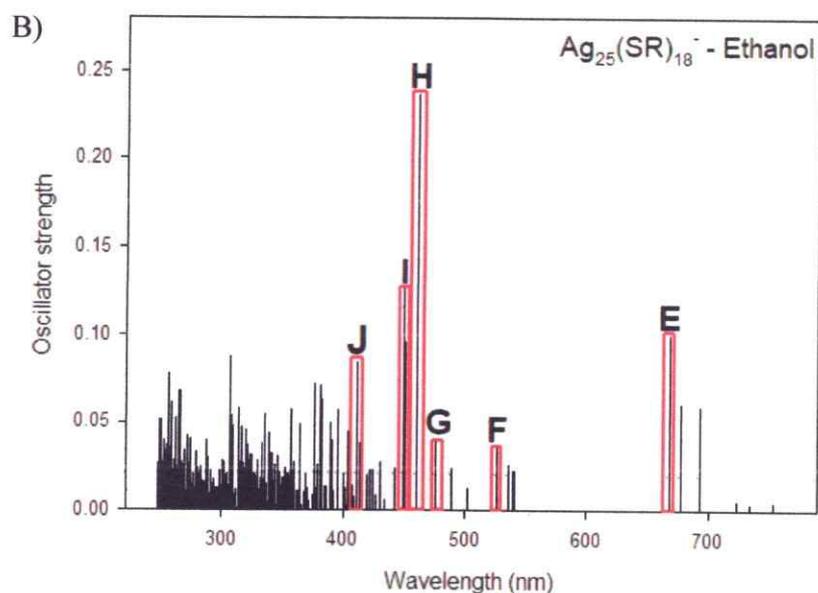


Figura 77. Espectros de absorción UV-Visible de estructura fina, obtenidos para los sistemas $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$ cuando estos se encuentran inmersos en agua (A) y cuando se encuentran inmersos en etanol (B). Las letras E, F, G, H, I, J simbolizan a las transiciones energéticas escogidas para la obtención del parámetro $\theta_{M_{25}}$.

A partir los datos entregados por las gráficas presentadas en las Figuras 76 y 77 y entre las Ecuaciones 14-16, es posible calcular los valores de ΔG_{inj} para el proceso de transferencia electrónica implicado en los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ en el sentido $[M_{25}(SR)_{18}]^- \rightarrow [Ti^{(b)}[X]_2]$. Los resultados obtenidos de $IP_{M_{25}}$, $\theta_{M_{25}}$, EA_{Ti} y ΔG_{inj} , son presentados en la tabla 19.

Tabla 19. Tabla resumen que muestra los valores de energía obtenidos para los parámetros $IP_{M_{25}}$, $\theta_{M_{25}}$, EA_{Ti} y ΔG_{inj} . Los valores de energía informados son en unidades eV

Sistema	Solvente	Transición $[M_{25}(SR)_{18}]^-$	λ_{max} (nm)	$\theta_{M_{25}}$ (eV)	$IP_{M_{25}}$ (eV)	EA_{Ti} (eV)	ΔG_{inj} (eV)
$[Au_{25}]-[Ti^{(b)}[HDA]_2]$	Agua	E	617,3	2,008	4,558	3,677	-1,127
		F	499,0	2,484	4,558	3,677	-1,603
		G	477,2	2,598	4,558	3,677	-1,717
		H	440,6	2,814	4,558	3,677	-1,933
		I	423,3	2,929	4,558	3,677	-2,048

	Etanol	E	616.6	2,011	4,514	3,606	-1,103	
		F	498.6	2,487	4,514	3,606	-1,579	
		G	477.4	2,597	4,514	3,606	-1,689	
		H	440.5	2,814	4,514	3,606	-1,906	
		I	424.0	2,924	4,514	3,606	-2,016	
[Ag ₂₅]- [Ti ^(b)][HDA] ₂	Agua	E	667,5	1,857	4,680	3,677	-0,854	
		F	526,9	2,353	4,680	3,677	-1,350	
		G	476,7	2,601	4,680	3,677	-1,598	
		H	460,3	2,694	4,680	3,677	-1,691	
		I	450,0	2,755	4,680	3,677	-1,752	
	Etanol	J	411,3	3,015	4,680	3,677	-2,012	
		E	667,5	1,857	4,637	3,606	-0,826	
		F	526,6	2,354	4,637	3,606	-1,323	
		G	476,6	2,602	4,637	3,606	-1,571	
		H	460,3	2,694	4,637	3,606	-1,663	
[Au ₂₅]- [Ti ^(b)][PAC] ₂	Agua	I	450,2	2,754	4,637	3,606	-1,723	
		J	411,3	3,014	4,637	3,606	-1,983	
		E	617,3	2,008	4,558	3,687	-1,137	
		F	499,0	2,484	4,558	3,687	-1,613	
		G	477,2	2,598	4,558	3,687	-1,727	
	Etanol	H	440,6	2,814	4,558	3,687	-1,943	
		I	423,3	2,929	4,558	3,687	-2,058	
		E	616,6	2,011	4,514	3,595	-1,092	
		F	498,6	2,487	4,514	3,595	-1,568	
		G	477,4	2,597	4,514	3,595	-1,678	
[Ag ₂₅]- [Ti ^(b)][PAC] ₂	Agua	H	440,5	2,814	4,514	3,595	-1,895	
		I	424,0	2,924	4,514	3,595	-2,005	
		E	667,5	1,857	4,680	3,687	-0,864	
		F	526,9	2,353	4,680	3,687	-1,360	
		G	476,7	2,601	4,680	3,687	-1,608	
	Etanol	H	460,3	2,694	4,680	3,687	-1,701	
		I	450,0	2,755	4,680	3,687	-1,762	
		J	411,3	3,015	4,680	3,687	-2,022	
		E	667,5	1,857	4,637	3,595	-0,815	
		F	526,6	2,354	4,637	3,595	-1,312	
[Ag ₂₅]- [Ti ^(b)][PAC] ₂	Agua	G	476,6	2,602	4,637	3,595	-1,560	
		H	460,3	2,694	4,637	3,595	-1,652	
		I	450,2	2,754	4,637	3,595	-1,712	
		J	411,3	3,014	4,637	3,595	-1,972	
		E	617,3	2,008	4,558	3,719	-1,169	
	[Au ₂₅]- [Ti ^(b)][LH] ₂	Agua	F	499,0	2,484	4,558	3,719	-1,645
			G	477,2	2,598	4,558	3,719	-1,759
			H	440,6	2,814	4,558	3,719	-1,975
			I	423,3	2,929	4,558	3,719	-2,090
			E	616,6	2,011	4,514	3,645	-1,142
Etanol		F	498,6	2,487	4,514	3,645	-1,618	
		G	477,4	2,597	4,514	3,645	-1,728	
		H	440,5	2,814	4,514	3,645	-1,945	
		I	424,0	2,924	4,514	3,645	-2,055	
		E	667,5	1,857	4,680	3,719	-0,896	
[Ag ₂₅]- [Ti ^(b)][LH] ₂	Agua	F	526,9	2,353	4,680	3,719	-1,392	
		G	476,7	2,601	4,680	3,719	-1,640	
		H	460,3	2,694	4,680	3,719	-1,733	
		I	450,0	2,755	4,680	3,719	-1,794	

Etanol	J	411,3	3,015	4,680	3,719	-2,054
	E	667,5	1,857	4,637	3,645	-0,865
	F	526,6	2,354	4,637	3,645	-1,362
	G	476,6	2,602	4,637	3,645	-1,610
	H	460,3	2,694	4,637	3,645	-1,702
	I	450,2	2,754	4,637	3,645	-1,762
	J	411,3	3,014	4,637	3,645	-2,022

Al analizar los datos recopilados en la Tabla 19 se observa que proceso de transferencia electrónica en los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ es espontanea en el sentido de transferencia $[M_{25}(SR)_{18}]^- \rightarrow [Ti^{(b)}[X]_2]$. Por lo tanto, los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ en estos casos actúan como agentes sensibilizadores de los sistemas.

Para poder evaluar que tan eficientes son los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ como sensibilizador en los procesos de transferencia de carga sensibilizador \rightarrow semiconductor de los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$, es necesario comparar los valores de ΔG_{inj} obtenidos al utilizar a los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ como sensibilizador con valores de ΔG_{inj} obtenidos por otros agentes sensibilizadores reportados en literatura. Para efectos de esta tesis se han estudiado los sensibilizadores N719 y LD14, los cuales han reportado uno de los mayores porcentajes de eficiencia de conversión de luz solar en corriente.

Para el estudio de los sensibilizadores N719 y LD14, los sistemas señalados en la sección 2.1.4 fueron optimizados geoméricamente utilizando la metodología B3LYP-D3 y el conjunto de funciones base def2-SVP. Los resultados geoméricos para estos sistemas son presentados en el Anexo 5.

Al igual que en los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$, es necesario evaluar los parámetros ΔG_{red} y ΔG_{act} considerando que estos sistemas se encuentran a una temperatura de 0 K y tomando en cuenta la teoría de Marcus (IP_{DYE} y θ_{DYE}). Por lo tanto, el parámetro IP_{DYE} de los sensibilizadores N719 y LD14 al igual que en los casos anteriores puede ser calculado utilizando la Ecuación 14, mientras que el parámetro θ_{DYE} es obtenido a partir de la simulación de los espectros de absorción UV-Visible de estructura fina.

Los espectros de absorción UV-Visible de estructura fina de los sensibilizadores N719 y LD14 al igual que para los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$, fueron obtenidos a través de la metodología sTDDFT con la funcional B3LYP. Para la obtención de las líneas espectrales respectivas, estas fueron construidas hasta un umbral de energía de excitación de 5 eV. Las líneas espectrales escogidas para la obtención de los valores de θ_{DYE} han sido seleccionadas dentro de un rango que va desde los 400 nm a los 700 nm. Los espectros de absorción UV-Visible en forma de estructura fina construidos de los sensibilizantes N719 y LD14 en los solventes agua y etanol bajo la metodología sTDDFT, y los parámetros de energía de excitación θ_{DYE} son presentados en las Figuras 78 y 79.

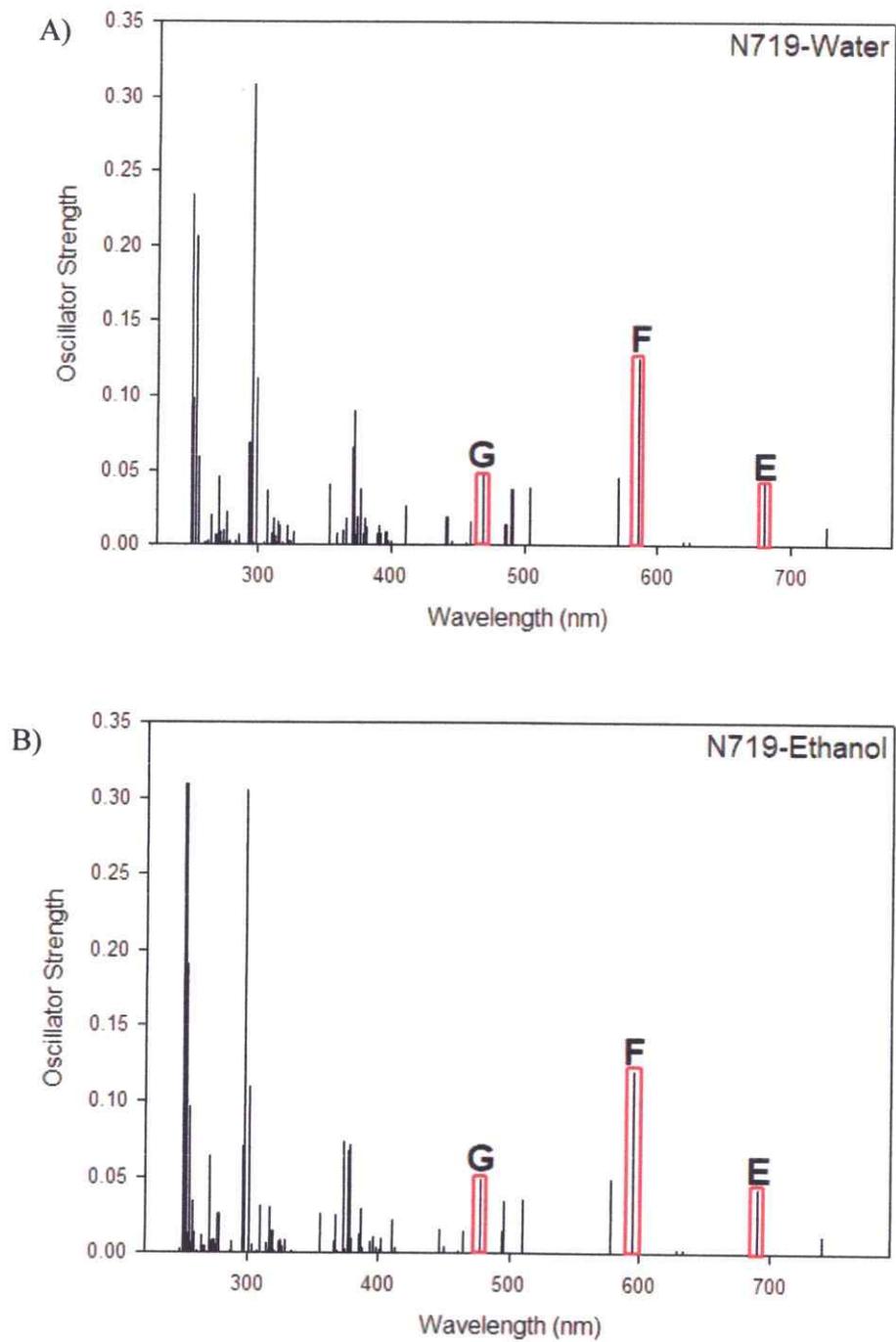


Figura 78. Espectros de absorción UV-Visible de estructura fina, obtenidos para el sensibilizador N719, cuando estos se encuentran inmersos en agua (A) y cuando se encuentran inmersos en etanol (B). Las letras E, F y G simbolizan a las transiciones energéticas escogidas para la obtención del parámetro θ_{DVE} .

