

Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco

Kimika Fakultatea/Facultad de Química

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

**PTEBS POLIMEROAREN EGITURA ETA
PROPIETATE EROALEAK FOTOSINTESI
ARTIFIZIALEAN APLIKATZEKO**

Egilea: Ibai Zarketa Moyua

Zuzendaria(k): Jon Mattin Matxain eta Elisa Jimenez-Izal

Donostia, 2019ko Abuztua

Aurkibidea

IRUDIEN AURKIBIDEA	3
TAULEN AURKIBIDEA	6
LABURPENA	7
1. SARRERA	9
1.1. ENERGIA BERRIZTAGARRIAK; EGUZKI ENERGIA	9
1.2. KOLOIDE PLASMONIKOAK ETA HAUEN FOTOKIMIKA.....	11
1.3. GAINAZAL POLIMERIKOA ETA BERE GARRANTZIA.....	14
1.4. EREDU TEORIKOEN GARRANTZIA.....	17
1.5. LAN HONEN HELBURUA.....	18
2- METODOLOGIA	20
2.1-OINARRI TEORIKOAK.....	20
2.1.1- <i>Schödinger-en ekuazioa</i>	21
2.1.2- <i>Born-Oppenheimer-en hurbilketa</i>	23
2.1.3. <i>Muga baldintza periodikoak</i>	25
2.2 METODOLOGIA ESPEZIFIKOA.....	28
3. EMAITZAK	29
3.1.- POLIMEROAREN EGITURA	30
3.1.1 <i>Polimeroaren eraikuntza: katea</i>	30
3.1.2. <i>Polimeroaren eraikuntza: kateen arteko egitura</i>	33
3.2 POLIMEROAREN GEOMETRIAREN OPTIMIZAZIOA.....	36
3.3 EGITURA OPTIMIZATUEN AZTERKETA.....	37
3.3.1. <i>1z 4pos egitura</i>	39
3.3.2. <i>1z 1pos egitura</i>	41
3.3.3. <i>2z 2pos egitura</i>	41
3.3.4 <i>1z 2pos egitura</i>	44
3.3.5. <i>1z3pos egitura</i>	44
3.4. <i>Polimeroaren propietate elektronikoak</i>	47
4. ONDORIOAK:	55
5. BIBLIOGRAFIA	57

Irudien aurkibidea

Irudia 1: Fotosintesi artifizialaren eskema orokorra.....	10
Irudia 2: LSPR baten ilustrazio eskematikoa.....	12
Irudia 3: PTEBS polimeroaren monomeroa.....	15
Irudia 4: Polimeroaren egitura eta urreaketiko kontaktua nola izan daitezkeen auresandako irudi eskematikoak. face-on polimeroa paralelo egongo zen urre gainazalarekiko eta edge-on elkarzuta.	16
Irudia 5: Energia potentzial gainazalaren irudikapena.....	25
Irudia 6: Polimeroaren goitiko bista, a) ur molekula eta sodio atomoak dituelarik b) hauek eduki gabe.....	29
irudia 7: Polimeroaren dimeroak a) CIS egitura b) TRANSegitura	31
irudia 8: CIS dimeroaren ikuspuntu ezberdinak a) goitik eta b) albotik.....	31
irudia 9: TRANS dimeroaren ikuspuntu ezberdinak a) goitik eta b) albotik.....	32
Irudia 10: z norabidean definitutako bi egitura ezberdinen eskema a) 1z b) 2z.....	33

Irudia 11: *y* norabidean definituriko posizio ezberdinen eskema, adarreko sulfonatoaren sufrearen posizioarekin erlazionaturik. Posizio bakoitzak 1z zein 2z egitura motan bere forma du. 1pos) lehenengo posizioa sufrea atzeko 4 sufreen erdian 2pos) bigarren posizioa, sufrea kate berdineko bi sufreeren erdian 3pos) 3. posizioa sufrea atzeko sufrearen gainean edo aurrean 4pos) 4. posizioa sufrea atzeko goiko eta azpiko kate ezberdinen sufreen erdian....35

Irudia 12: 2pos-en GausView-eko irudi bat, a) irudiak ur molekula eta sodio atomoak gabe b) irudiak atomo eta molekula hauekin. 1) goiko bista 2) alboko bista.....36

Irudia 13: Egitura ezberdinen ezaugarriak zehazteko erabili diren parametroak azaltzeko irudiak. a) dimeroaren diedroa markaturiko lau atomoen artean. b) markaturiko bi atomoen arteko distantzia monomeroaren luzerarentzat. c) *z* eta *y* norabideetan kateen arteko distantzia.....38

Irudia 14: 1z 4pos egituraren a) lau kateren alboko ikuspuntua b) goiko ikuspuntua, eskubian bi kate daude beraien arteko desplazamendua ikusteko eskubian bakarra c) tiofeno soilen ikuspuntua.....40

Irudia 15: 1z 1pos egituraren a) lau kateren alboko ikuspuntua b) goiko ikuspuntua eta c) tiofeno soilen ikuspuntua.....42

Irudia 16: 2z 2pos egituraren a) hiru kateren alboko ikuspuntua b) goiko ikuspuntua eta c) tiofeno soilen ikuspuntua.....43

Irudia 17: 1z 2pos egituraren a) lau kateren alboko ikuspuntua b) goiko ikuspuntua eta c) tiofeno soilen ikuspuntua..... 45

Irudia 18: 1z 3pos egituraren a) lau kateren alboko ikuspuntua b) goiko ikuspuntua eta c) tiofeno soilen ikuspuntua..... 46

Irudia 19: PTEBS polimeroaren 1z 1pos egituraren minimo globalen PDOS. Ezkerreta grafiko guztiaren irudi bat, eskubita Fermi energia inguruaren hurbilagoko iruid bat, tiofeno zikloko atomo ezberdinek duten aportazioa azaltzen da..... 50

Irudia 20: PTEBS polimeroaren 1z 2pos egituraren minimo globalen PDOS. Ezkerreta grafiko guztiaren irudi bat, eskubita Fermi energia inguruaren hurbilagoko iruid bat, tiofeno zikloko atomo ezberdinek duten aportazioa azaltzen da..... 51

Irudia 21: PTEBS polimeroaren 1z 3pos egituraren minimo globalen PDOS. Ezkerreta grafiko guztiaren irudi bat, eskubita Fermi energia inguruaren hurbilagoko iruid bat, tiofeno zikloko atomo ezberdinek duten aportazioa azaltzen da. 52

Irudia 21: PTEBS polimeroaren 1z 3pos egituraren minimo globalen PDOS. Ezkerreta grafiko guztiaren irudi bat, eskubita Fermi energia inguruaren hurbilagoko iruid bat, tiofeno zikloko atomo ezberdinek duten aportazioa azaltzen da. 53

Irudia 23: PTEBS polimeroaren 1z 1pos egituraren minimo globalen PDOS. Ezkerreta grafiko guztiaren irudi bat, eskubita Fermi energia inguruaren hurbilagoko iruid bat, tiofeno zikloko atomo ezberdinek duten aportazioa azaltzen da. 54

Taulen aurkibidea

Taula 1: Egitura guztien energia erlatiboak egitura egonkorrenarekiko, E , energiak eV emanak.....37

Taula 2: Egituren energia erlatiboak egitura egonkorrenarekiko, E (eV), 1. eta 2. angelu diedroak (gradutan), tiofenoaren luzeera, kateen arteko distantziak y eta z ardatzetan.....38

Taula 3: Polimeroen band gap (eV) eta dimeroa osatzen duten 1. tiofenoaren S-ren karga (S1 karga), 1. tiofenoaren C eta S-aren karga totala (tiofeno1 karga), 2. tiofenoaren S-ren karga (S2 karga), 2. tiofenoaren C eta S-aren karga totala (tiofeno2 karga).....48

Laburpena

Eguzkiko energia etekin hobeagoarekin jasotzeko xedez, nanopartikula plasmonikoen propietate fotovoltaikoek eman ditzaketen abantailak ikertzea garrantzitsua da. Hauek ko-katalizatzaile baten beharra dute eguzki energiari probetxu ateratzeko. Gainazaleko ko-katalizatzaile berrien ikerketan aurrerapauso bat egiteko hauetako baten egitura geometrikoa zein elektronikoak aztertu da hobeto ulertzeko helburuarekin.

Lan honetan aurreko ikerketa talde batek experimentalki lortutako ko-katalizatzaile bat ikertu da. Ko-katalizatzaile hau polimero bat da, PTEBS alegia, eta honen monomeroaren konposizio kimikoa ezaguna da. Monomero honetatik abiatuz egitura kristalino ezberdinak egin dira eta hauen egonkortasunak eta propietate elektronikoak aztertu.

Simulazio konputazionalen bidez hainbat egitura egonkor lortu dira, beraien arteko energia tartea nahiko txikia izanik. Giro tenperaturan, isomero edo egitura batetik beste batera pasatzeko aukera izango du polimeroak, energia ingurunetik hartuz. Honela, polimeroaren egitura dinamikoa izango da. Polimero honen propietateen artean korrante elektrikoa garraia dezakela aurkitzen dugu. Prozesu hau bi modutan gerta daiteke, kate indibidualean zehar π sistema delokalizatuaren bidez, ala kateen artean tiofenola π - π stacking egituren bidez. Egitura ezberdinen artean propietate elektrikoak zerbait aldatu arren esan dezakegu elektroiak polimero kate indibidualetan zehar eroatea dela probableena, π sisteman zehar.

Espero da lan honek polimero kokatalizatzaile honen eta nanopartikula plasmonikoaren arteko interakzio elektronikoa hobeto ulertzeko ikerketetan laguntzea.

Abstract

In order to benefit from solar energy with more efficiency, the use of plasmonic nanoparticles and the advantages of their photovoltaic properties are being investigated. These nanoparticles require a co-catalyst to harness solar energy. To achieve a breakthrough in the study of new surface co-catalysts, the geometrical and electronic structure of one of these possible co-catalysts has been studied with the purpose of better understanding.

In this work we focused on a concrete co-catalyst experimentally obtained by other experimental research teams. This co-catalyst is PTEBS polymer, whose monomer composition is known. Starting from this monomer different crystalline structures have been generated and their stabilities and electronic properties studied by means of computational simulations.

Various stable structures have been optimized, with relatively little energy gap between them. Hence at room temperature different isomers are possible, leading to dynamic changes in the polymeric structure. Regarding interesting properties, this polymer can carry electrical current. This process would be possible in two ways, either through the delocalized π system across the individual chain, or through thiophenol π - π stacking between chains. Although the electrical properties of different structures may vary, according to the obtained data it seems that the most probable mechanism for electric conductance is through the delocalized π system of individual polymer chains.

It is hoped that this work will contribute to further understanding of the electronic interaction between this polymer co-catalyst and plasmonic nanoparticle.

1. Sarrera

1.1. Energia berriztagarriak; eguzki energia

Munduan energiaren beharra handituz doa eta geroz eta eskaera handiagoa dago, gaur egungo bizimodu erosoaren zein industrien garapenaren ondorioz. Gure gizartea, ezagutzen dugun bezala, erregai fosiletan oinarritzen da, gehienbat energia iturri merke eta eraginkorrak baitira. Dena den hauek agortzen doazen heinean garestituz doaz. Honetaz gain sortzen duten kutsadura altuagatik ere, energia iturri berriak bilatu behar dira, energia berriztagarriak adibidez.