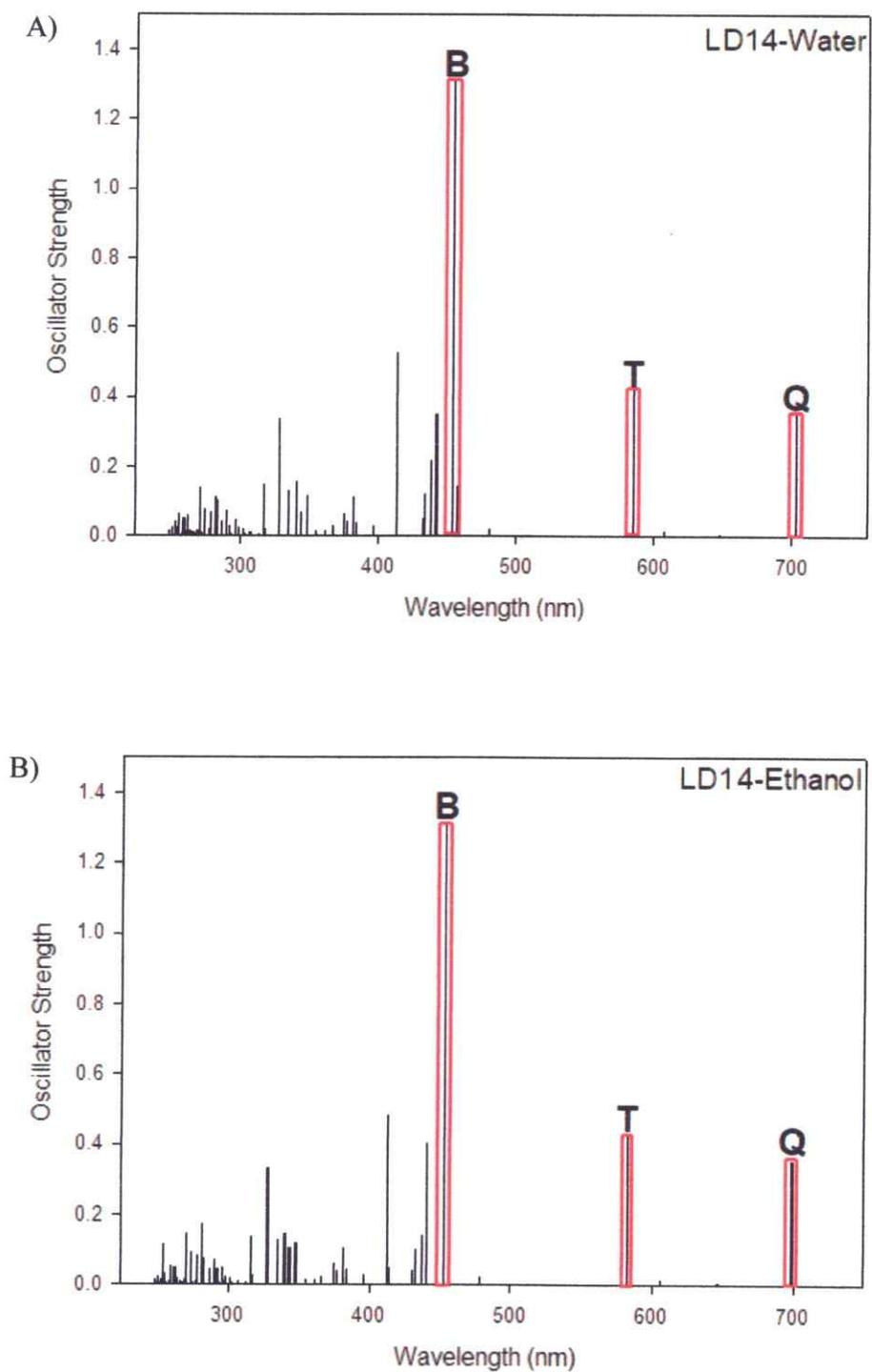


Figura 79. Espectros de absorción UV-Visible de estructura fina, obtenidos para el sensibilizador LD14, cuando estos se encuentran inmersos en agua (A) y cuando se encuentran inmersos en etanol (B). Las letras Q, T y B simbolizan a las transiciones energéticas escogidas para la obtención del parámetro θ_{DYE} .

A partir los datos entregados por las gráficas presentadas en las Figuras 78 y 79, y a las Ecuaciones 14-16, es posible calcular los valores de ΔG_{inj} para el proceso de transferencia electrónica implicado en los sistemas DYE-[Ti^(b)[X]₂], en el sentido de transferencia electrónica desde los sensibilizadores hacia los sistemas [Ti^(b)[X]₂]. Los resultados obtenidos para el cálculo de IP_{DYE} , θ_{DYE} , EA_{Ti} y ΔG_{inj} , son presentados en la tabla 20.

Tabla 20. Tabla resumen que muestra los valores de energía obtenidos para los parámetros IP_{DYE} , θ_{DYE} , EA_{Ti} y ΔG_{inj} . Los valores de energía informados son en unidades eV.

Sistema	Solvente	Transición Sensibilizador	λ_{max} (nm)	θ_{DYE} (eV)	IP_{DYE} (eV)	EA_{Ti} (eV)	ΔG_{inj} (eV)
N719- [Ti ^(b) [HDA] ₂]	Agua	E	680,5	1,822	4,682	3,677	-0,817
		F	586,1	2,115	4,682	3,677	-1,110
		G	469,2	2,643	4,682	3,677	-1,638
	Etanol	E	689,6	1,798	4,570	3,606	-0,834
		F	594,7	2,085	4,570	3,606	-1,121
		G	477,7	2,596	4,570	3,606	-1,632
LD14- [Ti ^(b) [HDA] ₂]	Agua	Q	702,7	1,764	4,883	3,677	-0,558
		T	585,4	2,118	4,883	3,677	-0,912
		B	453,8	2,732	4,883	3,677	-1,526
	Etanol	Q	699,1	1,773	4,930	3,606	-0,449
		T	583,2	2,126	4,930	3,606	-0,802
		B	453,1	2,736	4,930	3,606	-1,412
N719- [Ti ^(b) [PAC] ₂]	Agua	E	680,5	1,822	4,682	3,687	-0,827
		F	586,1	2,115	4,682	3,687	-1,120
		G	469,2	2,643	4,682	3,687	-1,648
	Etanol	E	689,6	1,798	4,570	3,595	-0,823
		F	594,7	2,085	4,570	3,595	-1,110
		G	477,7	2,596	4,570	3,595	-1,621
LD14- [Ti ^(b) [PAC] ₂]	Agua	Q	702,7	1,764	4,883	3,687	-0,568
		T	585,4	2,118	4,883	3,687	-0,922
		B	453,8	2,732	4,883	3,687	-1,536
	Etanol	Q	699,1	1,773	4,930	3,595	-0,438
		T	583,2	2,126	4,930	3,595	-0,791
		B	453,1	2,736	4,930	3,595	-1,401
N719- [Ti ^(b) [LH] ₂]	Agua	E	680,5	1,822	4,682	3,719	-0,859
		F	586,1	2,115	4,682	3,719	-1,152
		G	469,2	2,643	4,682	3,719	-1,680
	Etanol	E	689,6	1,798	4,570	3,645	-0,873
		F	594,7	2,085	4,570	3,645	-1,160
		G	477,7	2,596	4,570	3,645	-1,671
LD14- [Ti ^(b) [LH] ₂]	Agua	Q	702,7	1,764	4,883	3,719	-0,600
		T	585,4	2,118	4,883	3,719	-0,954
		B	453,8	2,732	4,883	3,719	-1,568

	Etanol	Q	699,1	1,773	4,930	3,645	-0,488
		T	583,2	2,126	4,930	3,645	-0,841
		B	453,1	2,736	4,930	3,645	-1,451

Al analizar los resultados de la Tabla 20 se observa que los sensibilizadores N719 y LD14 poseen procesos espontáneos de inyección de carga, cuando estos se encuentran en contacto con los sistemas $Ti^{(b)}[X]_2$ en un medio con constante irradiación de energía lumínica.

Dado que los máximos seleccionados en los espectros de absorción UV-Visible de estructura fina de los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$, N719 y LD14 difieren de acuerdo con las características electrónicas que poseen estos sistemas, es posible comparar los valores de ΔG_{inj} presentados en las Tablas 19 y 20 entre aquellos máximos cuyo valor de energía de los parámetros θ_x estén más próximos en energía entre sí. Esto ocurre entre los valores de θ_x de la transición G de los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$, N719 y la transición B del sistema LD14. Al realizar esta comparación se desprende que no existen diferencias significativas entre los valores obtenidos de ΔG_{inj} entre los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ y los sistemas N719 y LD14. Por lo tanto, se deben analizar otros parámetros que permitan dilucidar la capacidad que tengan los compuestos simbolizados como $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ como agentes sensibilizadores.

3.4.4.1- Análisis del parámetro de eficiencia de recolección de luz solar (LHE) en los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ (M= Au, Ag), N719 y LD14.

Uno de los parámetros más utilizados para medir la eficiencia de conversión de luz solar a corriente de los sistemas TiO_2 -Sensibilizador es el índice de conversión de fotón incidente en corriente (IPCE).¹⁴ Este parámetro cuantifica la conversión de radiación lumínica a una cierta longitud de onda determinada (luz monocromática) a corriente eléctrica. Este parámetro da indicios de las zonas del espectro solar en la cual el sistema TiO_2 -Sensibilizador es más activo a convertir la luz incidente en corriente. La expresión que permite cuantificar el parámetro IPCE es presentada en la Ecuación 17.

$$IPCE = LHE(\lambda) * \phi_{inj} * n_c \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde $LHE(\lambda)$ es el parámetro de eficiencia de recolección de luz solar a una longitud de onda determinada λ , ϕ_{inj} es el valor de rendimiento cuántico de inyección electrónica en el sentido Sensibilizador – Semiconductor y n_c es el parámetro de eficiencia de recolección de electrones.

A su vez, en literatura existen expresiones matemáticas que permiten la obtención del parámetro $LHE(\lambda)$.¹⁵⁷ Esta expresión es mostrada en la Ecuación 18.

$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-A} \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde A es el valor de absorbancia que presenta el sensibilizador en contacto con el semiconductor a una longitud de onda λ .

Los parámetros ϕ_{inj} y n_c son dependientes de varios factores, por ejemplo, de los factores cinéticos y estéricos que intervienen en los procesos de inyección electrónica en los sistemas Sensibilizador – Semiconductor. Dado que en esta tesis posee un enfoque termodinámico, no es posible estimar valores teóricos para estos parámetros a partir de los modelos teóricos presentados en esta investigación. Por otra parte, se observa que el parámetro LHE (λ) es directamente proporcional al parámetro IPCE. Por lo tanto, es posible evaluar el parámetro LHE (λ) como un indicador indirecto para cuantificar la eficiencia de los compuestos $[M_{25}(SR)_{18}]^+$ como sensibilizadores y poder compararlos con los valores obtenidos para los sensibilizadores ya estudiados N719 y LD14.

El parámetro LHE (λ) podría ser obtenido utilizando los resultados de los espectros de absorción UV-Visible construido mediante una distribución Gaussiana. Esto es debido a que A está relacionado con el parámetro de coeficiente de absorción molar (ϵ) mediante la ley de Lambert – Beer. Sin embargo, la obtención de estos resultados es sensible al programa utilizado para obtener dichos espectros. Se ha definido en literatura al parámetro LHE(θ), el cual está definido en función del parámetro de fuerza del oscilador (f) obtenido a través de los espectros UV-Visible de estructura fina.¹⁵⁸ La nueva definición entregada al parámetro LHE se da debido a la proporcionalidad directa que se establece entre los parámetros f y los parámetros A y ϵ . Por lo tanto, la ecuación que describe al parámetro LHE en función de los valores de fuerza del oscilador de un sistema en

particular es descrita en la ecuación 19.

$$LHE(\theta) = 1 - 10^{-f}$$

Ecuación 19

Donde f es el valor de fuerza de oscilador de una transición particular θ_x en el espectro UV-Visible de estructura fina de un sistema en particular.

Para la evaluación del parámetro LHE (θ) para los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$, N719 y LD14 en los solventes agua y etanol, se recopilaron los valores de f obtenidos para cada una de las transiciones θ_x presentadas entre las Figuras 76-79 y en las Tablas 19 y 20 para la posterior evaluación del parámetro LHE(θ) mediante la Ecuación 19. Los resultados obtenidos al calcular el parámetro LHE (θ) para los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$, N719 y LD14, así como también los principales orbitales implicados en cada una de las transiciones analizadas son presentadas en la Tabla 21.

Tabla 21. Tabla resumen que muestra los valores de fuerza del oscilador (f), recolección de luz solar (LHE) y las contribuciones orbitales predominantes de cada una de las transiciones presentadas a una energía de excitación θ_x por los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$, N719 y LD14.

Sistema	Solvente	Transición sensibilizador	λ_{max} (nm)	θ_x (eV)	f	LHE (θ_x)	Tipo transición Predominante
$[Au_{25}(SR)_{18}]^-$	Agua	E	617,3	2,008	0,0191	0,0430	HOMO \rightarrow LUMO+2 (87%)
		F	499,0	2,484	0,0267	0,0596	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (60%)
		G	477,2	2,598	0,0431	0,0945	HOMO \rightarrow LUMO+5 (34%)
		H	440,6	2,814	0,0519	0,1126	HOMO-11 \rightarrow LUMO (50%)
		I	423,3	2,929	0,0591	0,1272	HOMO-2 \rightarrow LUMO+6 (24%)
	Etanol	E	616,6	2,011	0,0195	0,0439	HOMO \rightarrow LUMO+2 (87%)
		F	498,6	2,487	0,0274	0,0611	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (58%)
		G	477,4	2,597	0,0434	0,0951	HOMO \rightarrow LUMO+5 (34%)
		H	440,5	2,814	0,0513	0,1114	HOMO-11 \rightarrow LUMO (50%)
		I	424,0	2,924	0,0577	0,1244	HOMO-12 \rightarrow LUMO (52%)
$[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$	Agua	E	667,5	1,857	0,1005	0,2066	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (66%)
		F	526,9	2,353	0,0360	0,0795	HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 (60%)
		G	476,7	2,601	0,0400	0,0880	HOMO \rightarrow LUMO+4 (53%)
		H	460,3	2,694	0,2370	0,4206	HOMO \rightarrow LUMO+3 (26%)
		I	450,0	2,755	0,1260	0,2518	HOMO-1 \rightarrow LUMO+4 (53%)
		J	411,3	3,015	0,0870	0,1815	HOMO-2 \rightarrow LUMO+5 (40%)
	Etanol	E	667,5	1,857	0,100	0,2057	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (67%)
		F	526,6	2,354	0,036	0,0795	HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 (60%)
		G	476,6	2,602	0,039	0,0859	HOMO \rightarrow LUMO+4 (54%)
		H	460,3	2,694	0,237	0,4206	HOMO \rightarrow LUMO+3 (26%)
		I	450,2	2,754	0,127	0,2535	HOMO-1 \rightarrow LUMO+4 (51%)
		J	411,3	3,014	0,084	0,1759	HOMO-2 \rightarrow LUMO+5 (38%)
N719	Agua	E	680,5	1,822	0,0416	0,0913	HOMO \rightarrow LUMO+1 (54%)
		F	586,1	2,115	0,1252	0,2504	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (41%)
		G	469,2	2,643	0,0468	0,1021	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (86%)
	Etanol	E	689,6	1,798	0,0423	0,0928	HOMO \rightarrow LUMO+1 (53%)
		F	594,7	2,085	0,1197	0,2409	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (43%)
		G	477,7	2,596	0,0487	0,1061	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (84%)
LD14	Agua	Q	702,7	1,764	0,3536	0,5570	HOMO \rightarrow LUMO (92%)
		T	585,4	2,118	0,4211	0,6208	HOMO \rightarrow LUMO+1 (34%)
		B	453,8	2,732	1,3067	0,9506	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (31%)
	Etanol	Q	699,1	1,773	0,3553	0,5587	HOMO \rightarrow LUMO (92%)
		T	583,2	2,126	0,4246	0,6238	HOMO \rightarrow LUMO+1 (34%)
		B	453,1	2,736	1,3077	0,9508	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (31%)

Al analizar los resultados mostrados en la Tabla 21 se observa que el sistema $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$ posee una eficiencia de recolección de luz solar menor con respecto a los sensibilizantes $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$, N719 y LD14. Además, los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ presentan

señales de baja fuerza del oscilador en el rango de longitudes de onda que va desde los 500 nm a los 600 nm, siendo este rango el que posee una mayor densidad de radiación electromagnética en el espectro de luz solar. Por otra parte, al comparar las intensidades entre los modelos $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ se observa que el modelo $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$ posee un mayor valor de LHE con respecto al modelo $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$. Esto significa que el modelo $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$ posee una mayor capacidad de recolectar fotones incidentes respecto al modelo $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$, por lo que tendría que presentar un mayor índice IPCE. Por otra parte, el sistema que posee mayores índices LHE es el sistema LD14. Por lo tanto, bajo esta premisa el sistema debería ser el que posea una mayor eficiencia de conversión de fotones incidentes en corriente.

Para dar explicación a algunos de los resultados presentados en la Tabla 21 se analizaron las contribuciones orbitales que corresponden a cada una de las transiciones descritas anteriormente para los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$, N719 y LD14. Para ello, se graficaron parte de la función de onda que describe a cada uno de los orbitales que describen a las transiciones electrónicas anteriormente mostradas. Los resultados obtenidos son mostrados en las Figuras 80 al 83.

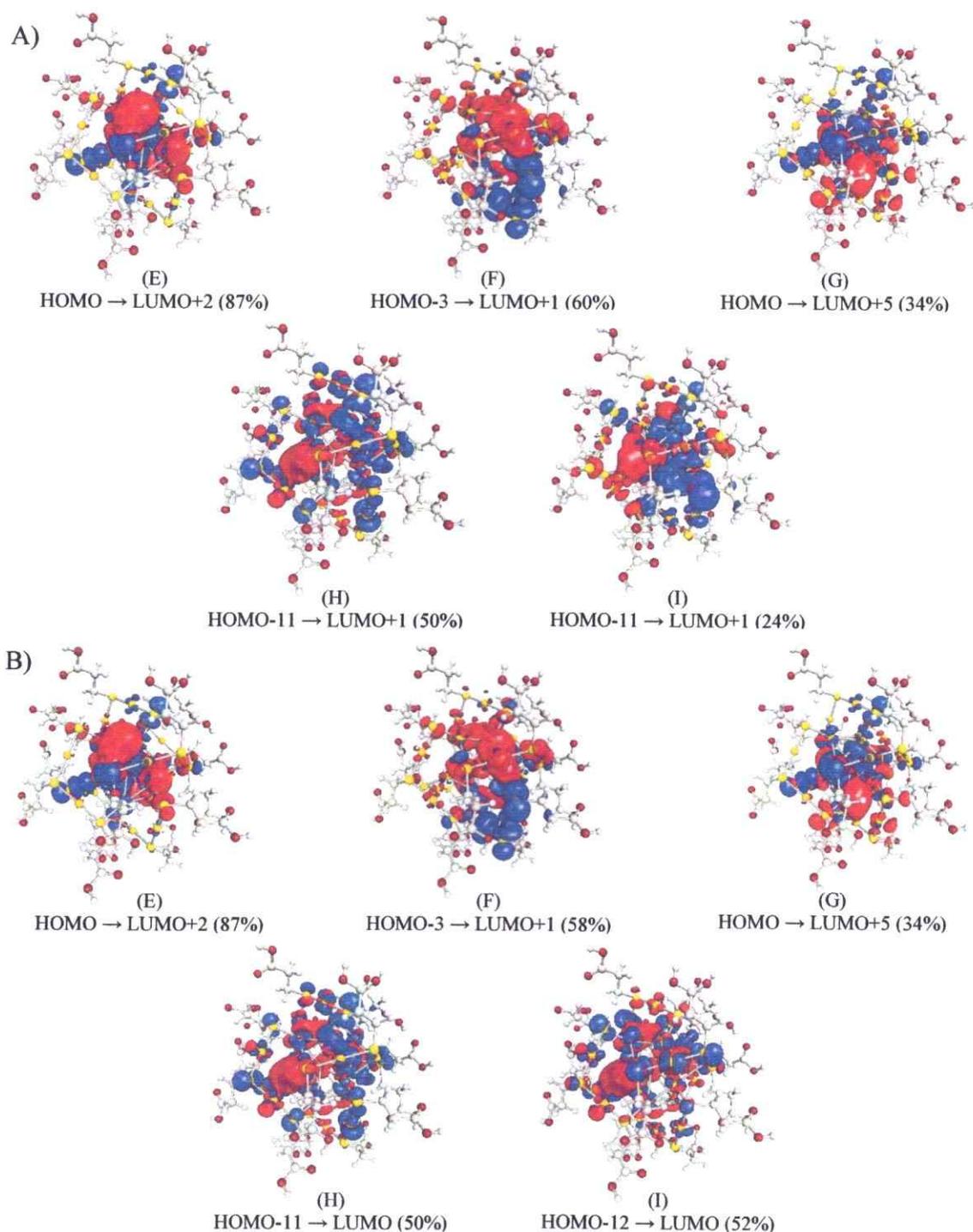


Figura 80. Orbitales moleculares que representan las transiciones electrónicas que presenta el sistema $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$ cuando este es irradiado con radiación luminica. Las zonas coloreadas de azul muestran los orbitales moleculares de partida en la transición, mientras que los orbitales moleculares coloreados en rojo, muestran a los orbitales que reciben los electrones luego de que el sistema fue irradiado con energía luminica. El conjunto de orbitales moleculares señalados como A) representan al sistema en estado acuoso, mientras que el conjunto B) representa al sistema en el solvente etanol.

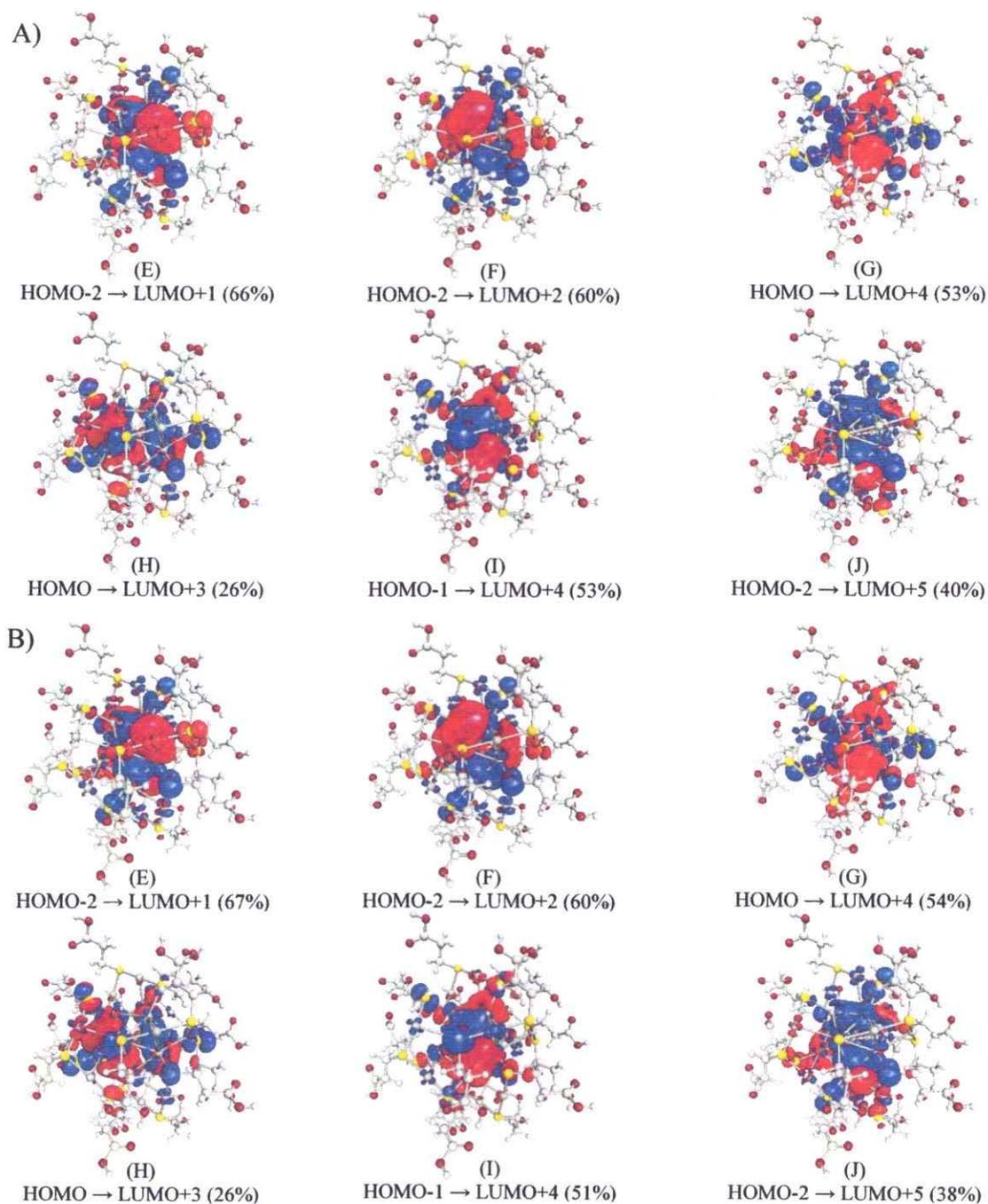


Figura 81. Orbitales moleculares que representan las transiciones electrónicas que presenta el sistema $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$ cuando este es irradiado con radiación lumínica. Las zonas coloreadas de azul muestran los orbitales moleculares de partida en la transición, mientras que los orbitales moleculares coloreados en rojo, muestran a los orbitales que reciben los electrones luego de que el sistema fue irradiado con energía lumínica. El conjunto de orbitales moleculares señalados como A) representan al sistema en estado acuoso, mientras que el conjunto B) representa al sistema en el solvente etanol.

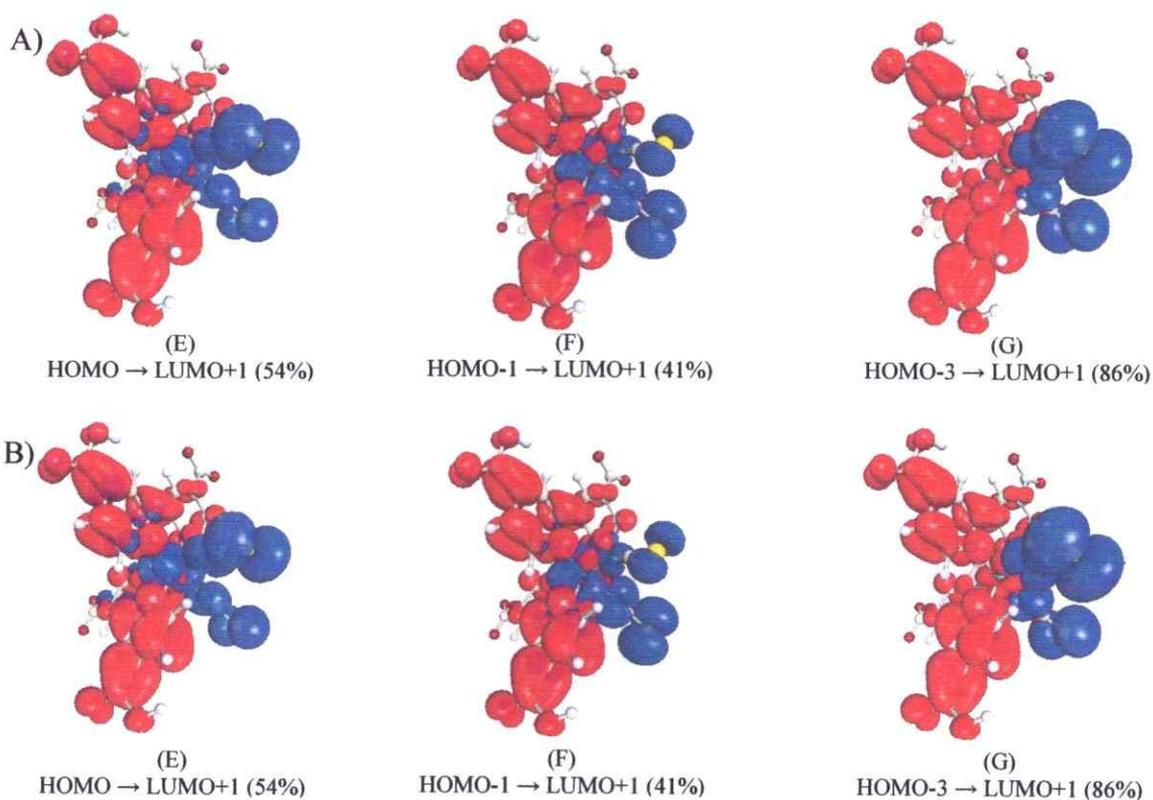
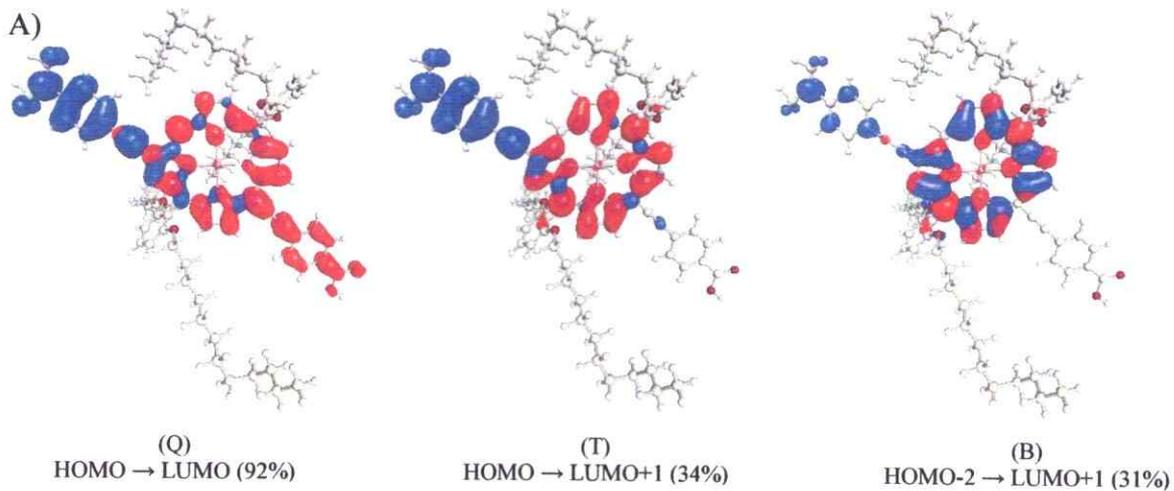


Figura 82. Orbitales moleculares que representan las transiciones electrónicas que presenta el sistema N719 cuando este es irradiado con radiación lumínica. Las zonas coloreadas de azul muestran los orbitales moleculares de partida en la transición, mientras que los orbitales moleculares coloreados en rojo, muestran a los orbitales que reciben los electrones luego de que el sistema fue irradiado con energía lumínica. El conjunto de orbitales moleculares señalados como A) representan al sistema en estado acuoso, mientras que el conjunto B) representa al sistema en el solvente etanol.