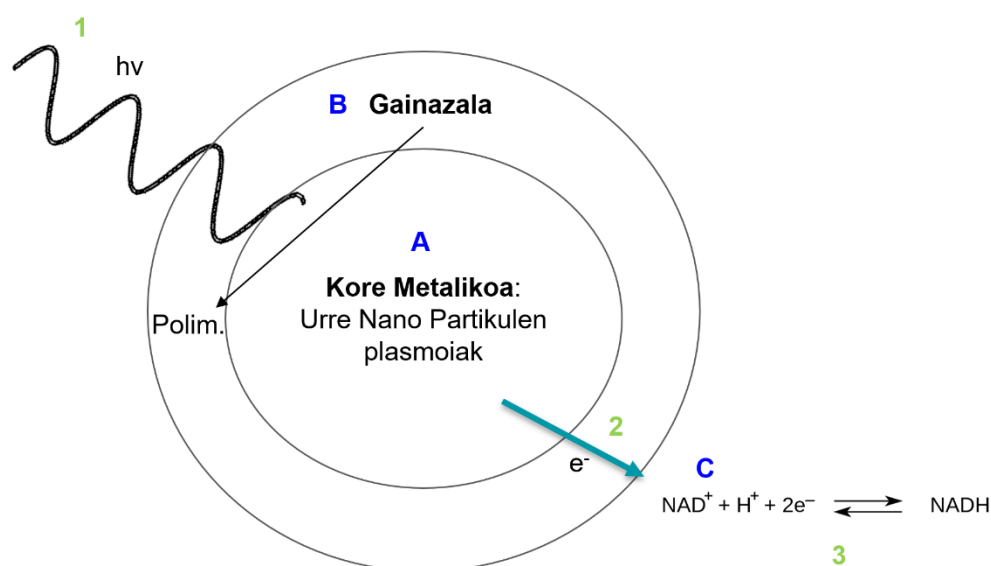
Eguzki energia iturri amaigabea da eta erregai fosilak ez bezala planeta osoan dugu. Honegatik, gure gizarte honen oinarri iraunkor bat izateko hautagaietako bat da [1]. Zailtasunak energia hau elektrizitate bihurtzean datoz. Ikertzaileak eta industriak, konbertsio hau era ahalik eta eraginkorrean egiteko zein lortutako elektrizitatea biltegitratzeko moduak [2] bilatzen dituzte etengabe.

Naturak arazo honi irtenbidea fotosintesi bidez aurkitu zion, uraren oxidazioz eta biomolekulen (kofaktoreak) [3] berreskurapena argiaren bidez eginez. Kofaktoreak bizidunetan izugarrizko garrantzia duten biomolekulak dira, askotan ioi metaliko bat dutelarik, beraien burua erreduzituz energia biltegitratzen dute aurrerago arnasketa eta oxidazio erreazioetan erabiltzeko. Kofaktoreen berreskurapenak argi energia bidez ikuspuntu teknologiko batetik aukera eta bide berri asko ireki ditzake

biokatalizatzaile eta kimika "berdea" deritzon arloetan. [4, 5]

Eguzki energia, energia elektriko bihurtu behar da, honetarako material erabilienak erdieroaleak diren arren, [6, 7] beraien konbertsioa egiteko gaitasuna edo eraginkortasun baxuak mugatu egiten du lortu dezakegun energia kopurua. Hauen ordez metal plasmonikoz osatutako sistema koloidalak proposatu dira erredukzio eta oxidazio erreakzioen fotokatalizatzaile gisa. [8] Koloide hauen izaera plasmonikoa dela eta, partikulen gainazalak eremu elektrikoa aldatzen du, dagozkion erreakzio kimikoak egitea ahalbideratuz.

Helburua koloide hauetaz baliatuz fotosintesis artifiziala lortzea da, honetarako koloide plasmoniko hauek kokatalizatzaile bat dute inguruan zenbat funtzio dituztenak.



Irudia 1: Fotosintesi artifizialaren eskema orokorra.

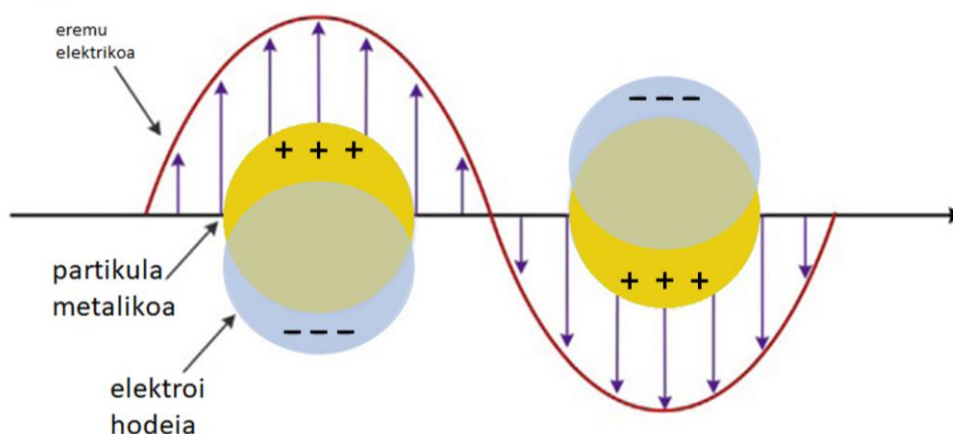
1 Irudian azaltzen da proiektu honen laburpena da. Sistema aztertzerako orduan hiru zatietan eta hiru prozesutan bana dezakegu (1 Irudia).

A zatia, kore metalikoa, koloide plasmonikoa izango da, Bertan **1** prozesua gertatzen da non argi uhinak absorbatuak diren. Hauek elektro kolektiboak kitzikatuko dituzte. B zatian ko-katalizatzailea izango dugu, honek bi funtzio ditu. Alde batetik erreakzionarazi nahi diren molekulak bere gainazalera adsorbatzea ahalbideratuko du. Beste aldetik **2** prozesua gertatzea, hau da, kitzikaturiko elektroiak erlaxatzerakoan, transferitu egingo ditu adsorbatutako molekulara, hau da behintzat espero den prozesua. C zatian gainazalean adsorbatutako kofaktoreak ditugu (NAD^+ den biomolekula, hain zuzen ere) eta **3** prozesua bilatzen dugu, hauen erregenerazioa ($\text{NAD}^+ \rightarrow \text{NADH}$ -ra). NAD (Nicotinamide adenine dinucleotide ingeleraz) izaki bizidun ugarietan aurkitzen den kofaktorea. Bi forma ditu oxidatua NAD^+ eta erreduzitua NADH hauei esker erredukzio eta oxidazio erreakzioetan parte hartzen du..

1.2. Koloide plasmonikoak eta hauen fotokimika

Plasmoietan oinarritutako fotokimikan, material plasmonikoaren inguruetan gertatzen diren prozesu fotokimikoak, gainazalean lokalizaturiko erresonantzia plasmonikoen (LSPR ingelerazko Localized Surface Plasmon Resonance) erlaxazioaren ondorio dira. LSPR-ak argi bidez kitzikatutako elektroien oszilazio kolektiboak dira, nanopartikula metalikoetan kargaren erredistribuzio bat eragiten dute eta momentu dipolar iragankor bat sortuz.[9] Sub-pikosegundoen heinean argi bidez kitzikaturiko elektroiak elektroielektroi interakzioz erredistribuitu egiten dira. Ondoren pikosegundu gutxiren bitartean elektroifonoi dispertsioak elektroien erlaxazioak eragiten ditu sarearen tenperatura igoaraziz, hau ingurura igortzen da fonoi-fonoi dispertsio bidez bero energia gisa denbora eskala luzeago batean. [10] Elektroie kitzikatuen sorrera eta beroaren

disipazio fenomenoak, metalaren gainazaleko eremu elektrikoa hobetzearekin erlazionaturik daude. Ondoren partikula metalikoaren gainazalean prozesu kimikoak induzitzea gerta daiteke.



Irudia 2: LSPR baten ilustrazio eskematikoa

Urrea material interesgarria da LSPR-ak jasaten dituelako eta, gai delako hauetatik elektroien kitzikatuak sortu eta askatzeko. Urreak oso propietate optiko aproposak ditu. Nanopartikula koloidal moduan mantentzeko zenbait aukera daude, adibidez polimeroz inguratzea egonkortzeko.

Esperimentalki lortutako urrezko nanopartikulak zenbait nanometrotakoak direnez suposa dezakegu partikulek urre solidoaren egitura berdina hartuko duela, aurpegian zentratutako egitura kubikoa. Beraz, kalkuloetarako urrezko nanopartikularen gainazala solido baten gainazala balitz bezala tratatuko dena. Kasu honetan [11] gainazala, gainazal egonkorrena baita

Ikerkuntza talde batzuk baieztatu duten bezala plasmoidetan oinarritutako fotokimikak gainazaleko ko-katalizatzaileen dependentzia du.[12] Pt edo

Pd geruza atomiko batzuk urre nanopartikularen gainazalean beharrezkoak izaten direlarik plasmioen erlaxazioa ahalbideratzeko eta gainazaleko erreakzio molekularrak gerta daitezten. Ko-katalizatzaileek, partikula plasmoniko-adsorbatutako molekula, konplexu iragankorren formazioan laguntzen dute. Honela adsorbatutako molekulari metalaren elektroien eszitatuen transferentzia erraztuz.

Hala ere Pt eta Pd bezalako kofaktoreek, duten errefrakzio indize altua dela eta plasmoi banden deslokalizazioa zein deskargatzea eragin dezake,[13] gainera metal hauek argiaren pantailatzea eragin dezakete. Honek fotokatalizatzaile plasmonikoei gainazaleko konposizioarekiko menpekotasuna ematen die. Beraz ikertzaileek metalaren kopuru optimoak bilatzen dituzte molekulen adsortziorako ahalik eta gainazal gehiena hartuz baina argia xurgatzeko gaitasuna ahalik eta gutxien oztopatzeko.

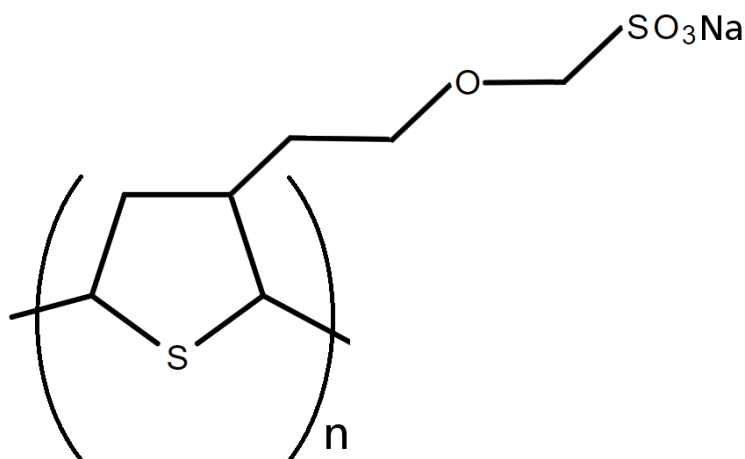
Arazo honi konponbidea emateko aukeretako bat, metal ko-katalizatzailearen antzeko propietateak dituen sistema molekularra erabiltzean datza, argiaren xurgapenean oztopatzen ez duena. Polimeroetan oinarritutako fotokatalizatzaileen ikerketa trinko batzuek adierazten dute plasmoietan oinarritutako fotokatalisiaren etekina hobetzeko aukerak ugariak direla. [14] Etorkizun handia ikusten zaie polimero konjugatuei, produzitzeko errazak izateaz gain metalaren gainazaletik molekuletara elektroien transferitu ditzaketelako. Polimero konjugatu ezberdinak ikertzen ari dira urre zein beste partikula plasmonikoekin, propietate optiko eta elektrikoak hobetzeko asmoz. [15, 16, 17]. Gainera, polimeroak Pt edo Pd bezalako metal bitxiak baina merkeagoak dira.

1.3. Gainazal polimerikoa eta bere garrantzia

Aipaturiko polimeroak, Pt edo Pd bezalako ko-katalizatzaileak ordezkatzeko etorkizun handia dituztenak, nanopartikula baten inguruan egongo dira kokatuak, eta bi eginkizun dituzte, nanopartikularen estaldura bezala jokatzeko eta ko-katalizatzaile lana egitea.

Nanopartikulak disoluzio ezberdinetan tamaina mantentzeko, koloide moduan, estaldu egin behar dira bestela ez dira egonkorak. Beraz polimeroa bere gainazalean lotua geratu behar da konjokatuz. Gainera egonkortasun kimikoa eman behar dio partikulari. Era berean erreakzionarazi nahi ditugun molekulak adsorbatzeko gaitasuna izan behar du. Azkenik propietate elektroniko egokiak edukiko ditu eroalea izan dadin eta plasmoiak askaturiko elektroia eroan dezan molekulara.