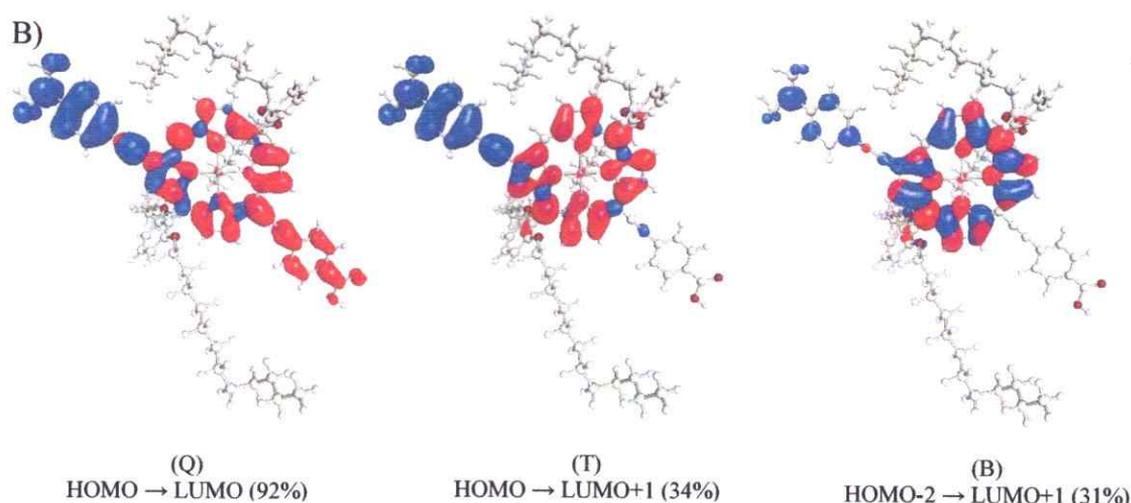


Figura 83. Orbitales moleculares que representan las transiciones electrónicas que presenta el sistema LD14 cuando este es irradiado con radiación lumínica. Las zonas coloreadas de azul muestran los orbitales moleculares de partida en la transición, mientras que los orbitales moleculares coloreados en rojo, muestran a los orbitales que reciben los electrones luego de que el sistema fue irradiado con energía lumínica. El conjunto de orbitales moleculares señalados como A) representan al sistema en estado acuoso, mientras que el conjunto B) representa al sistema en el solvente etanol.

Al analizar las Figuras 80 al 83, se observa que todas las transiciones θ_x presentadas por los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ son de carácter metal-metal con una leve contribución de parte de los grupos tiolato presentes en los agentes estabilizantes del centro metálico. Además, las bandas de transición D y E del sensibilizador N719 poseen características del tipo transferencias de carga metal ligando (MLCT), mientras que la banda de transición F posee características del tipo transferencia de carga ligando-ligando (LLCT). Por otra parte, el sensibilizador LD14 muestra que todas sus transiciones presentan características similares a las descritas por las transferencias de carga intraligando (ILCT), donde en este caso en particular, estas transferencias poseen características del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

Las diferencias en los valores de fuerza del oscilador y LHE (θ) presentadas entre los modelos $[M_{25}(SR)_{18}]^-$, N719 y LD14 pueden ser atribuidas al tipo de transiciones que estos presentan. Por una parte, al analizar las Figuras 80 y 81 se desprende que los modelos $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ presentan transiciones del tipo metal – metal, las cuales están dadas entre orbitales del centro metálico con características similares (por ejemplo, transiciones tipo $d-d$). Esto lleva a suponer que las transiciones analizadas, no cumplen con las reglas de selección de Laporte. Por lo tanto, al no cumplir esta regla de selección, se espera que estos sistemas posean valores de fuerza de oscilador bajas. Por el contrario, la transición más intensa presentada entre las analizadas para el sensibilizador N719, muestra una transición del tipo $d-p$, la cual, si es permitida por las reglas de selección de Laporte. Así, esta transición presenta mayor fuerza del oscilador y valor de LHE (θ) respecto a las presentadas por los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ es totalmente justificable.

Si bien las transferencias de carga presentadas por el sistema sensibilizador LD14 es entre orbitales que poseen la misma paridad (transiciones tipo $p-p$), estas no están centradas en el centro metálico. Por lo tanto, estas transiciones si son permitidas. Por otra parte, es sabido que las transiciones de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ suelen ser intensas. Por lo tanto, es esperable que las transiciones analizadas para el sistema LD14 sean las que poseen mayor valor de fuerza del oscilador y mayor valor de LHE (θ) respecto al resto de sistemas analizados.

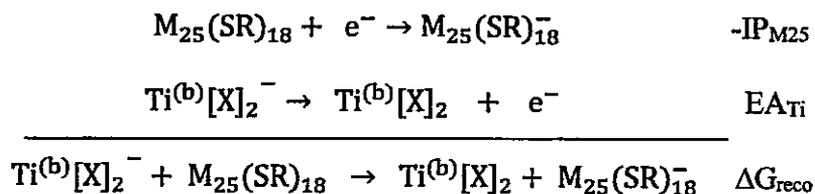
Bajo todo lo dicho anteriormente, se debería esperar que el sensibilizador LD14 posea amplia diferencia respecto a la eficiencia de conversión de fotón incidente en

corriente presentada por el sistema N719. Sin embargo, al realizar las respectivas mediciones experimentales, ambos sistemas presentan valores IPCE similares y además presentan valores de rendimiento global similares al momento de utilizarlos como sensibilizador de TiO₂ nanoestructurado. Por lo tanto, se deben analizar otros factores que puedan influir en el rendimiento que puedan tener los sistemas [M₂₅(SR)₁₈]⁻, N719 y LD14 como agentes sensibilizadores.

3.4.4.2- Evaluación de Energía Libre de Gibbs de recombinación electrónica (ΔG_{reco}) de los sistemas [M₂₅(SR)₁₈]⁻ (M= Au, Ag), N719 y LD14, cuando estos se encuentran en contacto con los sistemas Ti^(b)[X]₂ (X= HDA, PAc, LH).

Otro parámetro que influye en la eficiencia que puede presentar un proceso fotocatalítico es el fenómeno de recombinación electrónica. En un proceso fotocatalítico, la recombinación electrónica se define como el proceso donde los electrones y los huecos generados luego del proceso de fotoexcitación del material semiconductor vuelven a reaccionar, mermando los procesos fotocatalíticos iniciales. En el caso de una celda solar a base de sensibilizadores, el proceso de recombinación electrónica se produce cuando los electrones inyectados en la banda de conducción del semiconductor se desactivan no radiativamente reaccionando con los huecos generados en los niveles HOMO de los sensibilizadores, o en la banda de valencia de estos, dependiendo de la naturaleza del sensibilizador empleado. Para los casos planteados en esta tesis es posible estimar una energía libre de Gibbs del proceso de recombinación electrónica descrito anteriormente

(ΔG_{reco}). Usando como ejemplo a los sistemas $[M_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ y tomando en consideración la teoría de Marcus, la ecuación que describe el cálculo de ΔG_{reco} es presentada en la Ecuación 20.



$$\Delta G_{\text{reco}} = EA_{\text{Ti}} - IP_{M25} \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde EA_{Ti} es el valor de electroafinidad de los sistemas $\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2$, los cuales representan al semiconductor, e IP_{M25} es el valor de la energía de ionización de los agentes sensibilizadores en contacto con el semiconductor.

Al utilizar la Ecuación 20 es posible evaluar el parámetro ΔG_{reco} para los sistemas teóricos $[M_{25}(\text{SR})_{18}]^-$, N719 y LD14. Los resultados obtenidos son presentados en la Tabla 22.

Tabla 22. Tabla resumen que muestra los valores de energía obtenidos para los parámetros IP_x , EA_{Ti} y ΔG_{reco} . Los valores de energía informados son en unidades eV

Sistema	Solvente	IP_x (eV)	EA_{Ti} (eV)	ΔG_{reco} (eV)
[Au ₂₅]-[Ti ^(b)][HDA] ₂	Agua	4,558	3,677	-0,881
	Etanol	4,514	3,606	-0,908
[Ag ₂₅]-[Ti ^(b)][HDA] ₂	Agua	4,680	3,677	-1,003
	Etanol	4,637	3,606	-1,031
[Au ₂₅]-[Ti ^(b)][PAC] ₂	Agua	4,558	3,687	-0,871
	Etanol	4,514	3,595	-0,919
[Ag ₂₅]-[Ti ^(b)][PAC] ₂	Agua	4,680	3,687	-0,993
	Etanol	4,637	3,595	-1,042
[Au ₂₅]-[Ti ^(b)][LH] ₂	Agua	4,558	3,719	-0,839
	Etanol	4,514	3,645	-0,869
[Ag ₂₅]-[Ti ^(b)][LH] ₂	Agua	4,680	3,719	-0,961
	Etanol	4,637	3,645	-0,992
N719-[Ti ^(b)][HDA] ₂	Agua	4,682	3,677	-1,005
	Etanol	4,570	3,606	-0,964
LD14-[Ti ^(b)][HDA] ₂	Agua	4,883	3,677	-1,206
	Etanol	4,930	3,606	-1,324
N719-[Ti ^(b)][PAC] ₂	Agua	4,682	3,687	-0,995
	Etanol	4,570	3,595	-0,975
LD14-[Ti ^(b)][PAC] ₂	Agua	4,883	3,687	-1,196
	Etanol	4,930	3,595	-1,335
N719-[Ti ^(b)][LH] ₂	Agua	4,682	3,719	-0,963
	Etanol	4,570	3,645	-0,925
LD14-[Ti ^(b)][LH] ₂	Agua	4,883	3,719	-1,164
	Etanol	4,930	3,645	-1,285

Al analizar los resultados planteados en la Tabla 22 se desprende que el sistema [Au₂₅(SR)₁₈]⁻ es el que posee el proceso de recombinación electrónica menos espontaneo, y además el que presenta uno de los mayores valores de energía de inyección Sensibilizador – Semiconductor (Tabla 19). Esto significa que es el sistema [M₂₅(SR)₁₈]⁻ debería presentar procesos de inyección electrónica más eficientes. Sin embargo, el bajo valor de LHE (θ) obtenido para estos sistemas dificulta la utilización de este sistema como agente sensibilizador.

Por otra parte, a pesar del alto valor obtenido de LHE (θ) para el sensibilizador

LD14, este presenta un valor de energía libre de recombinación electrónica más alto que el resto de sistemas. Este fenómeno explica que el sistema LD14 a pesar de poseer una gran capacidad por absorber luz visible, su alto valor de ΔG_{reco} hace que la inyección de electrónica desde el sensibilizador al semiconductor se vea dificultada, lo que trae como consecuencia, una pérdida de eficiencia en la celda solar a construir.

Los sistemas N719 y $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ poseen valores similares tanto de ΔG_{inj} para las transiciones θ_x escogidas para cada uno, como también son similares en valor de ΔG_{reco} . Las diferencias entre un sistema a otro, va a depender en que zona del espectro UV-Visible se desea obtener una mayor eficiencia de conversión de fotón incidente en corriente. Los máximos de fuerza del oscilador presentados por el sensibilizador N719 abarca una zona donde existe una alta densidad de radiación lumínica. Por lo tanto, si se construye una celda solar con cualquiera de los sistemas $\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2$, se espera que la eficiencia global de la celda solar utilizando el sistema $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ va a ser menor que si se utilizara el sensibilizador N719.

Conclusiones

Los tipos de interacciones presentes pudieron ser caracterizados mediante la combinación de las metodologías NCI, EDA y la aproximación de supermolécula enmarcadas en la química cuántica. A través de la utilización de estas metodologías, se pudo establecer que la estabilidad presentada por los compósitos híbridos ordenados en fase laminar se atribuye principalmente a las interacciones Surfactante - Semiconductor, y las interacciones Surfactante – Surfactante en el compósito.

En el caso de los sistemas que poseen HDA independiente de la orientación del semiconductor, las interacciones Surfactante – Semiconductor son de carácter dador – aceptor debido a la prevalencia de una componente orbital moderada y local. Por otro lado, las interacciones Surfactante – Surfactante son del tipo dispersivas. Para el caso de los modelos que poseen PAc, las interacciones Surfactante – Surfactante son del tipo dispersivas, mientras que las interacciones Surfactante – Semiconductor poseen un mayor carácter covalente que las presentadas por el surfactante HDA. Sin embargo, al contrario de lo presentado por el surfactante HDA, las interacciones Semiconductor – Surfactante en los modelos que involucran PAc y al semiconductor orientado en el plano (100) no manifiestan ser de orden local al adicionar una segunda molécula de PAc. Lo anterior es atribuido a la formación de interacciones SSHB en sistemas Ácido carboxílico – TiO₂. La formación de este tipo de interacciones es sensible a fenómenos electrostáticos y estéricos. Por lo tanto, esto explica la formación de este tipo de interacción en algunos sistemas y

en otros su ausencia.

La caracterización estructural de los modelos teóricos $[\text{Ti}^{(m)}[\text{X}]_2]_2$ se pudo lograr mediante la simulación del patrón de difracción de rayos X y a través de un análisis de diferencias de energía entre los compósitos que el semiconductor posee diferentes orientaciones estructurales. Dada las similitudes de los difractogramas de rayos X simulados al utilizar las orientaciones (100) y (101) para TiO_2 , no es posible determinar exclusivamente a través de un análisis estructural cuál de los dos modelos es una mejor aproximación para representar los compósitos experimentales. El análisis energético de los compósitos $[\text{Ti}^{(m)}[\text{X}]_2]_2$ revela que los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ (101) son más estables termodinámicamente que los modelos $[\text{Ti}^{(a)}[\text{X}]_2]_2$ (100) lo cual es acorde a lo reportado en literatura. Por otra parte, los espectros RAMAN simulados de los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ están acorde a los resultados experimentales. Por lo tanto, los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ son una buena aproximación estructural de los compósitos híbridos experimentales.