Unibertsitateko beste ikerkuntza talde batek Poli (3-tienil)etoxibutansulfonato (PTEBS ingelerazko Poli(3Thienyl)EthoxyButaneSulfonate) izeneko polimeroa, urre nanopartikulekin konjokatzen dela behatu dute esperimentalki. Sufre talde funtzionalei esker, urrearekin lotura kobalentea egin ditzake egonkortasun kimikoa emanaz. [11]

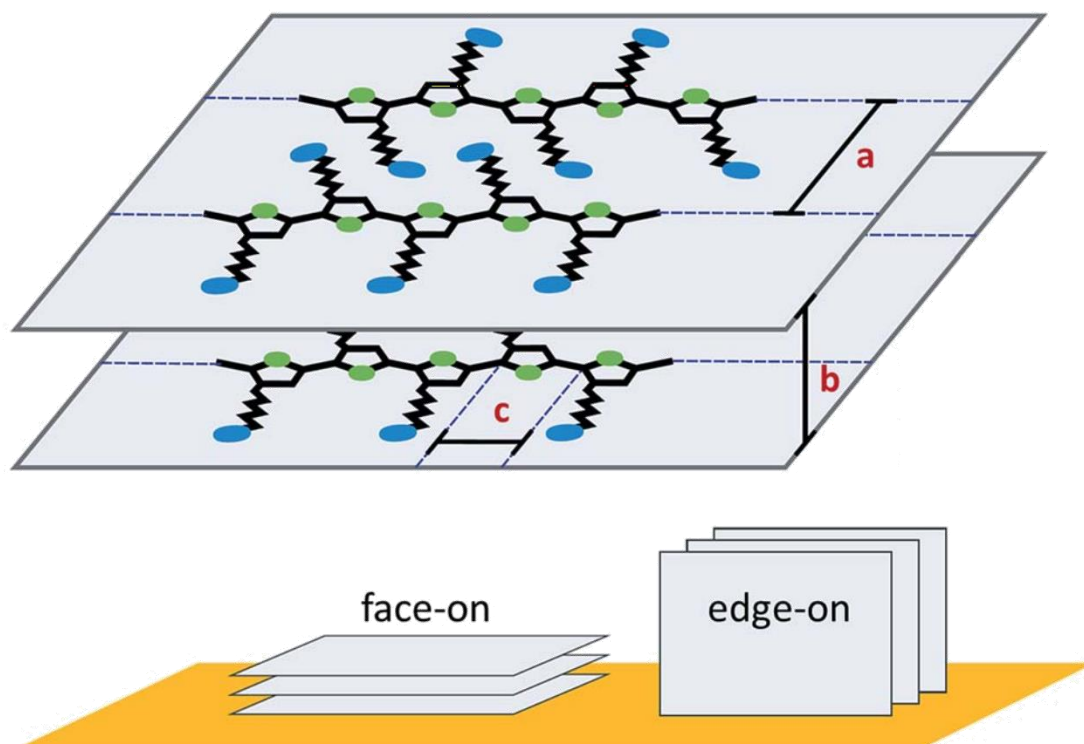


Irudia 3: PTEBS polimeroaren monomeroa.

Irudian ikusten da polimeroaren errepikapen unitatea. Unitate honek tiofeno ziklo bat du etoxi kate bat duena, eta katearen amaieran sulfonatu bat negatiboki kargatua eta sodio bat kontra katioi moduan uretan disolbagarria egiten duena. Bere formula kimikoa $C_{10}H_{13}O_4NaS_2$ da. Errepikapen unitateak tiofenotik elkartzen dira eta 40-70 kDa-ko pisu molekular batz bestekoa izaten du. Ziklo aromatikoan sufrea dagoenez honek π orbitalak urrearen banda eroalearekin elkartzen direla uste da, polimeroaren propietate elektrikoetan eraginez.

Esperimentalki PTEBS erabili arren, Urre-PTEBS elkarrekintza zein PTEBS polimeroaren egiturak ezezagunak dira.

PTEBS konjugaturiko polimeroa urre gainazalarekiko paralelo edo perpendikular egon daiteke. (Irudia 4) Lotzeko moduak, polimeroaren propietate elektrikoak zein egituran eragin dezake.



Irudia 4: Polimeroaren egitura eta urrearekiko kontaktua nola izan daitezkeen auresandako irudi eskematikoak. *face-on* polimeroa paralelo egongo zen urre gainazalarekiko eta *edge-on* elkarzuta. [11]

Perpendikular badago etoxibutansulfonato katearen eragozpen esterikoagatik tiofeno zikloa urre gainazalarekiko urrutiago geratuko zen hauen orbitalen elektroik bategiteratzea okertuz. Horregatik paraleloa izango da bi espezieen arteko konduktibitatearentzat onuragarriena.

1.4. Eredu teorikoen garrantzia

Ikerketa esperimentaletan, oso garrantzitsua da esperimentuaren diseinu ahalik eta egokiena pentsatzea, emaitza hoberenak lortu ahal izateko, baita erabilitako produktuak eta denboraren kostuak murrizteko. Horrenbestez ikerketa teoriko eta konputazionalaren garrantzia sendotzen da. Hauei esker gure sistemaren erreproduzio teoriko bat sor dezakegu, sistema bera hobeto ulertzen lagunduko diguna, eta baita aurrerategi sistemaren jarrera esperimentuan. Modu merke batean laborategian egingo diren zein egin ezin diren esperimentuak diseinatu daitezke, eta ikusi sistemaren portaera kimikoa.

Hala ere, eredu egokiak, hau da, errealitatearen ahalik eta antzerakoenak diseinatzea, erronka bat da. Egindako sistema edo kalkuluak handiegiak ala zehatzegiak badira emaitzak lortzeko denbora asko beharko dute ordenagailuek eta denbora dirua denez, garestiak izango dira. Beraz hurbilketak egin behar dira. Batzuetan ezinezkoak ere izan daitezke kalkulatzeko denbora luzeegiak direla eta. Hurbilketak egiteko askatasun gradua oso handia da. Prezio-kalkulu kalitate erlazio hobereana bilatzea da helburua. Horretarako hardware eta software egokienak erabili behar dira.

Gure kasuan polimeroa definitu behar da, edukiko duen egitura, egongo den ingurunea, ze modutan hurbilduko zaion nanopartikulari, nanopartikularen tamaina. Guzti honek zaildu egiten du hurbilketa zehatz bat egitea. Hala ere lortutako datuek sistemari buruz informazio nahiko emango digute esperimentuaren diseinu zehatzago bat egiteko.

1.5. Lan honen helburua

Esperimentalki fotosintesi artifiziala lortu duten arren ez da nahi duten bezain eraginkorra. Hau dela eta **nire helburua sistema hobeki ulertzea izango da, etorkizun batera eraginkortasuna handitu ahal izateko.**

Lehendabizi 1 Irudian dauden zati zein prozesu bakoitza bakarka ondo ulertu behar da ondoren beraien arteko interakzioak ondo ulertzeko.

Polimeroari dagokionez, esperimenteratzaileek ze polimero duten jakin arren, ez dakite polimero hau espazioan nola antolatzen den, ezta nola elkartzen den urrearekin. Beraz **lehenengo eginkizuna polimeroaren egitura kristalino egonkorrenak bilatzea izango da.** Behin informazio hau bilduta, egonkorrenak diren egitura horietatik **propietate elektronikoak ikertuko** ditugu.

Polimeroak normalean ez dituztela sare kristalino perfektuak osatzen, baizik eta egitura desordenatuak. Baina egitura desordenatuak konputazionalki modelatu ahal izateko, modelo oso haundiak behar dira, atomo askoz osatuta. Hau egiteko modu bakarra modelo eta kalkulu teorikoen zehaztasuna mugatzea da. Propietate elektronikoak, hala nola konduktibitatea, zehaztasunek kalkulatu ahal izateko, prezisio haundiagoa behar dugu, DFT-ren maila. Beraz, tamaina eta zehaztasunaren arteko konpromisoa bilatu behar da. Gure kasuan, kalkulu periodikoen bidez (metodoetan azalduko den bezala), atomo gutxirekin polimero kristalino bat ikertu dezakegu zehaztasun haundiz.

Prozesu Kimiko zein material hauen simulazioa forma teorikoan egitea ez da prozesu erreza. Lan honetan zenbait ikerkuntza aurreratuz baliatuko gara, adibidez; nanopartikula metalikoen propietateak zein material

plasmonikoen ikerketak, [18, 19, 20] katalizatzaile heterogeneoen ikerketak, [21, 22] material polimerikoen simulazioak [23, 24, 25, 26] baita polimeroen elektro transferentzia prozesua [27].

Hurrengo atalean mekanika kuantikoaren nondik norakoak azaltzen dira, kalkuluak ulertzeko ezinbestekoa dena. Ondoren, lan honetan jarraitutako prozedura deskribatzen da. Lehenik, lehen azaldutako egiturak optimizatzen dira. Bi pausutan burutzea erabaki da konputazio denbora eta karga murrizteko. Behin egitura egonkorrenak edukita, Bader-en kargak eta Projected Density Of States (PDOS) kalkulatu dira

Etorkizun batean polimero egonkorrenak urrearekin eduki ditzaken interakzioak ikertzea bide interesgarria izan daiteke eta polimero honek elektroiak transferitzeko duen gaitasuna, zein norabideetan eta abar.

2- Metodologia

Atal honetan lanean erabilitako metodologia eta hau ulertzeko beharrezkoa den oinarri teorikoak azalduko dira. Baita hauek erabiltzearen zergatia zein erabili ahal izateko egin den hurbilketa. Ondorioz kimika kuantikoaren hasiera gainbegiratuko da.

2.1-Oinarri teorikoak

Aurreko mendean, fisikariak, fisika klasikoaz zailtasunak zituzten mundu mikroskopikoa deskribatzeko, horregatik izugarritzko iraultza izan ziren teoria berriak garatzen hasi ziren. Fisika klasikoaren arabera gorputz beltzen espektroaren intentsitatea modu mugagabean handituko litzateke frekuentzia handitu ahala. Beraz fisika berri baten garapena suertatu zen. Max Planck-ek demostratu zuen 1900-ean [28] gorputz beltzeko atomoak $h\nu$ energia diskretu bat trukatzeko dutela, non h Planck-en konstantea den eta ν erradiazio elektromagnetikoaren frekuentzia.

Urte gutxi batzuk geroago Planck-en hipotesia erabiliz Albert Einstein-ek eta Mileva Maric-ek efektu fotoelektrikoa azaldu zuten.[29] Argia kuantizatua zegoela, argi kuantu bakoitzak $h\nu$ energia kantitatea zeramaalarik. Honela hasi ziren fisika kuantikoaren oinarria eraikitzen.

Ondoren Ernest Rutherford-ek 1911-n [30] modelo atomiko berri bat garatu zuen aurreko esperimendu batzuetan oinarriturik. Atomoa, nukleo positibo bat zen inguruan negatiboki kargatutako elektroiak orbitatzen zutena. Modelo hau fisika klasikoaren aurka zioan, elektroiak etengabe orbitatzen erradiazioa askatu nukleoaren aurka kolisionatzen amaitu beharko lukete eta. Honek fisikaren alorra kimika eta materialetara eraman zuen. Atomo modelo berri honi soluzioa Niels Bohr-ek eman zion 1913-an modelo berri

bat proposatuz. [31, 32 33] Modelo honetan atomo ximpleena elektroia bat nukleo baten inguruan mugitzen da orbita estazionarioetan. Elektroia orbita batetik beste batera mugitu ahal izateko energia kantitate zehatz bat xurgatu ala emititu behar du, bi egoeren arteko energia diferentziari dagokiona hain zuzen ere; hau da, $h\nu$. Honek kimika kuantikoari sorrera eman zion, eskala molekularrean material ezberdinen funtsezko portaera deskribatzen zituena.