Los espectros RAMAN de los compósitos híbridos presentan diferencias con respecto al espectro RAMAN de nanoestructuras de anatasa convencionales. Estas diferencias se deben a la pérdida de simetría presentada por el TiO_2 al momento de generar los nanocompósitos híbridos. Esto genera una cantidad mayor de modos vibracionales activos en RAMAN que no se encuentran presentes en las nanoestructuras convencionales.

Mediante un análisis de diferencia de energía entre los niveles HOMO y LUMO se pudo observar los factores que afectan el valor de energía *band gap* del semiconductor. El valor de energía *band gap* presentado por los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ es determinado tanto por la separación entre las monocapas de semiconductor como también por el desorden local producido por la interacción de los surfactantes con la superficie del semiconductor. Se pudo demostrar tanto matemáticamente como gráficamente a través de un estudio usando la metodología sTDDFT que no existe diferencia alguna entre las propiedades ópticas entre los sistemas $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ (modelo bicapa) y $\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2$ (modelo monocapa). Lo anterior es debido a que en el modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ existe una separación considerable entre ambas monocapas que lo conforman. Por lo tanto, la interacción orbital entre las dos capas de TiO_2 es mínima entre sí.

Los modelos $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ presentaron una tendencia similar en los valores de *band gap* obtenidos mediante las funcionales PBE y B3LYP. Esta última entrega resultados más cercanos a los valores de *band gap* experimentales, lo cual es debido a la componente de intercambio del tipo Hartree – Fock que posee la funcional mencionada anteriormente. Los fenómenos de intercambio son importantes en compuestos a base de TiO_2 debido al grado de deslocalización de los electrones dentro del material, donde estos fenómenos de intercambio son bien descritos por funcionales que tengan una componente de intercambio explícito.

Mediante la metodología sTDDFT fue posible obtener los espectros UV-Visible de los sistemas $\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2$, $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$, $[\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ y $[\text{M}_{25}]-[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]$ en un amplio rango

del espectro UV-Visible. Mediante un análisis comparativo entre las metodologías TDDFT y sTDDFT fue posible establecer que los resultados obtenidos por ambas metodologías pueden ser correlacionados entre sí, lo que implica que la metodología sTDDFT es una buena alternativa para la obtención de las propiedades ópticas para este tipo de compuestos.

Los espectros de emisión de fluorescencia de los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ y los sistemas $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$ fueron obtenidos mediante la aproximación de la estructura en estado triplete. Los sistemas $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$ presentan bajos corrimientos de Stokes en comparación a los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$. Esto se atribuye a la rigidez de los enlaces Ti-O presentes en el modelo $[Ti^{(b)}[X]_2]_2$ en comparación a los enlaces formados en el modelo $[M_{25}(SR)_{18}]^-$. Por otra parte, los espectros de absorción y de emisión obtenidos mediante la metodología sTDDFT de los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$, tanto en estado gaseoso como en los solventes agua y etanol, poseen una buena correlación respecto a los espectros de absorción y de emisión UV-Visible experimental del sistema patrón $[M_{25}(SPhMe_2)_{18}]^-$. Las diferencias presentadas en la posición de las bandas presentadas entre los modelos teóricos $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ y el sistema patrón $[M_{25}(SPhMe_2)_{18}]^-$ se debe a las moléculas de estabilizantes ligadas al centro metálico del cluster, como también a factores que caen en el error de cada una de las metodologías utilizadas.

El sentido de inyección electrónica dentro de los sistemas $[M_{25}]-[Ti^{(b)}[X]_2]$ fotoactivados, pudo ser estimado mediante el cálculo de la energía libre de inyección electrónica (ΔG_{inj}), la energía libre de recombinación electrónica (ΔG_{reco}) y el análisis

orbital de cada una de las transiciones presentes en cada uno de los constituyentes de estos sistemas. Los resultados sugieren que los clusters metálicos $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ no actúan como aceptores electrónicos al estar en contacto con los sistemas $Ti^{(b)}[X]_2$. Por lo tanto, los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ no son capaces de actuar como un separador de carga que facilite la separación de los pares electrón – hueco al momento de irradiar el sistema con luz Ultravioleta para llevar a cabo procesos fotocatalíticos en base a procesos avanzados de oxidación. Los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ al ser irradiados por luz solar, son capaces de actuar como agentes sensibilizadores inyectando electrones hacia la banda de conducción de los sistemas simbolizados como $Ti^{(b)}[X]_2$. Al comparar las características que poseen los sistemas $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ como sensibilizador con otros sistemas que han sido reportados en literatura, estos no presentan características inusuales que permitan afirmar que podrían ser mejores agentes sensibilizantes que los compuestos utilizados como patrón de comparación. Sin embargo, el modelo $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$ presenta propiedades similares a las presentadas por el agente sensibilizante N719, lo que significa que los sistemas $[Ag_{25}(SR)_{18}]^-$ podrían ser buenos candidatos para formar agentes sensibilizantes.



Bibliografía

1. Gratzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nat. (London, U. K.)* **414**, 338–344 (2001).
2. Kamat, P. V. Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion. *J. Phys. Chem. C* **111**, 2834–2860 (2007).
3. Tryk, D. a, Fujishima, a & Honda, K. Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. *Electrochim. Acta* **45**, 2363–2376 (2000).
4. Zou, Z., Ye, J., Sayama, K. & Arakawa, H. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Nature* **414**, 625–627 (2001).
5. Kudo, A. & Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253–278 (2009).
6. Herrmann, J. M. *et al.* Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *J. Hazard. Mater.* **146**, 624–629 (2007).
7. Moreira, F. C., Boaventura, R. A. R., Brillas, E. & Vilar, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Appl. Catal. B Environ.* **202**, 217–261 (2017).
8. Poole, C. P. & Owens, F. J. *Introduction to nanotechnology.* (J. Wiley, 2003).
9. Thavasi, V., Renugopalakrishnan, V., Jose, R. & Ramakrishna, S. Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **63**, 81–99 (2009).
10. Hagfeldt, A. & Grätzel, M. Molecular photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **33**, 269–277 (2000).
11. Bahers, T. Le, Rérat, M. & Sautet, P. Semiconductors used in photovoltaic and photocatalytic devices: Assessing fundamental properties from DFT. *J. Phys. Chem. C* **118**, 5997–6008 (2014).
12. Tafen, D. N., Long, R. & Prezhdo, O. V. Dimensionality of nanoscale TiO₂ determines the mechanism of photoinduced electron injection from a CdSe nanoparticle. *Nano Lett.* (2014). doi:10.1021/nl404352a
13. O'Regan, B. & Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **353**, 737–740 (1991).
14. Nazeeruddin, M. K. *et al.* Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382–6390 (1993).
15. Kogo, A., Sakai, N. & Tatsuma, T. Photoelectrochemical analysis of size-dependent electronic structures of gold clusters supported on TiO₂. *Nanoscale* **4**, 4217–21 (2012).
16. Chen, Y. S., Choi, H. & Kamat, P. V. Metal-cluster-sensitized solar cells. A new class of thiolated gold sensitizers delivering efficiency greater than 2%. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 8822–8825 (2013).
17. Stampelcoskie, K. G., Chen, Y.-S. & Kamat, P. V. Excited-State Behavior of Luminescent Glutathione-Protected Gold Clusters. *J. Phys. Chem. C* **118**, 1370–

- 1376 (2014).
18. Kamat, P. V., Tvrdy, K., Baker, D. R. & Radich, J. G. Beyond photovoltaics: Semiconductor nanoarchitectures for liquid-junction solar cells. *Chem. Rev.* **110**, 6664–6688 (2010).
 19. Pernik, D. R., Tvrdy, K., Radich, J. G. & Kamat, P. V. Tracking the adsorption and electron injection rates of CdSe quantum dots on TiO₂: Linked versus direct attachment. *J. Phys. Chem. C* **115**, 13511–13519 (2011).
 20. Klein, C., Baranoff, E., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. Convenient synthesis of functionalized 4,4'-disubstituted-2,2'-bipyridine with extended π -system for dye-sensitized solar cell applications. *Tetrahedron Lett.* **51**, 6161–6165 (2010).
 21. Johansson, P. G., Rowley, J. G., Taheri, A. & Meyer, G. J. Long-Wavelength Sensitization of TiO₂ by Ruthenium Diimine Compounds with Low-Lying π^* Orbitals. 14522–14531 (2011).
 22. Hirata, N. *et al.* Supramolecular control of charge-transfer dynamics on dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ films. *Chemistry* **10**, 595–602 (2004).
 23. Lu, N., Shing, J. S., Tu, W. H., Hsu, Y. C. & Lin, J. T. Novel fluororous amphiphilic heteroleptic Ru-based complexes for a dye-sensitized solar cell: The first fluororous bis-ponytailed amphiphilic Ru complexes. *Inorg. Chem.* **50**, 4289–4294 (2011).
 24. Kuang, D. *et al.* High molar extinction coefficient heteroleptic ruthenium complexes for thin film dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4146–4154 (2006).
 25. Han, W. S. *et al.* Electronic optimization of heteroleptic Ru(II) bipyridine complexes by remote substituents: Synthesis, characterization, and application to dye-sensitized solar cells. *Inorg. Chem.* **50**, 3271–3280 (2011).
 26. Grätzel, M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1788–1798 (2009).
 27. Bomben, P. G., Gordon, T. J., Schott, E. & Berlinguette, C. P. A trisheteroleptic cyclometalated Ru(II) sensitizer that enables high power output in a dye-sensitized solar cell. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 10682–10685 (2011).
 28. Bomben, P. G., Koivisto, B. D. & Berlinguette, C. P. Cyclometalated Ru complexes of type [RuII(N^N)₂(C^N)₂]: Physicochemical response to substituents installed on the anionic ligand. *Inorg. Chem.* **49**, 4960–4971 (2010).
 29. Bomben, P. G., Thériault, K. D. & Berlinguette, C. P. Strategies for Optimizing the Performance of Cyclometalated Ruthenium Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1806–1814 (2011).
 30. Bomben, P. G., Robson, K. C. D., Sedach, P. A. & Berlinguette, C. P. On the viability of cyclometalated Ru(II) complexes for light-harvesting applications. *Inorg. Chem.* **48**, 9631–9643 (2009).
 31. Bessho, T., Zakeeruddin, S. M., Yeh, C. Y., Diau, E. W. G. & Grätzel, M. Highly efficient mesoscopic dye-sensitized solar cells based on donor-acceptor-substituted porphyrins. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 6646–6649 (2010).
 32. Mathew, S. *et al.* Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat. Chem.* **6**, 242–247 (2014).
 33. Li, L.-L. & Diau, E. W.-G. Porphyrin-sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 291–304 (2013).

34. Kurotobi, K. *et al.* Highly asymmetrical porphyrins with enhanced push-pull character for dye-sensitized solar cells. *Chem. - A Eur. J.* **19**, 17075–17081 (2013).
35. Orbelli Biroli, A. *et al.* Highly improved performance of ZnII tetraarylporphyrinates in DSSCs by the presence of octyloxy chains in the aryl rings. *J. Mater. Chem. A* **3**, 2954–2959 (2015).
36. Magnano, G. *et al.* Influence of alkoxy chain envelopes on the interfacial photoinduced processes in tetraarylporphyrin-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 9577–9585 (2016).
37. Nakade, S. *et al.* Influence of TiO₂ Nanoparticle Size on Electron Diffusion and Recombination in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **107**, 8607–8611 (2003).
38. Pu, Y. C., Chen, Y. C. & Hsu, Y. J. Au-decorated Na_xH₂-xTi₃O₇ nanobelts exhibiting remarkable photocatalytic properties under visible-light illumination. *Appl. Catal. B Environ.* **97**, 389–397 (2010).
39. Chen, P.-Y. *et al.* Versatile three-dimensional virus-based template for dye-sensitized solar cells with improved electron transport and light harvesting. *ACS Nano* **7**, 6563–74 (2013).
40. Andreozzi, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* **53**, 51–59 (1999).
41. Dewil, R., Mantzavinos, D., Poulios, I. & Rodrigo, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *J. Environ. Manage.* **195**, 93–99 (2017).
42. Fujihira, M., Satoh, Y. & Osa, T. Heterogeneous photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO₂. *Nature* **293**, 206–208 (1981).
43. Badawy, M. I., Souaya, E. M. R., Gad-Allah, T. A., Abdel-Wahed, M. S. & Ulbricht, M. Fabrication of Ag/TiO₂ photocatalyst for the treatment of simulated hospital wastewater under sunlight. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **33**, 886–894 (2014).
44. Coleman, H. M., Marquis, C. P., Scott, J. A., Chin, S. S. & Amal, R. Bactericidal effects of titanium dioxide-based photocatalysts. *Chem. Eng. J.* **113**, 55–63 (2005).
45. Konstantinou, I. K., Sakellarides, T. M., Sakkas, V. a. & Albanis, T. a. Photocatalytic Degradation of Selected s-Triazine Herbicides and Organophosphorus Insecticides over Aqueous TiO₂ Suspensions. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 398–405 (2001).
46. Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J. & Esplugas, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal. B Environ.* **47**, 219–256 (2004).
47. Poulios, I. & Aetopoulou, I. Photocatalytic Degradation of the Textile Dye Reactive Orange 16 in the Presence of TiO₂ Suspensions. *Environ. Technol.* **20**, 479–487 (1999).
48. Zhang, Z. *et al.* Sonophotocatalytic degradation of azo dye on TiO₂ nanotube electrode. *Ultrason. Sonochem.* **15**, 370–375 (2008).
49. Neppolian, B., Wang, Q., Jung, H. & Choi, H. Ultrasonic-assisted sol-gel method of preparation of TiO₂ nano-particles: Characterization, properties and 4-chlorophenol removal application. *Ultrason. Sonochem.* **15**, 649–658 (2008).
50. Du, P., Song, L., Xiong, J. & Cao, H. Photocatalytic degradation of Rhodamine B

- using electrospun TiO₂ and ZnO nanofibers: A comparative study. *J. Mater. Sci.* **48**, 8386–8392 (2013).
51. Lakshmi, S., Renganathan, R. & Fujita, S. Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **88**, 163–167 (1995).
 52. Houas, A. *et al.* Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Appl. Catal. B Environ.* **31**, 145–157 (2001).
 53. Kuo, W. S. & Ho, P. H. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water. *Chemosphere* **45**, 77–83 (2001).
 54. Shahrezaei, M., Babaluo, A. A., Habibzadeh, S. & Haghghi, M. Photocatalytic Properties of 1D TiO₂ Nanostructures Prepared from Polyacrylamide Gel-TiO₂ Nanopowders by Hydrothermal Synthesis. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 694–703 (2017).
 55. Zhang, J., Xiao, G., Xiao, F.-X. & Liu, B. Revisiting one-dimensional TiO₂ based hybrid heterostructures for heterogeneous photocatalysis: a critical review. *Mater. Chem. Front.* **1**, 231–250 (2017).
 56. Ng, J., Pan, J. H. & Sun, D. D. Hierarchical assembly of anatase nanowhiskers and evaluation of their photocatalytic efficiency in comparison to various one-dimensional TiO₂ nanostructures. *J. Mater. Chem.* **21**, 11844 (2011).
 57. Wen, C. Z. *et al.* Synthesis of micro-sized titanium dioxide nanosheets wholly exposed with high-energy {001} and {100} facets. *Chem. Commun. (Camb)*. **47**, 4400–2 (2011).
 58. Liu, M., Li, H., Zeng, Y. & Huang, T. Anatase TiO₂ single crystals with dominant {001} facets: Facile fabrication from Ti powders and enhanced photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* **274**, 117–123 (2013).
 59. López-Cabaña, Z. *et al.* Hybrid Laminar Organic-Inorganic Semiconducting Nanocomposites. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **554**, 119–134 (2012).
 60. Benavente, E. *et al.* A hybrid organic–inorganic layered TiO₂ based nanocomposite for sunlight photocatalysis. *RSC Adv.* **6**, 18538–18541 (2016).
 61. Segovia, M., Sotomayor, C., González, G. & Benavente, E. Zinc Oxide Nanostructures by Solvothermal Synthesis. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **555**, 40–50 (2012).
 62. Segovia, M. *et al.* Zinc oxide/carboxylic acid lamellar structures. *Mater. Res. Bull.* **46**, 2191–2195 (2011).
 63. Lozano, H. Materiales heterosupramoleculares de dióxido de titanio. (Universidad de Chile, 2007).
 64. Li, Y. *et al.* Highly Efficient Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity of Nanostructured AgI/TiO₂ Photocatalyst. *Langmuir* **24**, 8351–8357 (2008).
 65. Rather, R. A., Singh, S. & Pal, B. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Plasmonic Metal-TiO₂ Nanocatalysts Under Visible Light Irradiation. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **17**, 1210–1216 (2017).
 66. Wang, Y., Zhao, D., Ma, W., Chen, C. & Zhao, J. Enhanced Sonocatalytic Degradation of Azo Dyes by Au/TiO₂. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 6173–6178 (2008).
 67. Sobana, N., Selvam, K. & Swaminathan, M. Optimization of photocatalytic

- degradation conditions of Direct Red 23 using nano-Ag doped TiO₂. *Sep. Purif. Technol.* **62**, 648–653 (2008).
68. Ayati, A. *et al.* Photocatalytic degradation of nitrobenzene by gold nanoparticles decorated polyoxometalate immobilized TiO₂ nanotubes. *Sep. Purif. Technol.* **171**, 62–68 (2016).
 69. Wang, H., Niu, J., Long, X. & He, Y. Sonophotocatalytic degradation of methyl orange by nano-sized Ag/TiO₂ particles in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* **15**, 386–392 (2008).
 70. Alshammari, A., Bagabas, A. & Assulami, M. Photodegradation of rhodamine B over semiconductor supported gold nanoparticles: The effect of semiconductor support identity. *Arab. J. Chem.* (2014). doi:10.1016/j.arabjc.2014.11.013
 71. Sangpour, P., Hashemi, F. & Moshfegh, A. Z. Photoenhanced Degradation of Methylene Blue on Cosputtered M:TiO₂ (M = Au, Ag, Cu) Nanocomposite Systems: A Comparative Study. *J. Phys. Chem. C* **114**, 13955–13961 (2010).
 72. Ramos, D. D. offinge. *et al.* Synthesis and characterization of TiO₂ and TiO₂/Ag for use in photodegradation of methylviologen, with kinetic study by laser flash photolysis. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22**, 774–783 (2015).
 73. Gao, F., Yang, Y. & Wang, T. Preparation of porous TiO₂/Ag heterostructure films with enhanced photocatalytic activity. *Chem. Eng. J.* **270**, 418–427 (2015).
 74. Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L. & Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **107**, 668–677 (2003).
 75. Fernando, A., Weerawardene, K. L. D. M., Karimova, N. V. & Aikens, C. M. Quantum Mechanical Studies of Large Metal, Metal Oxide, and Metal Chalcogenide Nanoparticles and Clusters. *Chem. Rev.* **115**, 6112–6216 (2015).
 76. Jin, R. Atomically precise metal nanoclusters: stable sizes and optical properties. *Nanoscale* **7**, 1549–1565 (2015).
 77. Shang, L., Dong, S. & Nienhaus, G. U. Ultra-small fluorescent metal nanoclusters: Synthesis and biological applications. *Nano Today* **6**, 401–418 (2011).
 78. Liu, J. DNA-stabilized, fluorescent, metal nanoclusters for biosensor development. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **58**, 99–111 (2014).
 79. Zhang, L. & Wang, E. Metal nanoclusters: New fluorescent probes for sensors and bioimaging. *Nano Today* **9**, 132–157 (2014).
 80. Xie, S., Tsunoyama, H., Kurashige, W., Negishi, Y. & Tsukuda, T. Enhancement in aerobic alcohol oxidation catalysis of Au₂₅ clusters by single Pd atom doping. *ACS Catal.* **2**, 1519–1523 (2012).
 81. Li, G. *et al.* Tailoring the Electronic and Catalytic Properties of Au₂₅ Nanoclusters via Ligand Engineering. *ACS Nano* **10**, 7998–8005 (2016).
 82. Yoskamtorn, T. *et al.* Thiolate-mediated selectivity control in aerobic alcohol oxidation by porous carbon-supported Au₂₅ clusters. *ACS Catal.* **4**, 3696–3700 (2014).
 83. Stamplecoskie, K. G. & Kamat, P. V. Size-Dependent Excited State Behavior of Glutathione-Capped Gold Clusters and Their Light-Harvesting Capacity. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 11093–11099 (2014).
 84. Jeseentharani, V. *et al.* Atomically Precise Noble Metal Clusters Harvest Visible

- Light to Produce Energy. 1454–1463 (2017). doi:10.1002/slct.201601730
85. Russier-Antoine, I. *et al.* Non-linear optical properties of gold quantum clusters. The smaller the better. *Nanoscale* **6**, 13572–13578 (2014).
 86. Knoppe, S., Häkkinen, H. & Verbiest, T. Nonlinear Optical Properties of Thiolate-Protected Gold Clusters: A Theoretical Survey of the First Hyperpolarizabilities. *J. Phys. Chem. C* **119**, 27676–27682 (2015).
 87. Rauhalahti, M., Muñoz-Castro, A. & Sundholm, D. Thiolate-protected golden fullerenes. A 32-ve core involving a hollow Au 32 cage. *RSC Adv.* **6**, 21332–21336 (2016).
 88. Zhu, M., Aikens, C. M., Hollander, F. J. & Schatz, George C. Correlating the Crystal Structure of A Thiol-Protected Au 25 Cluster and Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5883–5885 (2008).
 89. Zheng, J., Zhou, C., Yu, M. & Liu, J. Different sized luminescent gold nanoparticles. *Nanoscale* **4**, 4073 (2012).
 90. Hassinen, J. *et al.* Mixed-Monolayer-Protected Au 25 Clusters with Bulky Calix[4]arene Functionalities. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 585–589 (2014).
 91. Joshi, C. P., Bootharaju, M. S., Alhilaly, M. J. & Bakr, O. M. [Ag 25 (SR) 18] – : The ‘Golden’ Silver Nanoparticle. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 11578–11581 (2015).
 92. Cuevas, G. & Cortés, F. *Introducción a la química computacional*. (Fondo de Cultura Económica, 2003).
 93. Parr, R. G. & Weitao, Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. (Oxford University Press, 2015).
 94. Hobza, P., Šponer, J. & Reschel, T. Density functional theory and molecular clusters. *J. Comput. Chem.* **16**, 1315–1325 (1995).
 95. Manin, A. N. *et al.* Salicylamide Cocrystals: Screening, Crystal Structure, Sublimation Thermodynamics, Dissolution, and Solid-State DFT Calculations. *J. Phys. Chem. B* **118**, 6803–6814 (2014).
 96. Berardo, E. *et al.* Modeling excited states in TiO₂ nanoparticles: On the accuracy of a TD-DFT based description. *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 1189–1199 (2014).
 97. De Angelis, F., Fantacci, S. & Selloni, A. Alignment of the dye’s molecular levels with the TiO₂ band edges in dye-sensitized solar cells: a DFT–TDDFT study. *Nanotechnology* **19**, 424002 (2008).
 98. Mosconi, E. *et al.* Cobalt electrolyte/dye interactions in dye-sensitized solar cells: a combined computational and experimental study. *J Am Chem Soc* **134**, 19438–19453 (2012).
 99. Moehl, T. *et al.* High Open-Circuit Voltages: Evidence for a Sensitizer-Induced TiO₂ Conduction Band Shift in Ru(II)-Dye Sensitized Solar Cells. *Chem. Mater.* **25**, 4497–4502 (2013).
 100. Ronca, E., Marotta, G., Pastore, M. & De Angelis, F. Effect of Sensitizer Structure and TiO₂ Protonation on Charge Generation in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **118**, 16927–16940 (2014).
 101. Lasser, L. *et al.* Energy Level Alignment at Titanium Oxide–Dye Interfaces: Implications for Electron Injection and Light Harvesting. *J. Phys. Chem. C* **119**, 9899–9909 (2015).
 102. Pastore, M., Selloni, A., Fantacci, S. & De Angelis, F. in *First Principles*

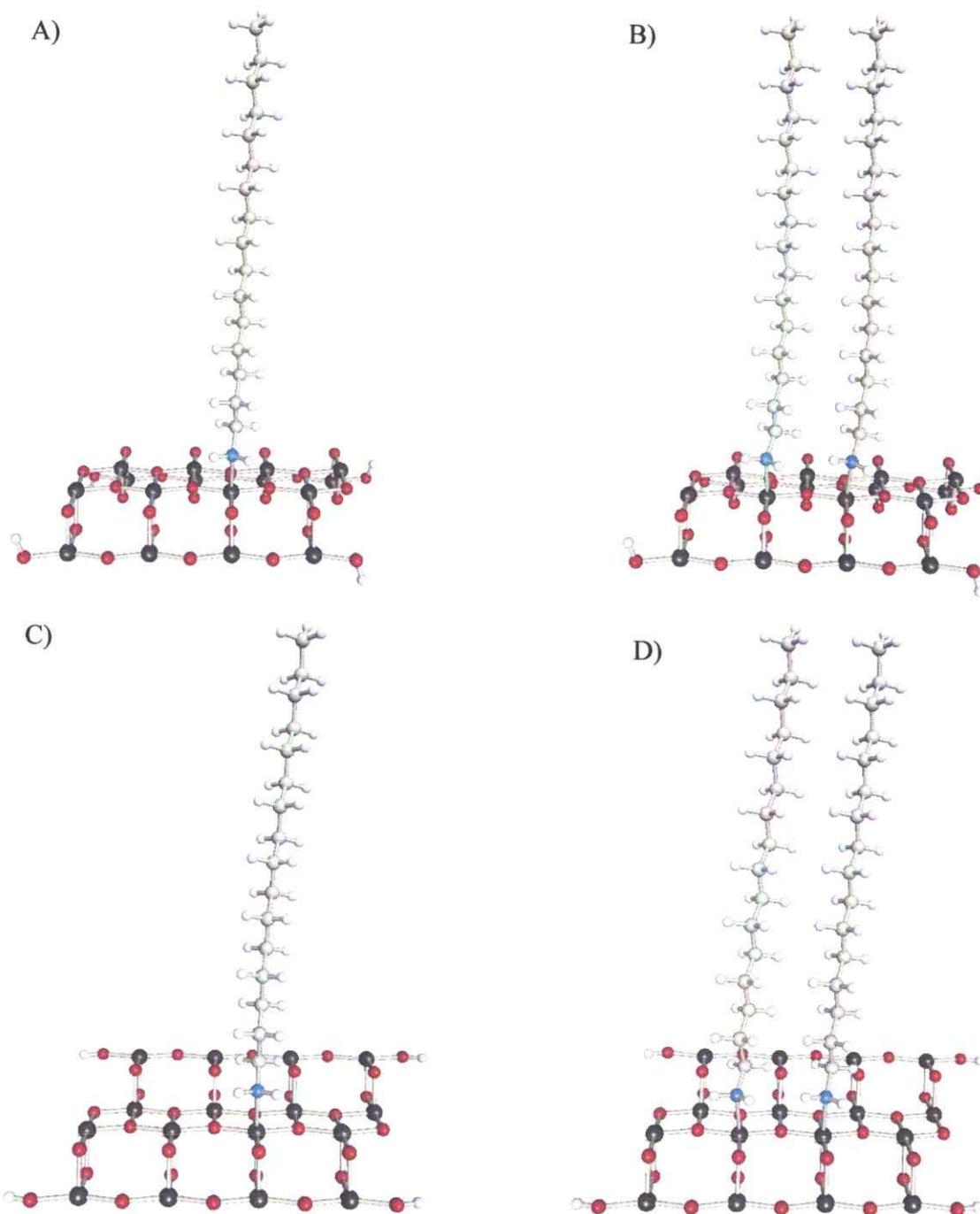
- Approaches to Spectroscopic Properties of Complex Materials* (eds. Di Valentin, C., Botti, S. & Cococcioni, M.) 1–45 (Springer Berlin Heidelberg, 2014). doi:10.1007/128_2013_507
103. Persson, P., Gebhardt, J. C. M. & Lunell, S. The smallest possible nanocrystals of semiionic oxides. *J. Phys. Chem. B* **107**, 3336–3339 (2003).
 104. Chen, J. *et al.* Connection style and spectroscopic properties: Theoretical understanding of the interface between N749 and TiO₂ in DSSCs. *Dye. Pigment.* **99**, 201–208 (2013).
 105. Chen, J. *et al.* Theoretical studies on spectroscopic properties of ruthenium sensitizers absorbed to TiO₂ film surface with connection mode for DSSC. *Dye. Pigment.* **94**, 459–468 (2012).
 106. Pastore, M., De Angelis, F., O'Regan, B. & Grätzel, M. Computational modelling of TiO₂ surfaces sensitized by organic dyes with different anchoring groups: adsorption modes, electronic structure and implication for electron injection/recombination. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 920–928 (2012).
 107. Liu, Y. F. *et al.* Computational Investigation of Acene-Modified Zinc-Porphyrin Based Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **119**, 8417–8430 (2015).
 108. Morton, S. M., Silverstein, D. W. & Jensen, L. Theoretical Studies of Plasmonics using Electronic Structure Methods. 3962–3994 (2011).
 109. Posner, A. S., Perloff, A. & Diorio, A. F. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). *Acta Crystallogr.* **11**, 308–309 (1958).
 110. Leroux, F., Dewar, P. J., Intissar, M., Ouvrard, G. & Nazar, L. F. Study of the formation of mesoporous titania via a template approach and of subsequent Li insertion. *J. Mater. Chem.* **12**, 3245–3253 (2002).
 111. Zhao, X. *et al.* Shape- and size-controlled synthesis of uniform anatase TiO₂ nanocuboids enclosed by active {100} and {001} facets. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3554–3563 (2011).
 112. Barnard, A. S. & Curtiss, L. A. Prediction of TiO₂ Nanoparticle Phase and Shape Transitions Controlled by Surface Chemistry. *Nano Lett.* **5**, 1261–1266 (2005).
 113. Wang, L., Zang, L., Zhao, J. & Wang, C. Green synthesis of shape-defined anatase TiO₂ nanocrystals wholly exposed with {001} and {100} facets. *Chem. Commun.* **48**, 11736–11739 (2012).
 114. Nazeeruddin, M. K., Splivallo, R., Liska, P., Comte, P. & Grätzel, M. A swift dye uptake procedure for dye sensitized solar cells. *Chem. Commun.* 1456–1457 (2003). doi:10.1039/B302566G
 115. Mendizabal, F., López, A., Arratia-Pérez, R. & Zapata-Torres, G. Interaction of LD14 and TiO₂ in dye-sensitized solar-cells (DSSC): A density functional theory study. *Comput. Theor. Chem.* **1070**, 117–125 (2015).
 116. Ahlrichs, R., Bär, M., Häser, M., Horn, H. & Kölmel, C. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165–169 (1989).
 117. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396–1396 (1997).