1923-an Louis de Broglie-k materiaren uhin-partikula portaera proposatu zuen. [34] Ondoren mekanika kuantikoaren formulazioa garatu zen. 1926-an Erwin Schrödinger-ek uhin mekanika proposatu zuen; [35, 36] honetan partikula bakoitzari uhin bat asoziatzen zitzaion eta honen mugimendua deskribatzen duen ekuazioa eraiki. Urte berean Max Born-ek uhin funtzioari interpretazio estatistiko bat eman zion. [37] Azkenik Paul Dirac eta John von Neumann-ek mekanika kuantikoaren formulazio matematikoa garatu zuten. [38]

2.1.1- Schrödinger-en ekuazioa

Schrödingerren ekuazioa, sistema fisiko baten egoera kuantikoa deskribatzen duen uhin funtzioaren eboluzioa deskribatzen duen uhin-ekuazioa da. Schrödinger ekuazioaren soluzioei uhin funtzio deitzen zaie; hauek, sistema bati buruz ezagutu daitekeen informazio guztia dute.

Denborarekiko dependentea den Schrödingerren ekuazioa honako hau da:

$$\hat{H}\Psi(r,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(r,t)}{\partial t} \quad (1)$$

Non i unitate irudikaria, Planck-en konstante erreduzitua, (r,t) uhin funtzioa eta operadore hamiltondarra diren.

Hamiltondarrak energia totala karakterizatzen duela kontuan hartuz, energia zinetiko eta potentzial gaiak dituela esan dezakegu, mekanika klasikoan gertatzen den moduan. Hemengo kasuan ordea, behagarriak operadoreez ordezkatzeko dira.

Egoera geldikorren kasuan hurrengo ekuazio hau ebatzi behar da, denborarekiko independenteak baitira:

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2)$$

Honetan, soluzioei egoera geldikorrak deritzogu. Ekuazioa ondo hautematen badugu, autobalore ekuazio bat dela ikusi dezakegu. Honek, hamiltondarrak uhin funtzioan operatzean emaitza honekiko proportzionala dela esan nahi du, proportzionaltasun konstanteak energiaren autobaloreak izanik.

Hemengo ekuazioa hau kimikan garrantzi handia du, molekulek inongo perturbaziorik jasan ezean, bere baitan jarraituko dutelako. Molekulen propietate nagusiak deribatu ditzakegu ekuazio honetatik. Orokorrean materia interakzionatzen ari diren atomoen multzo gisa irudikatu dezakegu kanpoko indar batenpean egon daitekeena. Gas fasean edo egoera kondentsatuan badago eskema hau benetan baliagarria da. Hau dela eta, indar elektrostatikoen bidez elkarrekintzan dauden nukleo atomiko eta elektroien multzo batez deskribatu daiteke, modu honetan Hamiltondar molekularra defini dezakegu.

$$\begin{aligned} \hat{H} = T_N(R) + T_e(r) + V_{NN}(R) + V_{ee}(r) + V_{eN}(r, R) = \\ -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha > \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} + \sum_{i > j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|} \end{aligned} \quad (3)$$

Non T_N eta T_e nukleo eta elektroien energia zinetikoaren operadoreak diren, eta V_{NN} , V_{ee} eta V_{eN} nukleo, elektroie eta elektroie eta nukleoaren arteko energia potentzialaren operadoreak diren. $R = \{R_\alpha, \alpha = 1, \dots, N\}$ N koordenatu nuklearren multzo bat da, eta $r = \{r_i, i = 1, \dots, n\}$ n koordenatu elektronikoen multzo bat da. Z_α eta M_α nukleoaren karga eta masa dira.

Beraz, orain zati anitzeko problema baten aurrean gaude. Problema hauek, molekula sinpleena izanda ere, ebazteko ia ezinezkoak dira. Askotan ez dute soluzio itxi bat izaten. Honegatik hurbilketak beharrezkoak izaten dira. Molekulak aztertzerakoan gehien erabiltzen den hurbilketa Born-Oppenheimer-ena izaten da [39] hurrengo atalean azalduko dena.

2.1.2- Born-Oppenheimer-en hurbilketa

Born-Oppenheimer hurbilketa Schrödingerren ekuazioaren ebazketa sinplifikatzeko erabiltzen da. Laburbilduz: ekuazioa bitan banatzen da: zati elektronikoa eta zati nuklearra. Zati bakoitzak bere esanahi fisikoa du, eta modu grafiko batean irudikatzen dira.

Nukleoek elektroiek baino masa askoz handiagoa dute, nukleoaren mugimenduari asoziatutako denbora eskala elektroirena baino askoz mantsoagoa da; hortaz, elektroiek nukleoak baino azkarrago higitzen dira. Hau kontuan edukiz, bien mugimendua elkarrekiko independentea dela esan dezakegu, eta uhin funtzio totala elektronikoa eta nuklearraren arteko produktuaz hurbildu daitekeela.

$$\Psi(r, R) \approx \Psi_e(r; R) \Psi_N(R) \quad (4)$$

Masa ezberdintasun honen esker ondorioztatu dugunagatik, Schrödingerren ekuazio totala bitan banatu dezakegu hasieran esan dugun bezala, ekuazio elektronikoa eta ekuazio nuklearra izanik. Alde batetik,

lehenengo ekuazio elektronikoa ebazten da nukleoeek posizio finko bat izan dezaten:

$$\hat{H}_e \Psi_e(r; R) = U(R) \Psi_e(r; R) \quad (5)$$

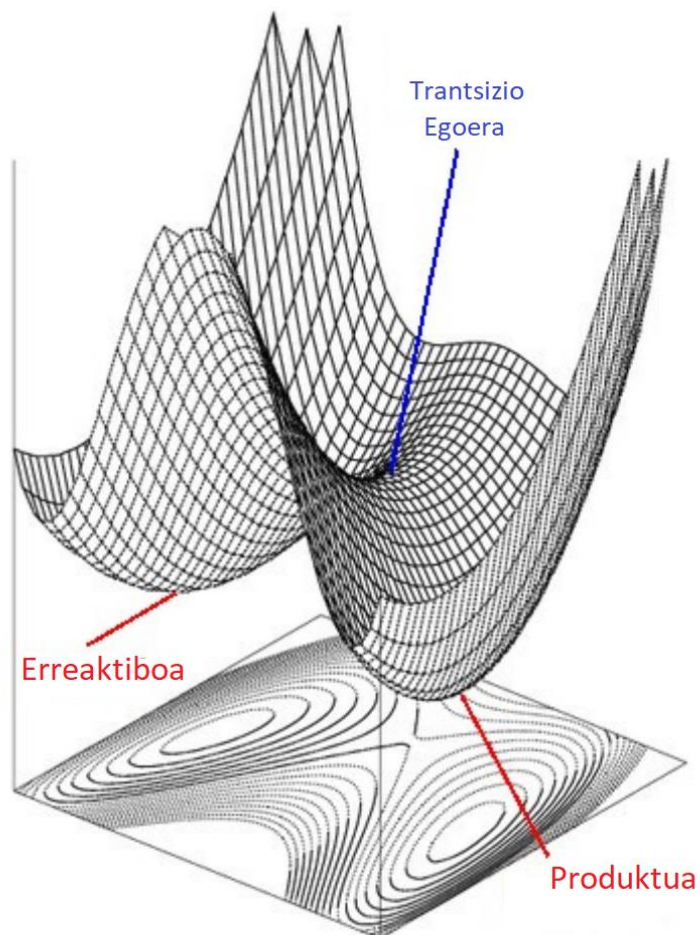
$$\hat{H}_e = T_e(r) + V_{NN}(R) + V_{ee}(r) + V_{eN}(r, R) \quad (6)$$

Hemen nukleoen $3N$ posizioak parametro gisa sartzen dira; nukleoen posizio ezberdinetarako ebazten dugu ekuazio hau. Horrela, $U(\mathbf{R})$ funtzioa lortzen dugu, energia potentzialaren gainazala bezala ezagutzen dena. Honi esker informazio gehiago lortuko dugu molekulen egonkortasuna eta erreakzio mekanismoen inguruan. Hau bukatzean, $U(R)$ ekuazio nuklearrean sartu behar dugu potentzial gisa honen ebazpenari ekin ahal izateko.

$$[T_N(R) + U(R)] \Psi_N(R) = E_{tot} \Psi_N(R) \quad (7)$$

Uhin funtzio nuklearrak nukleoen dinamika deskribatzen du: molekulen translazio, errotazio eta bibrazio mugimenduak zehazki. Hau kontuan edukita ulertu dezakegu Born-Oppenheimer-en hurbilketaren garrantzia, problema gehienek abiapuntua izango baita.

Energia potentzial gainazalaren kontzeptua sakonduko dugu orain. Energia potentzial gainazalak, geometria bakoitzari energia jakin bat dagokion ideia islatzen du. Nukleoen posizioak aldatzean, energia modu jarrai batean aldatzen da; honengatik hitz egin daiteke gainazal batetaz. Ereku elektriko eta magnetikoen ausentziaren aurrean, molekularen energia inbariantea da translazio eta errotazioarekiko. Honengatik, energiak molekularen barne koordenatuetan dependatzen du bakarrik, ez koordenatu absolutu batzuetan. Koordenatu hauek lotura luzera, lotura angelua eta tortsioa izaten dira.



Irudia 5: Energia potentzial gainazalaren irudikapena

(5 irudia) ikusi daitezken minimoek espezie egonkorak irudikatzen dituzte: erreaktiboak, produktuak edo espezie berdineko isomero ezberdinak. Zeladura-puntuak berriz, trantsizio egoerak dira.

2.1.3. Muga baldintza periodikoak

Solido kristalinoek atomoak modu periodikoan antolatuak dituzte hiru dimentsioetan. Zelda unitatea errepikatuz kristala eraikitzeko gai den zatirik txikiena da. Beraz zelda unitateko atomoak aztertuz solido kristalinoa ezagutzen da.

Baldintza hauekin atomo gutxiko sistema bat infinituki handia balitz bezala tratatu daiteke. Honetarako zelda unitatea izango den simulazio kutsa bat definitzen da eta errepikatu egiten da 3 norabideetan. Zelda guztietan berdina gertatzen da; hau da, atomoen mugimendua zein hauen arteko interakzio berdinak gertatzen ari dira. Baina honetaz gain metodo honen abantaila ondoko zeldako partikulekin interakzioak ematen direla da. Honi esker solido kristalino bezala aztertu dezakegu.

Hau dela eta ezinbestekoa da zelda unitatearen parametroak egokiak izatea. Zeldaren bolumena handiegia jarri ezker, atomoak ondo zeldakoekin urrutiegi egongo dira eta sistema isolatu bat bagenu bezala izango da. Lan honetan polimero baten egitura kristalinoa aurkitzen saiatuko gara. Egonkortze kalkuluetan bertan zelda unitatearen forma aldatzen joango da egonkorrena bilatuz.

Schrödinger-en ekuazioa ebazteko kristal sareko ioiak eta elektroiak modu independentean kontsideratzen dira. Born-Oppenheimer-en hurbilketaren ildotik jarraituz, honela jokatuko da geometria erlaxatzeko: nukleoen posizioak aldatzen doaz eta energia eta indarrak kalkulatu dira nukleoen posizio finko bakoitzerako, minimora iritsi arte. Bestetik, ohikoa da elektroien mugimendua independentea kontsideratzea. Beraz, solido kristalinoetan elektroiak ioiek sortutako potentzial periodiko baten pean higitzen dira.

Hamiltondarrean ordezkaturiko den potentzialak honako baldintza hau bete behar du periodikoa izateko.

$$V(r) = V(r + R) \quad (8)$$

non R sare bektorea den. Hau da, sistema egoera berean aurkituko da R bektoreaz desplazazten bada.

Solido kristalinoen azterketak egiterakoan Bloch-en teorema. [40] Modu honetan enuntziatzen da:

Teorema 1 (Bloch-en teorema). *Potentzial periodiko batean dagoen elektro bakarreko Hamiltondarraren autofuntzioak uhin plano baten eta funtzio periodiko baten arteko produktua izatea aukeratu daiteke.*

$$\Psi_{nk}(r) = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) \quad (9)$$

non

$$u_{nk}(r) = u_{nk}(r + R) \quad (10)$$

den.

Hau da infinitu elektroiko sistema bat definitzerakoan, nahikoa da zelda unitatean daudenak kontsideratzearekin. Ondokoek egoera berdina deskribatuko baitute. Muga baldintza hauek potentzialarekiko independenteak izango dira. Hurbilketa hauei esker kalkulu konputazionala asko arintzen da, izan ere zelda barruko atomo kopuruaz soilik arduratu behar gara.