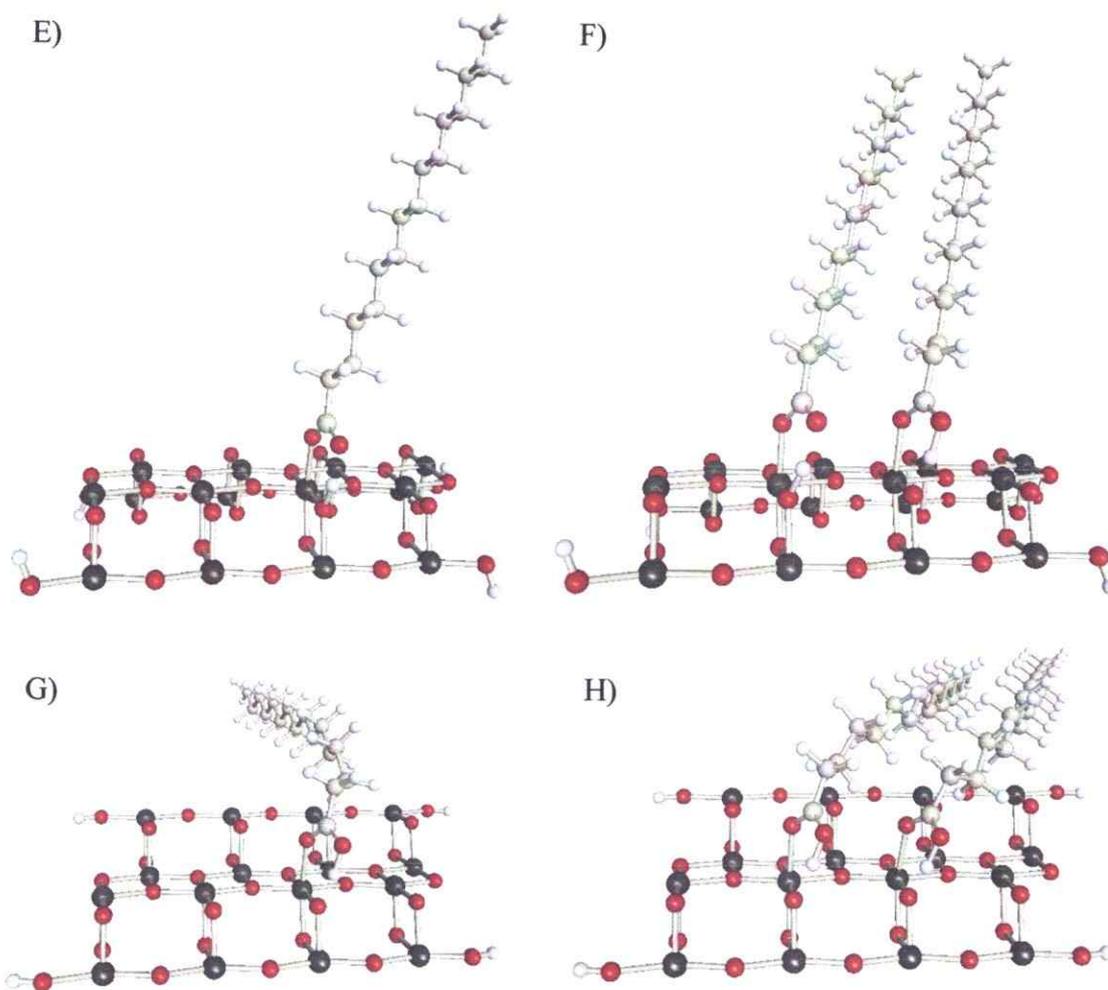
118. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
119. Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N. & Scuseria, G. E. Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
120. Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., Tao, J. & Perdew, J. P. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. *J. Chem. Phys.* **119**, 12129–12137 (2003).
121. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
122. Grimme, S., Brandenburg, J. G., Bannwarth, C. & Hansen, A. Consistent structures and interactions by density functional theory with small atomic orbital basis sets. *J. Chem. Phys.* **143**, 54107 (2015).
123. Risthaus, T. & Grimme, S. Benchmarking of London Dispersion-Accounting Density Functional Theory Methods on Very Large Molecular Complexes. *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 1580–1591 (2013).
124. Eichkorn, K., Treutler, O., Öhm, H., Häser, M. & Ahlrichs, R. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials (Chem. Phys. Letters 240 (1995) 283-290). *Chem. Phys. Lett.* **242**, 652–660 (1995).
125. Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1057–1065 (2006).
126. Dolg, M., Wedig, U., Stoll, H. & Preuß, H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements. *J. Chem. Phys.* **86**, 866 (1987).
127. Bergner, A., Dolg, M., Küchle, W., Stoll, H. & Preuß, H. Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17. *Mol. Phys.* **80**, 1431–1441 (1993).
128. Dunning, T. H. Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. I. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for the First-Row Atoms. *J. Chem. Phys.* **53**, 2823–2833 (1970).
129. Dunning, T. H. & Hay, P. J. in *Methods of Electronic Structure Theory* (ed. Schaefer, H. F.) 1–27 (Springer US, 1977). doi:10.1007/978-1-4757-0887-5_1
130. Huzinaga, S. Gaussian-Type Functions for Polyatomic Systems. I. *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965).
131. Weigend, F. & Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
132. Andrae, D., Häußermann, U., Dolg, M., Stoll, H. & Preuß, H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor. Chim. Acta* **77**, 123–141 (1990).
133. Hobza, P. & Zahradnik, R. Intermolecular interactions between medium-sized systems. Nonempirical and empirical calculations of interaction energies. Successes and failures. *Chem. Rev.* **88**, 871–897 (1988).
134. Boys, S. & Bernardi, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.* 553–566 (1970). doi:10.1080/00268977000101561

135. Valiron, P. & Mayer, I. Hierarchy of counterpoise corrections for N-body clusters: generalization of the Boys-Bernardi scheme. *Chem. Phys. Lett.* **275**, 46–55 (1997).
136. Lendvay, G. & Mayer, I. Some difficulties in computing BSSE-corrected potential surfaces of chemical reactions. *Chem. Phys. Lett.* **297**, 365–373 (1998).
137. Bauernschmitt, R. & Ahlrichs, R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chem. Phys. Lett.* **256**, 454–464 (1996).
138. Grimme, S. A simplified Tamm-Dancoff density functional approach for the electronic excitation spectra of very large molecules. *J. Chem. Phys.* **138**, 244104 (2013).
139. Bannwarth, C. & Grimme, S. A simplified time-dependent density functional theory approach for electronic ultraviolet and circular dichroism spectra of very large molecules. *Comput. Theor. Chem.* **1040–1041**, 45–53 (2014).
140. Grimme, S. A simplified Tamm-Dancoff density functional approach for the electronic excitation spectra of very large molecules. *J. Chem. Phys.* **138**, (2013).
141. Lehtonen, O. & Sundholm, D. Density-functional studies of excited states of silicon nanoclusters. *Phys. Rev. B* **72**, 85424 (2005).
142. Lehtonen, O. & Sundholm, D. Bright luminescence from silane substituted and bridged silicon nanoclusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4228 (2006).
143. Johnson, E. R. *et al.* Revealing noncovalent interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6498–506 (2010).
144. Amsterdam Density Functional (ADF) code. *Amsterdam Density Funct. code, Release 2013, SCM, Theor. Chem. Vrije Univ. Amsterdam, Netherlands* (2013).
145. Tomasi, J., Mennucci, B. & Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* **105**, 2999–3094 (2005).
146. Orellana, C., Mendizábal, F., González, G., Miranda-Rojas, S. & Barrientos, L. Palmitic acid and hexadecylamine molecules adsorbed on titania surface in hybrid composites. Effect of surfactants using density functional theory. *Comput. Theor. Chem.* **1110**, 50–59 (2017).
147. Remer, L. C. & Jensen, J. H. Toward a General Theory of Hydrogen Bonding: The Short, Strong Hydrogen Bond [HOH...OH] -. *J. Phys. Chem. A* **104**, 9266–9275 (2000).
148. Chen, J., McAllister, M. a., Lee, J. K. & Houk, K. N. Short, Strong Hydrogen Bonds in the Gas Phase and in Solution: Theoretical Exploration of p K a Matching and Environmental Effects on the Strengths of Hydrogen Bonds and Their Potential Roles in Enzymatic Catalysis. *J. Org. Chem.* **63**, 4611–4619 (1998).
149. Gerlt, J. A., Kreevoy, M. M., Cleland, W. W. & Frey, P. A. Understanding enzymic catalysis: the importance of short, strong hydrogen bonds. *Chem. Biol.* **4**, 259–267 (1997).
150. Gilli, P., Pretto, L., Bertolasi, V. & Gilli, G. Predicting Hydrogen-Bond Strengths from Acid–Base Molecular Properties. The pKa Slide Rule: Toward the Solution of a Long-Lasting Problem. *Acc. Chem. Res.* **42**, 33–44 (2009).
151. Schiøtt, B., Iversen, B. B., Madsen, G. K., Larsen, F. K. & Bruice, T. C. On the electronic nature of low-barrier hydrogen bonds in enzymatic reactions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **95**, 12799–12802 (1998).

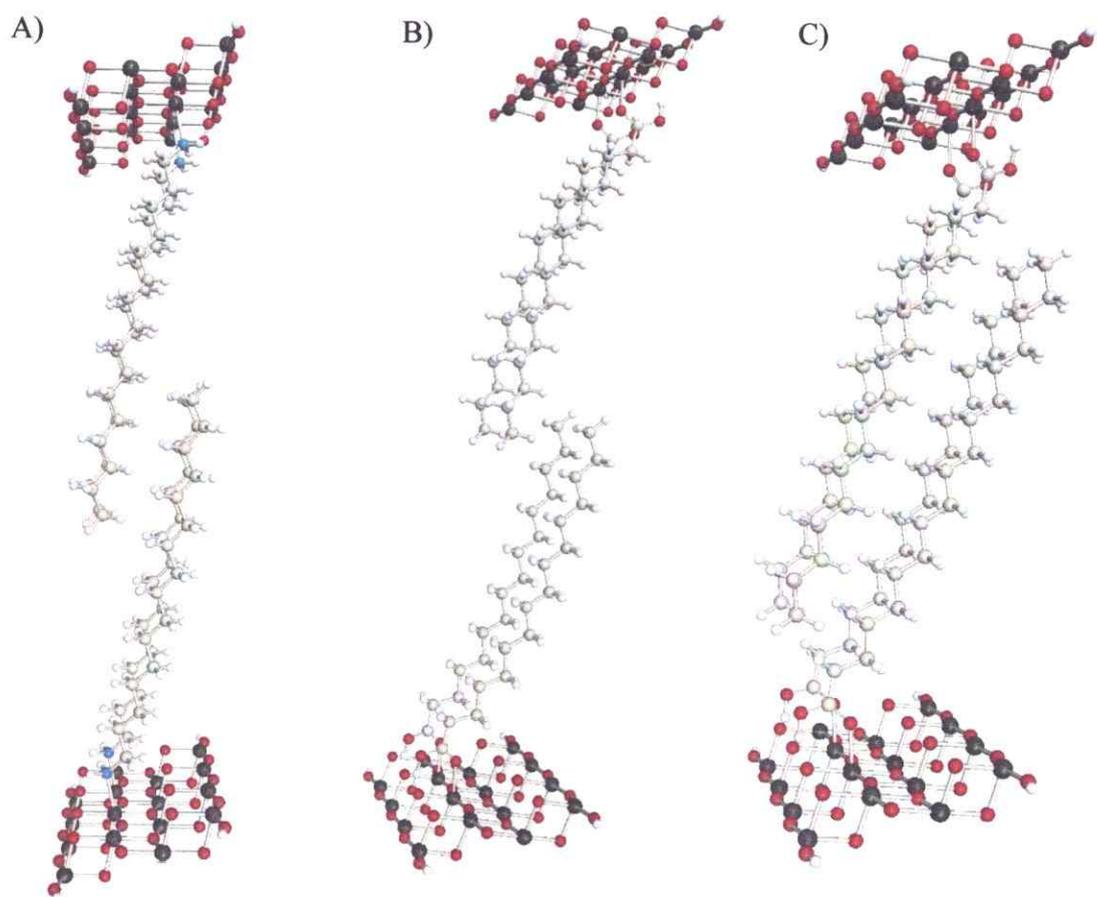
152. Thomas, L. H., Jones, A. O. F., Kallay, A. A., McIntyre, G. J. & Wilson, C. C. Engineering Short, Strong, Charge-Assisted Hydrogen Bonds in Benzoic Acid Dimers through Cocrystallization with Proton Sponge. *Cryst. Growth Des.* **16**, 2112–2122 (2016).
153. Bergerhoff, G., Berndt, M. & Brandenburg, K. Evaluation of crystallographic data with the program DIAMOND. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **101**, 221 (1996).
154. Miranda-Rojas, S., Muñoz-Castro, A., Arratia-Pérez, R. & Mendizábal, F. Theoretical insights into the adsorption of neutral, radical and anionic thiophenols on gold(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 20363 (2013).
155. Miranda-Rojas, S., Salazar-Molina, R., Kästner, J., Arratia-Pérez, R. & Mendizábal, F. Theoretical exploration of seleno and tellurophenols as promising alternatives to sulfur ligands for anchoring to gold (111) materials. *RSC Adv.* **6**, 4458–4468 (2016).
156. Bruhn, T., Schaumlöffel, A., Hemberger, Y. & Bringmann, G. SpecDis: Quantifying the Comparison of Calculated and Experimental Electronic Circular Dichroism Spectra. *Chirality* **25**, 243–249 (2013).
157. Li, L. *et al.* Double-Layered NiO Photocathodes for p-Type DSSCs with Record IPCE. *Adv. Mater.* **22**, 1759–1762 (2010).
158. Paredes-Gil, K., Mendizabal, F., Páez-Hernández, D. & Arratia-Pérez, R. Electronic structure and optical properties calculation of Zn-porphyrin with N-annulated perylene adsorbed on TiO₂ model for dye-sensitized solar cell applications: A DFT/TD-DFT study. *Comput. Mater. Sci.* **126**, 514–527 (2017).