2.2 Metodologia espezifikoa

Lan honetan azaldutako lehen printzipiozko kalkuluak dentsitate funtzionalaren teoriaren esparruan Perdew–Burke–Ernzerhof funtzionalaz (PBE) baliatuz burutu dira [41], Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) software paketea erabiliz [42, 43, 44, 45]. Programak iteratiboki ebazten ditu Kohn-Sham ekuazioak muga baldintza periodikoak eta uhin planoen base bat erabiliz. Base mota honek hainbat abantaila ditu; adibidez, espazio errealetik momentu espaziora pasatzeko erraztasuna. Core-ko elektroiak nahiko inerteak dira eta gainera karga konputazional bat suposatzen dute. Beraz, zentzuzkoa dirudi balentzia elektroietatik banatzea. PAW (Projector Augmented Wave) pseudopotentzialak erabili dira horretarako [46, 47].

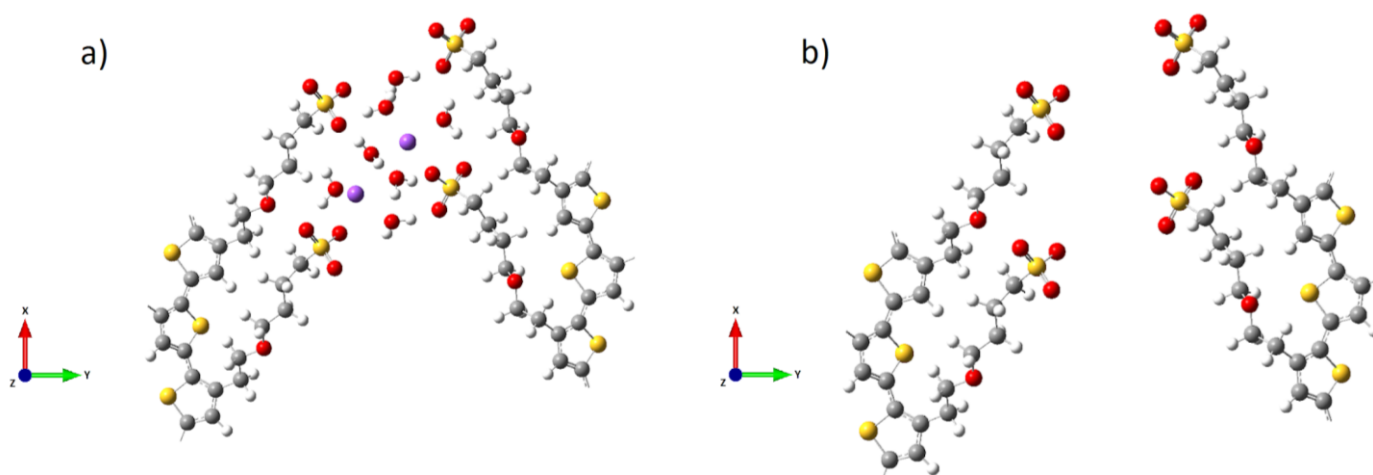
Bader-en eredua, edo Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM), molekula barneko lotura eta atomoak definitzeko era berri bat erabiltzen du. [48] Dentsitate elektronikoan soilik oinarritzen dena. Zero fluxuko gainazalak erabiltzen dira atomoak banatzeko, non dentsitate elektronikoaren deribatua anulatu egiten da gainazaleriko norabide normalean. Dentsitate elektronikoak minimo bat aurkezten duenez zona interatomikoetan, modu intuitibo bat ematen du honela banatzea molekula. Bader-en analisia burutu da kargak karakterizatzeke. $3 \times 9 \times 21$ k puntuko sarea erabili da.

Beharrezkoa da ere molekularen PDOS-ak ezagutzea a orbital ezberdinen artean ematen den elektroien trukaketa eta orbitalen energiari buruzko informazioa ematen baitigu. Beraz, PDOS-ak kalkulatu dira. $5 \times 15 \times 35$ k puntuko sarea erabili da.

3. Emaitzak

Ondorengo atalean egindako kalkuluaren emaitzak eta hauen interpretazioak azalduko dira. Esan bezala, sistemaren konplexutasuna dela eta, sistema hainbat zatitan banatu behar da. Aipatu bezala PTEBS polimeroari buruzko informazio gutxi dugu, beraz honen egitura determinatzen saiatuko gara, ondoren beste propietate batzuk, adibidez elektronikoak, kalkulatzeko. Izan ere, edozein sistema kimikoaren propietate elektronikoak kalkulatu ahal izateko, sistemaren egitura estrukturala zehaztu behar da.

PTEBS-ren monomeroak berez sodio atomo bat du sulfonatoari lotuta. Beraien arteko lotura ionikoa da, non sodioak karga positiboa eta sulfonatoak karga negatiboa duen. Lotura ioniko hau egonkortzeko honen inguruan lotura bakoitzeko hiru ur molekula jarri ditugu. Irudi askotan sodioa zein ur molekulak ez dira agertuko ulergarriagoa izan dadin.



Irudia 6: Polimeroaren goitiko bista, a) ur molekula eta sodio atomoak dituelarik b) hauek eduki gabe.

3.1.- Polimeroaren egitura

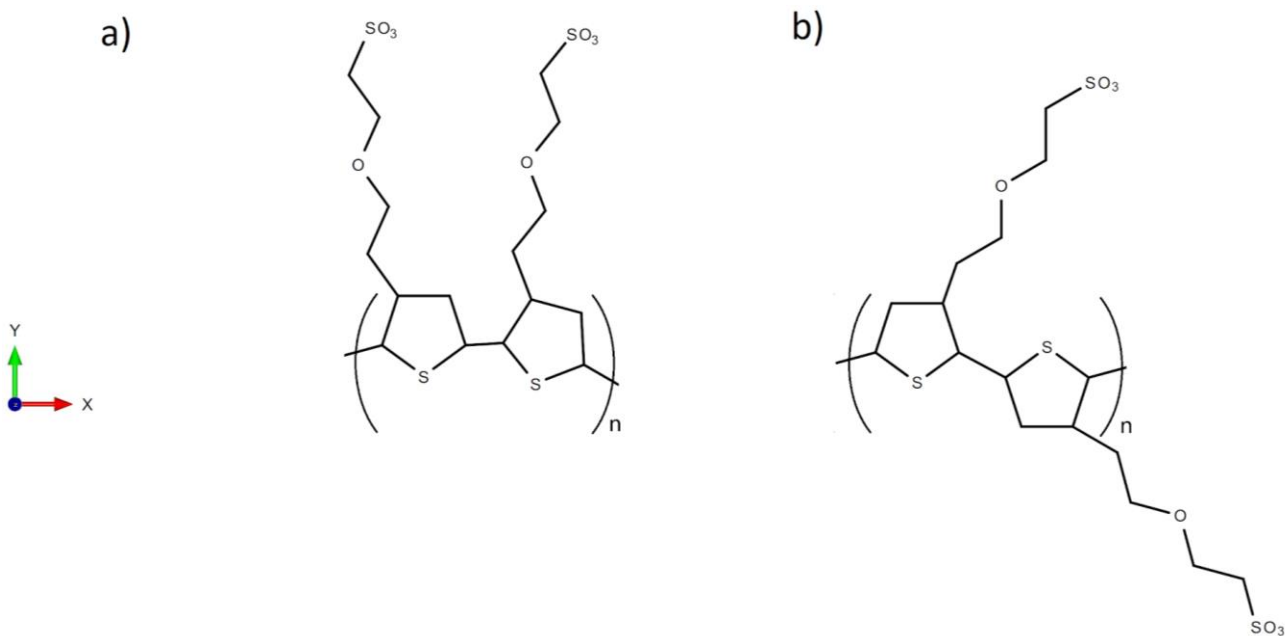
Polimeroen egitura geometriko egonkorrenak determinatzeko, egitura desberdinak eraiki ditugu monomerotik abiatuz ondoren azalduko dugun bezala.

PTEBS polimeroaren errepikapen unitateak ezagututa, hauek, lehenik kate bat osatuz jarri ditugu norabide batean, \mathbf{x} norabidea deituko duguna (\mathbf{x} **ardatza** 7 irudian). Modu honetan \mathbf{x} norabidean periodikoa (eta "infinitu") den katea osatu dugu. Ondoren, \mathbf{x} norabidean periodikoa den egituratik abiatuz, \mathbf{y} eta \mathbf{z} norabidetan periodikoak diren egiturak eraiki ditugu, posibilitate eta konbinazio guztiak kontuan hartuz. Modu honetan polimero honen kristal egitura posibleak aztertu ditugu. Amaitzeko geometria hauek guztiak optimizatu egin dira energia baxuena zeinek duen ikusteko.

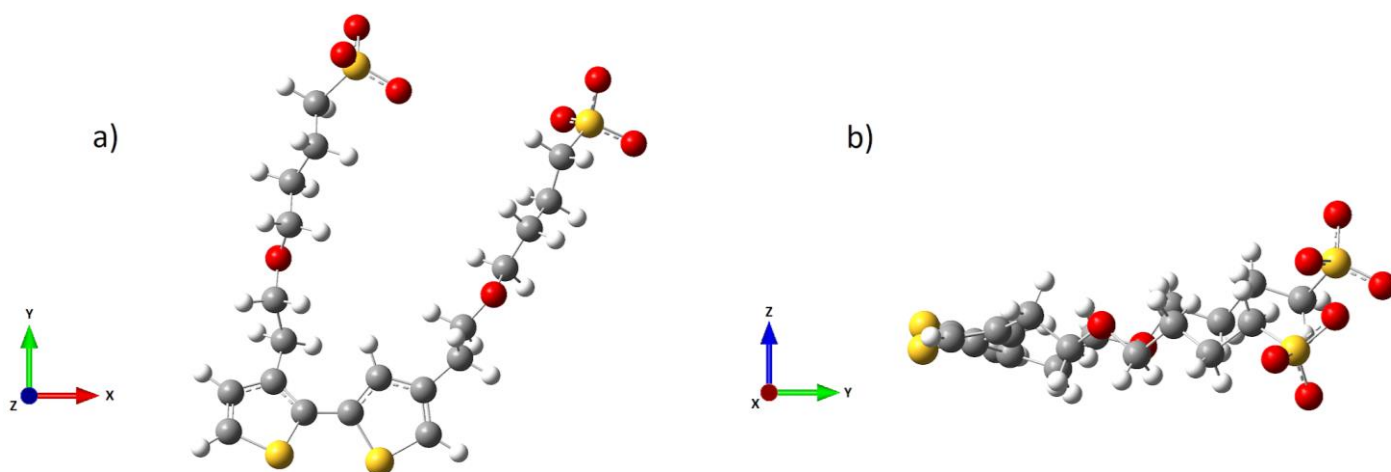
3.1.1 Polimeroaren eraikuntza: katea

Hasteko, \mathbf{x} norabideari begiratu diogu. Printzipioz polimeroaren forma dela eta bi kate egitura nagusi daudela pentsatu daiteke: CIS eta TRANS.

Polimeroak ondoz ondoko kateek duten orientazio erlatiboan bereizten direlarik; CIS-ean (7. irudia, ezkerrekoa) bi kateak alde berdinerara daude orientatuak, TRANS-ean (7. irudia, eskubikoa) kateak alde ezberdinetara daude orientatuak



irudia 7: Polimeroaren dimeroak a) CIS egitura b) TRANS egitura



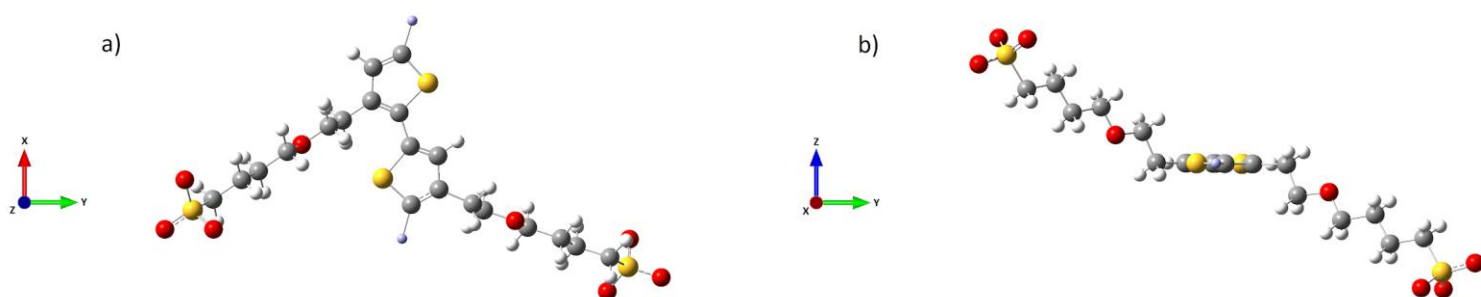
irudia 8: CIS dimeroaren ikuspuntu ezberdinak a) goitik eta b) albotik

Optimizazioak soilik TRANS egiturenak egin ditugu CIS egitura alde batera utziz, bi arrazoi nagusigatik.

Alde batetik optimizazioak egiten hasi aurretik gas egoeran egindako aurre kalkulu batzuetan ikusi dugu TRANS egiturak egonkorragoak

direla. Beste arrazoia, tekniko da eta geometriarekin erlazionatuta dago: Gas faseko kalkuluetatik lortutako CIS egitura egonkorrena hasierako zelda unitate bezala erabiltzen saiatu gara polimeroa eraikitzeko. Bi monomeroz dago osatuta, non tiofeno bat goraka eta bestea beheraka inklinatuta daudelarik z norabidean (ikusi Fig. 8, eskuin). Honetaz gain, etoxibutanosulfonato (EBS) kateak alboetara hedatzen dira **x** norabidean, beraz egitura kristalino bat irudikatzerakoan kateak gainezarri egiten dira eta ondorioz ezin da sistema periodiko bat osatu. Beste alde batetik, CIS egitura optimizatu gabea eta guztiz planarra erabiliz kristal bat eraikitzerakoan polimeroa **x** norabidean zuzen hedatu beharrean y norabidean kurba antzeko bat hartzeko joera du. Baldintza hauek, lan honetan erabiltzen den metodologiarekin, hau da, muga baldintza periodikoekin, polimeroa eraikitzea ezinezkoa egiten dute. Ondorioz, esan bezala TRANS egituratik egitura polimerikoak eraiki eta aztertu ditugu.

Gas fasean egindako aurrekalkuluetatik lortutako TRANS dimeroaren egituratik abiatuko gara, 9.irudian erakusten den moduan.



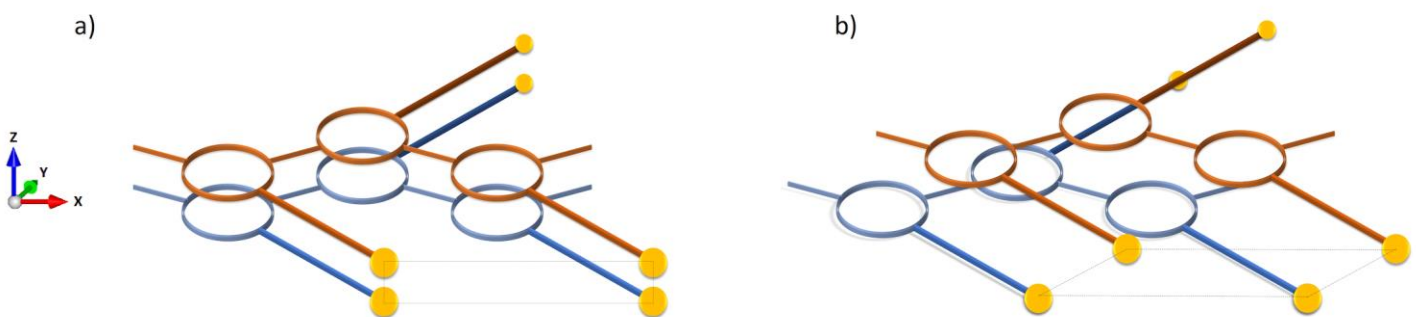
irudia 9: TRANS dimeroaren ikuspuntu ezberdinak a) goitik eta b) albotik

Dimeroa zelda unitatea izango da eta zelda unitate hau espazioan errepikatuz hiru dimentsioetan polimeroa eraikiko dugu.

Bi monimeroen loturaren distantzia eta atomoen angeluaz baliatuz, x norabidean katea nola luzatuko den ebatzi da. Kateetako adar bat z norabidean goraka eta bestea beheeraka geratzen direlarik eta tiofenoak plano berean.

3.1.2. Polimeroaren eraikuntza: kateen arteko egitura

Behin katea definitua beste bi norabideetan errepikatu behar da. z norabidean, bertikala deituko duguna, bi modu ezberdin hartuko ditugu kontuan.



Irudia 10: z norabidean definitutako bi egitura ezberdinen eskema a) $1z$
b) $2z$

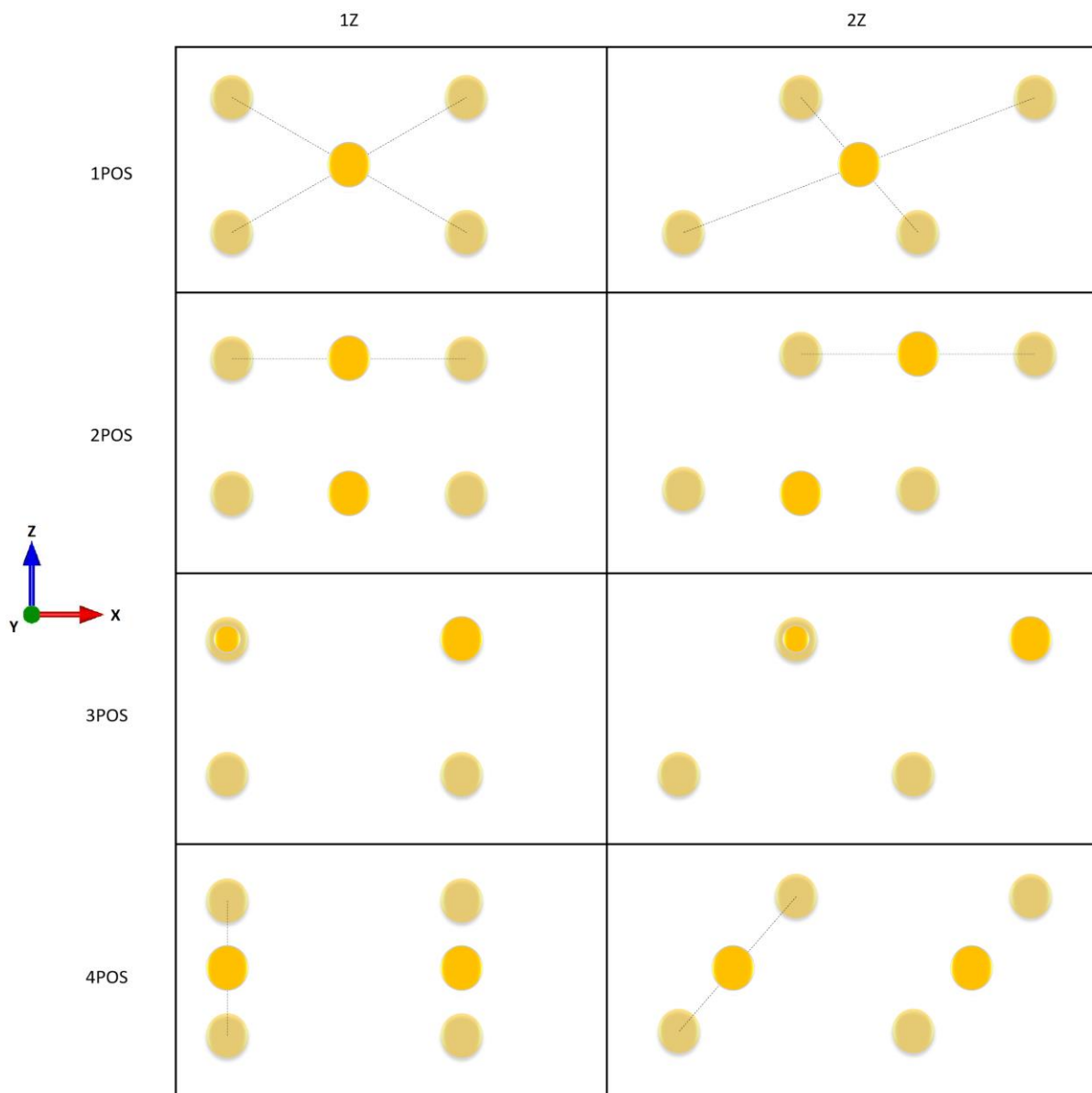
$1z$ deiturikoa bi kateak bata besteari gainean daude. $2z$ -n, ordea, goiko katea x norabidean desplazatua izango da, honela goiko eta beheko zikloaren adarrak kontrako y norabidean daudelarik. Bi egituretan polimeroaren tiofeno zikloek beraien artean interakzionatzako aukera mantentzen dute.

Ondoren y norabidean, alboetara deituko duguna. Monomeroen EBS adarraren amaierak beraien artean nola elkar eragingo duten determinatuko dugu norabide honetako periodizitatearekin. Honetarako, geometria egonkorrena lortzeko lau posizio ezberdin eduki dira kontuan, 11. irudian erakusten den moduan.

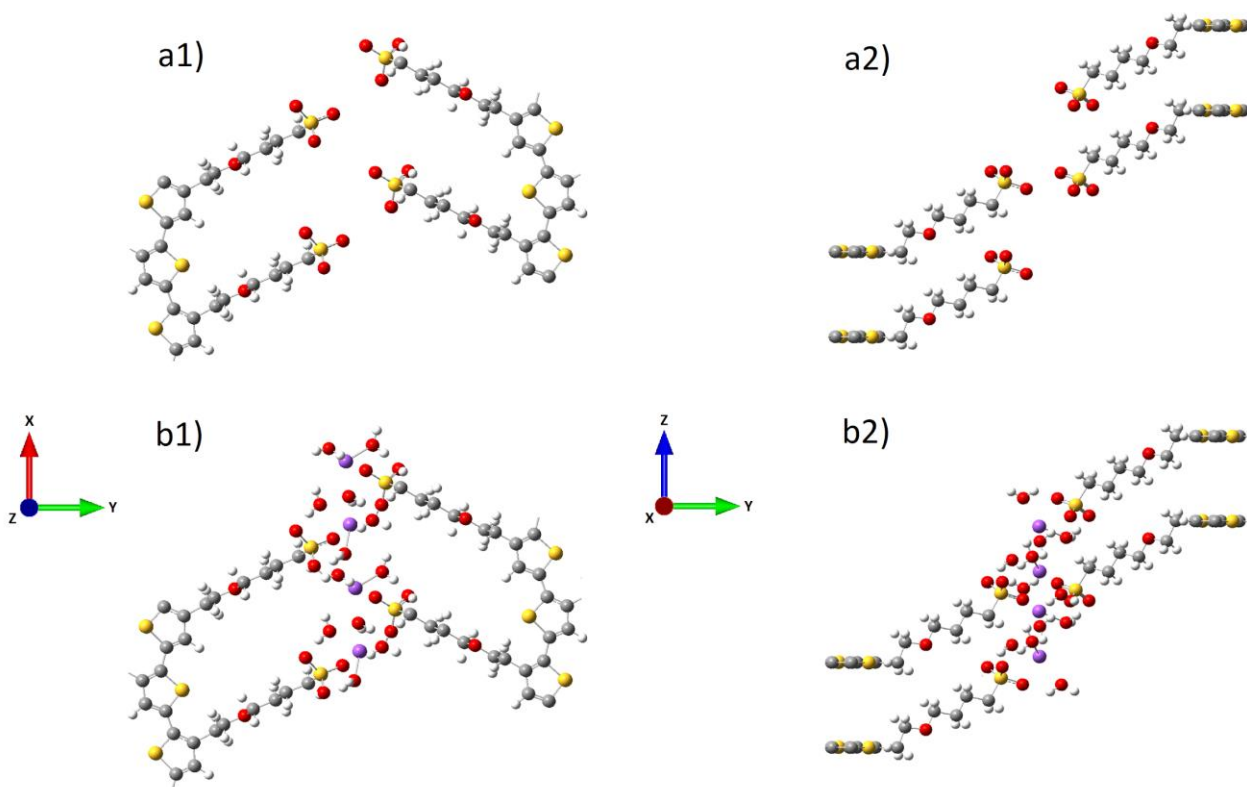
Hasierako posizioak definitzeko orduan, EBS adarraren amaierako sulfonatoaren sufrea eduki da kontuan. Bi kate ezberdinen adarretako sufreen arteko posizioa hain zuzen ere. 11. irudian agertzen den kolore hori biziko zirkulua kate bateko sufrea da eta kolore hori grisagoa dutenak y norabidean atzerago dauden kateen sufreak dira.