Anexos

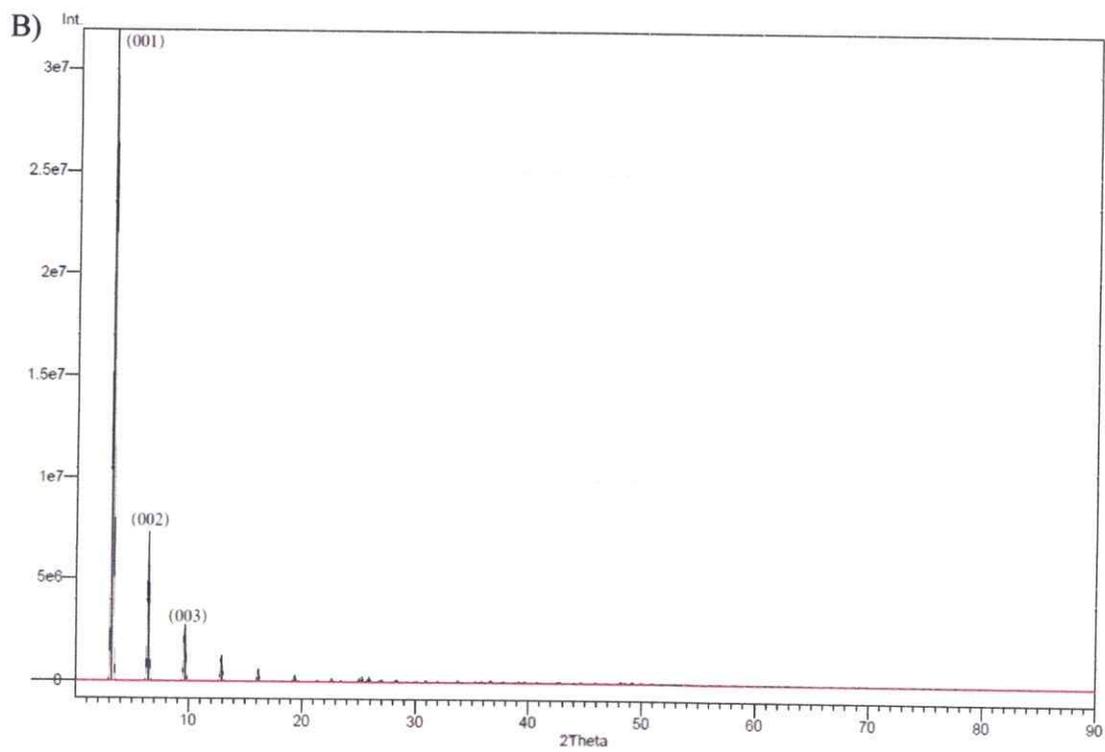
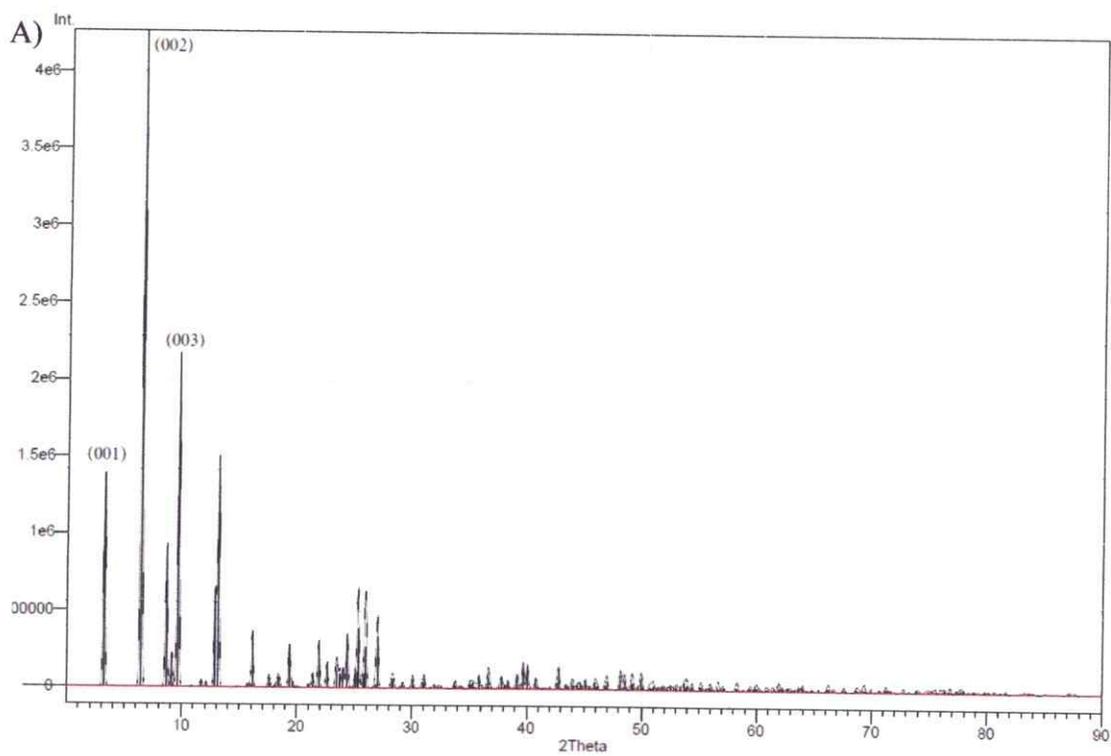


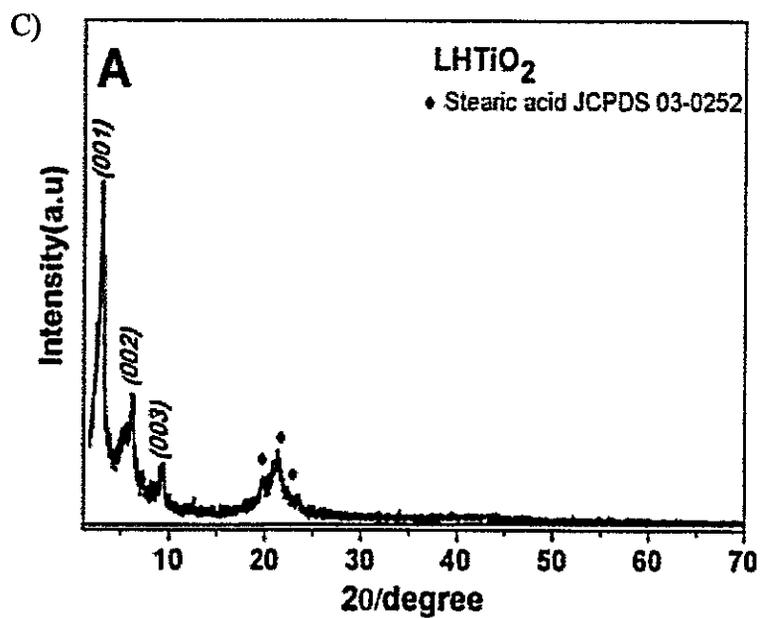


Anexo I. Representación geométrica de los modelos teóricos optimizados geoméricamente del tipo $Ti^{(m)}[X]_n$ ($n=1,2$ y $X = HDA, PAC$). Los átomos de titanio están representados en esferas de color negro, los átomos de oxígeno de color rojo, los átomos de hidrógeno de color blanco, los átomos de carbono de color gris y los átomos de nitrógeno de color azul. A), B), E) y F), el cluster de TiO_2 está orientado en la orientación (100) ($m = a$), mientras que C) y D), el cluster de TiO_2 está orientado en la orientación (101) ($m = b$). A) - D) representan a los sistemas $Ti^{(m)}[HDA]_n$, mientras que E) - H), representa a los sistemas $Ti^{(m)}[PAC]_n$.

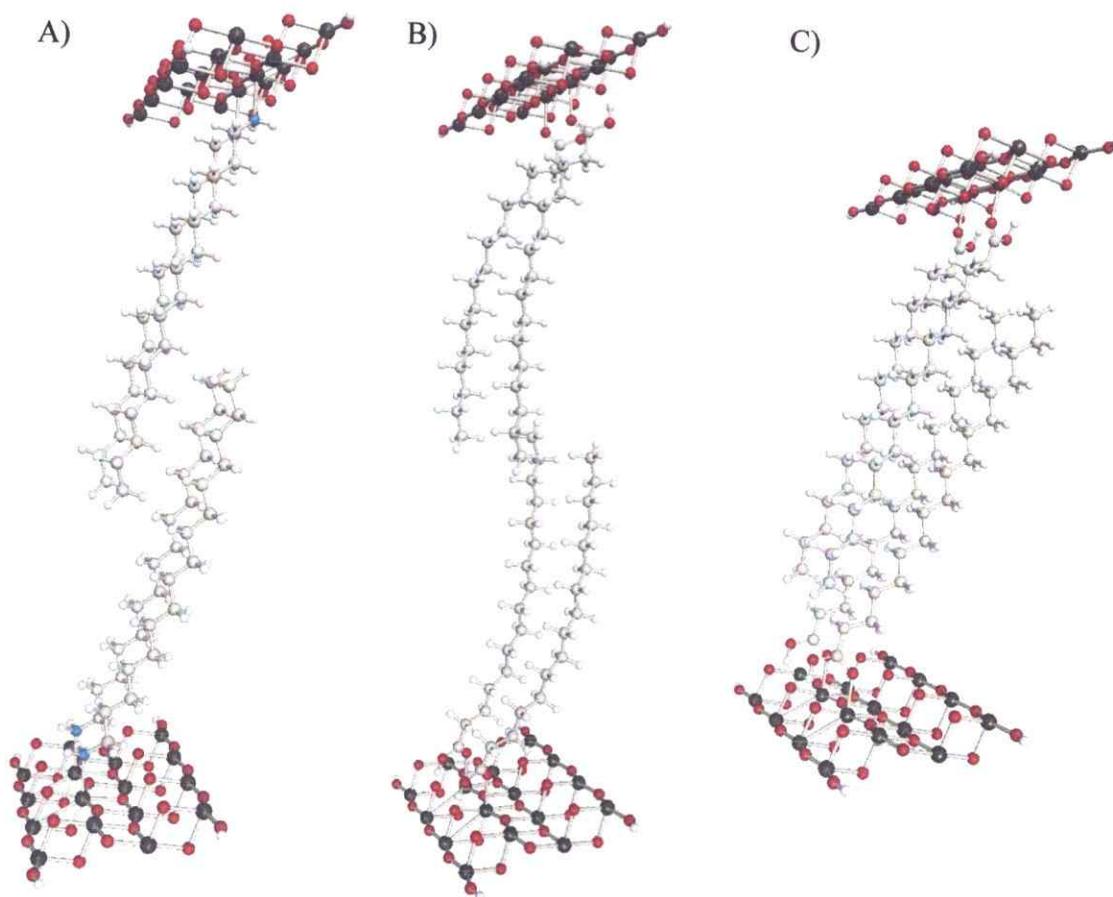


Anexo 2. Modelos moleculares del tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ luego de optimizar geoméricamente los sistemas, mediante la metodología B3LYP-D3 y utilizando el conjunto de funciones base de Stuttgart. A) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$, B) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$, mientras que C) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$.

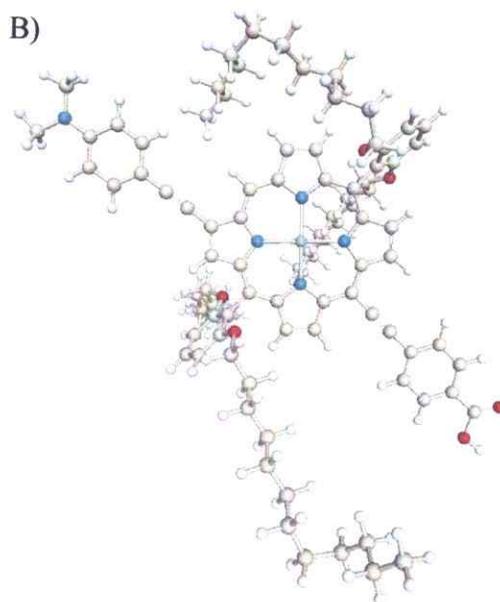
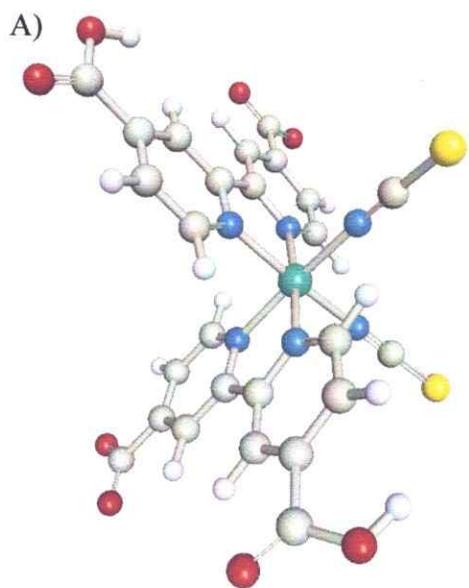




Anexo 3. Difractograma de rayos X de polvo del sistema $[Ti[LH]_2]_2$. A) y B) muestran los difractograma de rayos X de los modelos teóricos cuando estos presentan surfactante y cuando estos no lo poseen respectivamente. C) representa al difractograma experimental.



Anexo 4. Modelos moleculares del tipo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{X}]_2]_2$ luego de optimizar geométricamente las moléculas de surfactante y los átomos de titanio en contacto con ellas mediante la metodología B3LYP-D3 y el conjunto de funciones base def2-SVP. A) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{HDA}]_2]_2$, B) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{PAC}]_2]_2$ y C) representa al modelo $[\text{Ti}^{(b)}[\text{LH}]_2]_2$.



Anexo 5. Modelos moleculares que representan la estructura molecular de las tinturas N719 (A) y LD14 (B) luego de optimizar los sistemas geoméricamente mediante la metodología B3LYP-D3 y el conjunto de funciones base def2-SVP.