Hobeto ulertzeko 12. irudian agertzen da, kateak y norabidean interakzionatzen duten modua eredu errealistagoekin.

Laburtuz, 8 egitura total lortu ditugu lau **1z** motakoak eta beste lau **2z** motakoak. Hauen zelda barruko atomoen posizioaren optimizazioa zein zelda unitate beraren bektoreen optimizazioa egin dugu.



Irudia 11: y norabidean definituriko posizio ezberdinen eskema, adarreko sulfonatoaren sufrearen posizioarekin erlazionaturik. Posizio bakoitzak **1z** zein **2z** egitura motan bere forma du. **1pos)** lehenengo posizioa sufrea atzeko 4 sufreen erdian **2pos)** bigarren posizioa, sufrea kate berdineko bi sufreen erdian **3pos)** 3. posizioa sufrea atzeko sufrearen gainean edo aurrean **4pos)** 4. posizioa sufrea atzeko goiko eta azpiko kate ezberdinen sufreen erdian.



Irudia 12: *2pos*-en GausView-eko irudi bat, a) irudiak ur molekula eta sodio atomoak gabe b) irudiak atomo eta molekula hauekin. 1) goiko bista 2) alboko bista.

3.2 Polimeroaren geomtriaren optimizazioa

1z-ko **pos4** izan da energia baxuena duen egitura, **1z**-ko beste hiru egituren energiak nahiko gertu izanik. **2z**-n ordea argi ikusi da energetikoki ezegonkorragoak direla, **2z pos2** izan ezik. Beraz egonkorak diren bost egiturak hauek hartu eta kalkulu zehatzagoak egin ditugu beraiekin, energia eta egituraren korrelazioak ikusteko. Optimizazio honetan K puntu gehiago eduki dira kontuan, kalkulu zehatzagoak burutzeko asmoarekin.

		$\Delta E(\text{eV})$
z1	Pos 1	0,82
	Pos 2	0,10
	Pos 3	1,01
	Pos 4	0,00
z2	Pos 1	7,61
	Pos 2	0,37
	Pos 3	3,11
	Pos 4	4,92

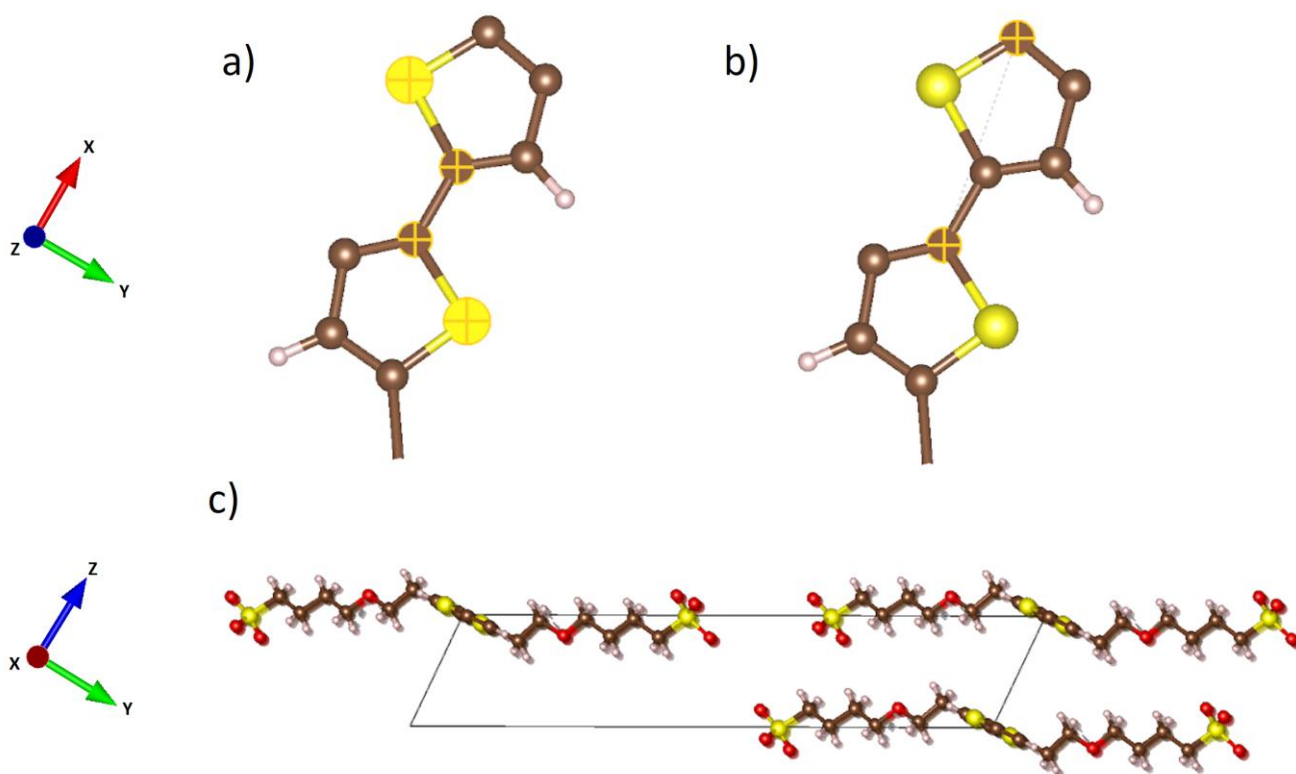
Taula 1: Egitura guztien energia erlatiboak egitura egonkorrenarekiko, E , energiak eV emanak.

3.3 Egitura optimizatuen azterketa

Zehaztasun handiko optimizazio geometrikoarekin lortutako egiturak aztertuko ditugu eta beraien artean konparatu. Honetarako hurrengo parametroak definitu ditugu (2. taulan aurkitu daitezkeenak) Lehenengo bi tiofenoen arteko angelu diedroa neurtuko da (13. irudia, a). Angelu diedroa dimero barruko diedroa eta 2. angelu diedroa bi dimeroren artekoa. Hasierako diedroa beti 180° -koa zelarik. Tiofenoaren luzera neurtuko da, (13. irudia b). Hasierakoa $4,06 \text{ \AA}$ delarik. Baita kateen arteko distantzia \mathbf{z} eta \mathbf{y} norabideetan neurtuko dira (13. irudia c). Hauek gelaxka unitatearen c bektorearekin neurtuko dira. Hasieran \mathbf{z} norabidean 6-7 eta \mathbf{y} norabidean 27-29 inguru ibiltzen delarik egituraren arabera.

		$\Delta E(\text{eV})$	1. angelu diedroa ($^\circ$)	2. angelu diedroa ($^\circ$)	Tiofenoaren luzera (\AA)	Kateen distantzia Z (\AA)	Kateen distantzia Y (\AA)
1z	1pos	0,09	170.7	172.4	3.86	4.31	25.2
	2pos	0,54	129.3	145.8	3.80	4.30	22.6
	3pos	0,58	145.3	155.7	3.84	4.50	21.1
	4pos	0	170.4	159.5	3.87	4.80	21.2
2z	2pos	0,33	170.6	153.8	3.87	4.68	22.3

Taula 2: Egituren energia erlatiboak egitura egonkorrenarekiko, E (eV), 1. eta 2. angelu diedroak (gradutan), tiofenoaren luzera, kateen arteko distantziak y eta z ardatzetan.



Irudia 13: Egitura ezberdinen ezaugarriak zehazteko erabili diren parametroak azaltzeko irudiak. a) dimeroaren diedroa markaturiko lau atomoen artean. b) markaturiko bi atomoen arteko distantzia monomeroaren luzerarentzat. c) z eta y norabideetan kateen arteko distantzia.

1z-ko **4pos** egitura egonkorrena izaten jarraitzen du **1z**-ko 1pos egitura energian oso hurbil geratzen zaiola, oraingoan gainontzeko egiturak gertuago daude ere.

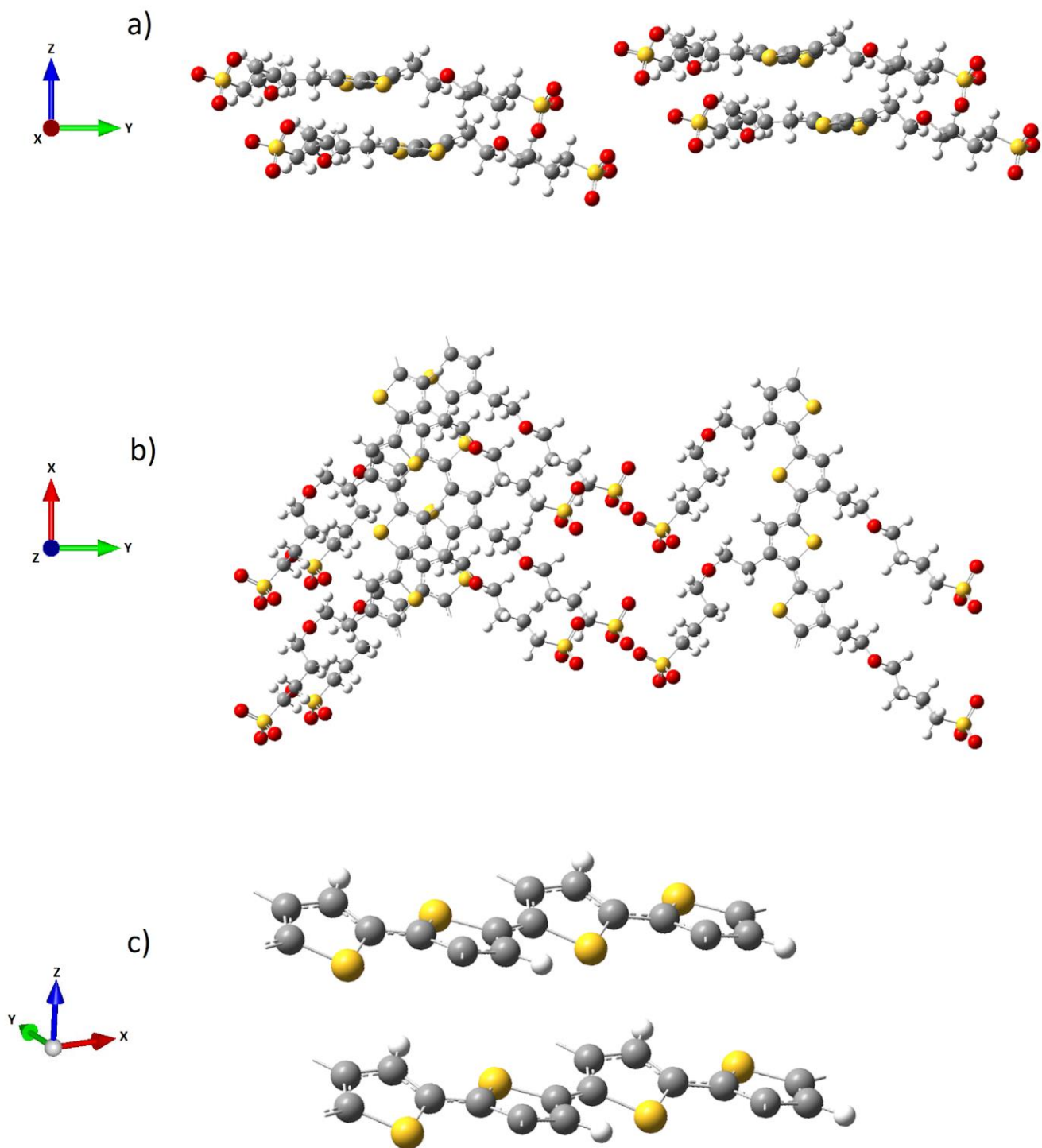
Ondorengo argazkiak **pos** bakoitzaren egitura optimizatuak dira. 2. taulako datuak erabiliko dira konparaketak egiteko, eta egiturak energia baxuenetik altuenerako ordenean aztertuko dira.

3.3.1. 1z 4pos egitura

4pos hau izan da energia baxuena lortu duena, beraz gure polimeroaren egitura egonkorrena da. 14 irudian a) ikuspuntuan aldaketa nabariena kate osoa azpikoarekiko y norabidean desplazatu egin dela da. Orain ez daude bata bestearen gainean, honegatik tiofenoak jada ez daude alineatuta. Honetaz gain, kateak **z** norabidean hurbildu egin dira. Adarraren amaierako sulfonatoaren posizioa hasierakoarekiko antzekoagoa mantendu da.

14 irduko b) ikuspuntuan ikusten da y norabideaz gain **x** norabidean ere katea azpikoarekiko pixka bat desplazatu dela tiofenoak alineaziotik gehiago aldentuz, baina **2z** posizio motara iritsi gabe. Gainera ikuspuntu horretako polimeroaren eskubiko EBS adarrak hasierako forma antzekoa duen arren, ezkerrekoak deformazio bat jaso du etoxidoaren inguruan.

Taula 2 begiratzuz 1. Diedroa ez da asko aldatu, 180°-tik gertu mantenduz, bestea txikitu egin da. Hala ere 14 irudiko c) ikuspuntuan ikusi daiteke tiofenoak ia plano berean egoten jarraitzen dutela.



Irudia 14: **1z 4pos** egituraren a) lau kateren alboko ikuspuntua b) goiko ikuspuntua, eskubian bi kate daude beraien arteko desplazamendua ikusteko eskubian bakarra c) tiofeno soilen ikuspuntua.

3.3.2. 1z 1pos egitura

Egitura hau energia aldetik **4pos** egiturari oso hurbil egoteaz gain, geometria oso antzekoa du.

15 irudian a) ikuspuntuan ikusten da katearen EBS adarraren amaierako sulfonatoa ezkerreko 4-en erdian egotetik altura berdinerara egotera pasa da, beharbada kateak z norabidean hurbiltzearen ondorio.

15 irudiko b) ikuspuntuan antzematen dugu kasu honetan katea azpikoarekiko y norabidean soilik mugitu dela, x norabidean ez da desplazatu.

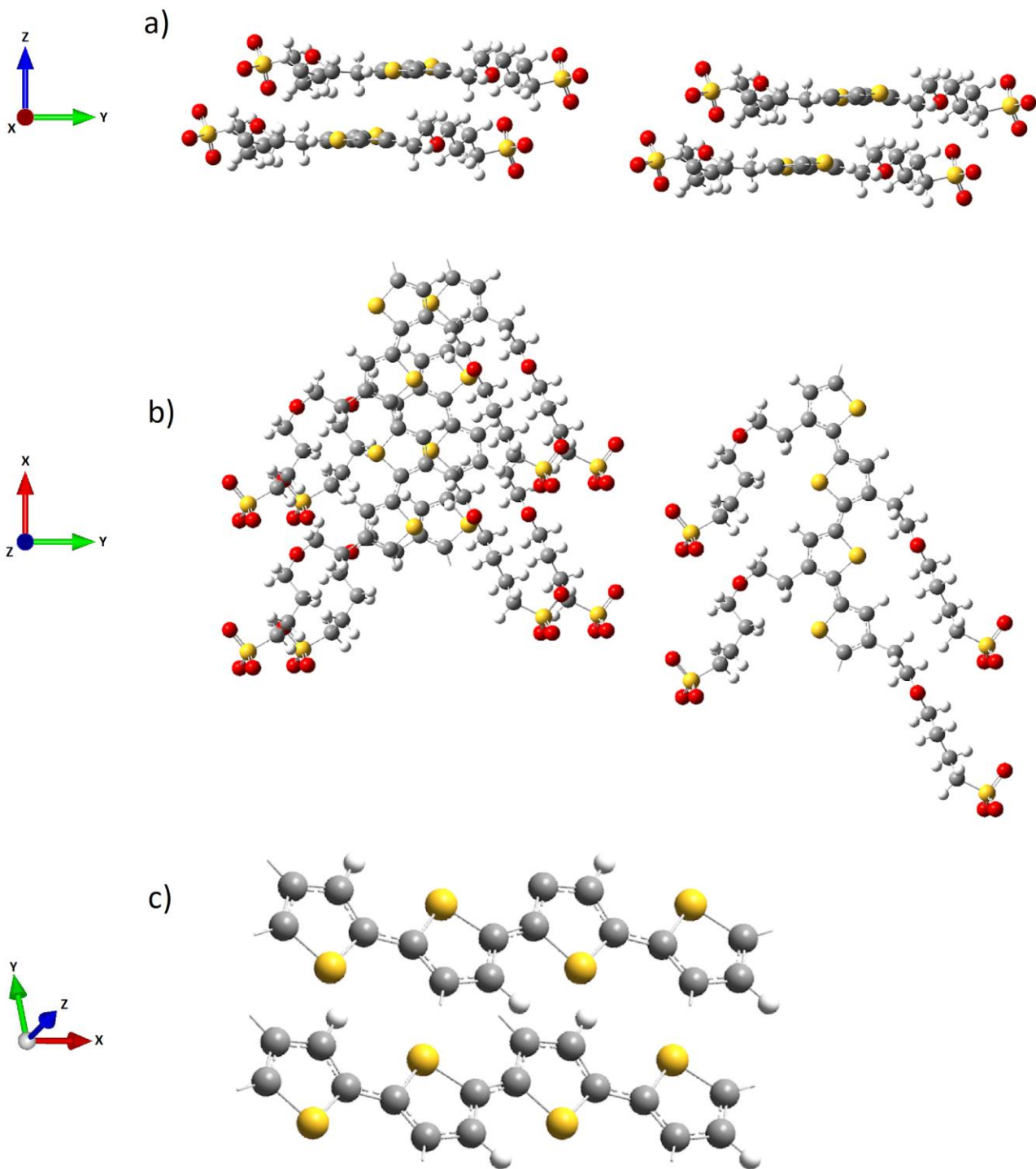
15 irudiko c) atalean ikusten da kate berdineko tiofenoek ia ez dutela beraien diedroa aldatu.

3.3.3. 2z 2pos egitura

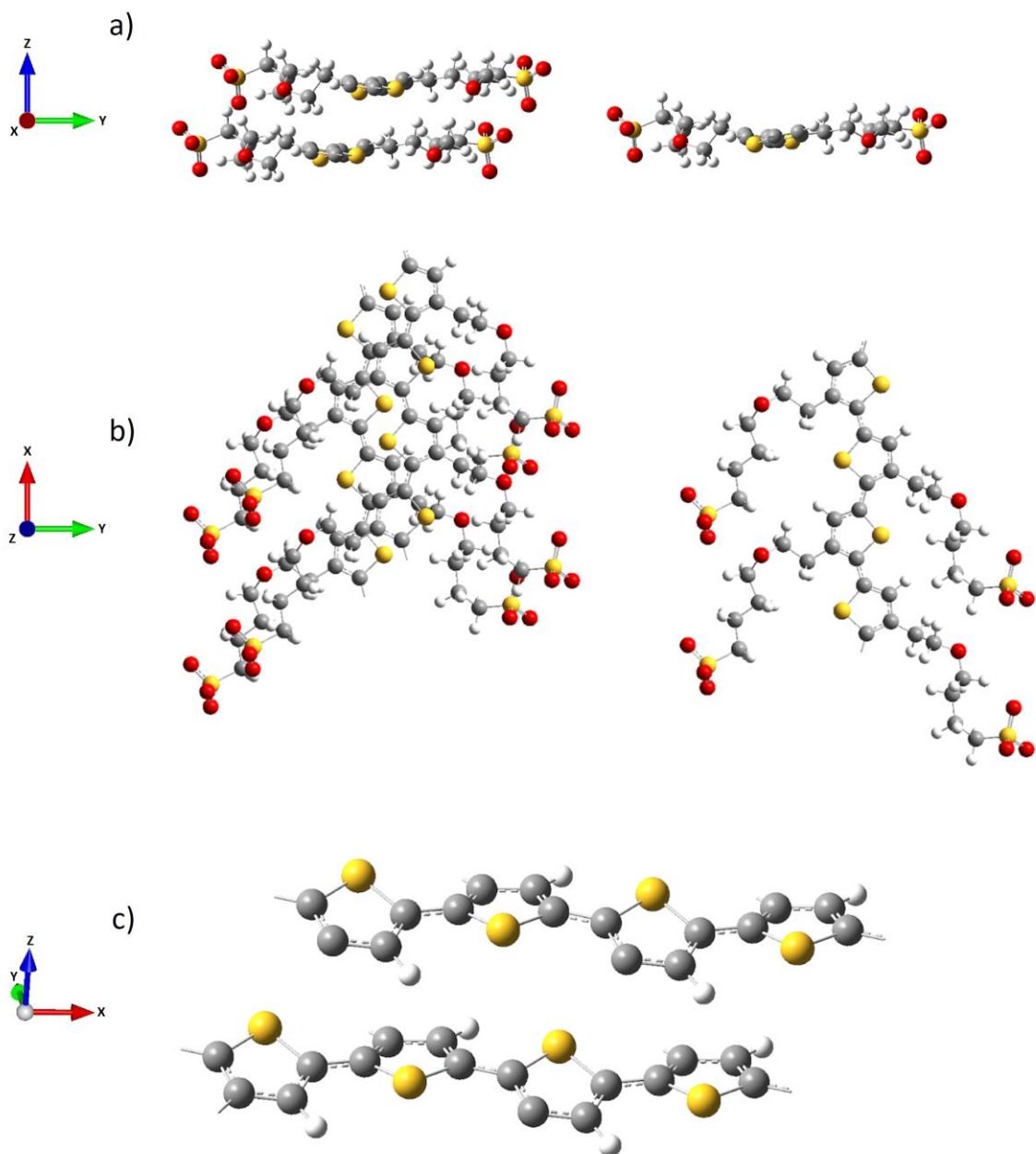
Egitura hau **2z** motatik, non z norabidean tiofenoak ez zeuden bata bestearen gainean, geratzen den bakarra da. Energia aldetik tartekoa izan da eta bere egitura 4pos egituraren oso antzekoa izaten amaitu du (16 irudia): tiofenoak nahiko planoak eta kateak y norabidean pixka bat desplazatuak azpikoarekin konparatuz.

16 irudian b ikuspuntuan ikusi daiteke 4pos egituran bezala, y norabideaz gain x norabidean ere mugitu dela hasierakoarekin konparatuz **1z** eta **2z** egitura moten artean geratuz. Adarrak deformazio antzekoa jasan du ere.

4pos egituraren antzera 1. angelu diedroa ez da ia aldatu 2.-a bai.



Irudia 15: *1z 1pos* egituraren a) lau kateren alboko ikuspuntua b) goiko ikuspuntua eta c) tiofeno soilen ikuspuntua.



Irudia 16: *2z 2pos* egituraren a) hiru kateren alboko ikuspuntua b) goiko ikuspuntua eta c) tiofeno soilen ikuspuntua.

3.3.4 1z 2pos egitura

Hau da egitura arraroenetako bat. Tiofenoak TRANS eta CIS artean jarri dira beraien bi diedroak asko aldatuz, (17. irudia a) ezkerreko EBS adarrak hasieran goraka egin arren, bere beherakako posizioa mantendu nahi izan du. Kate amaierako sulfonatoa orain hurrengo kateen tartean dago. Kateen arteko distantzia y norabidean asko txikitu da.

(17 irudia b) kateek ez dute deformazio aipagarririk jasan eta ikusten da kateak behekoarekiko ez direla ez x ez y norabideetan desplazatu, gainezarri egiten dira.

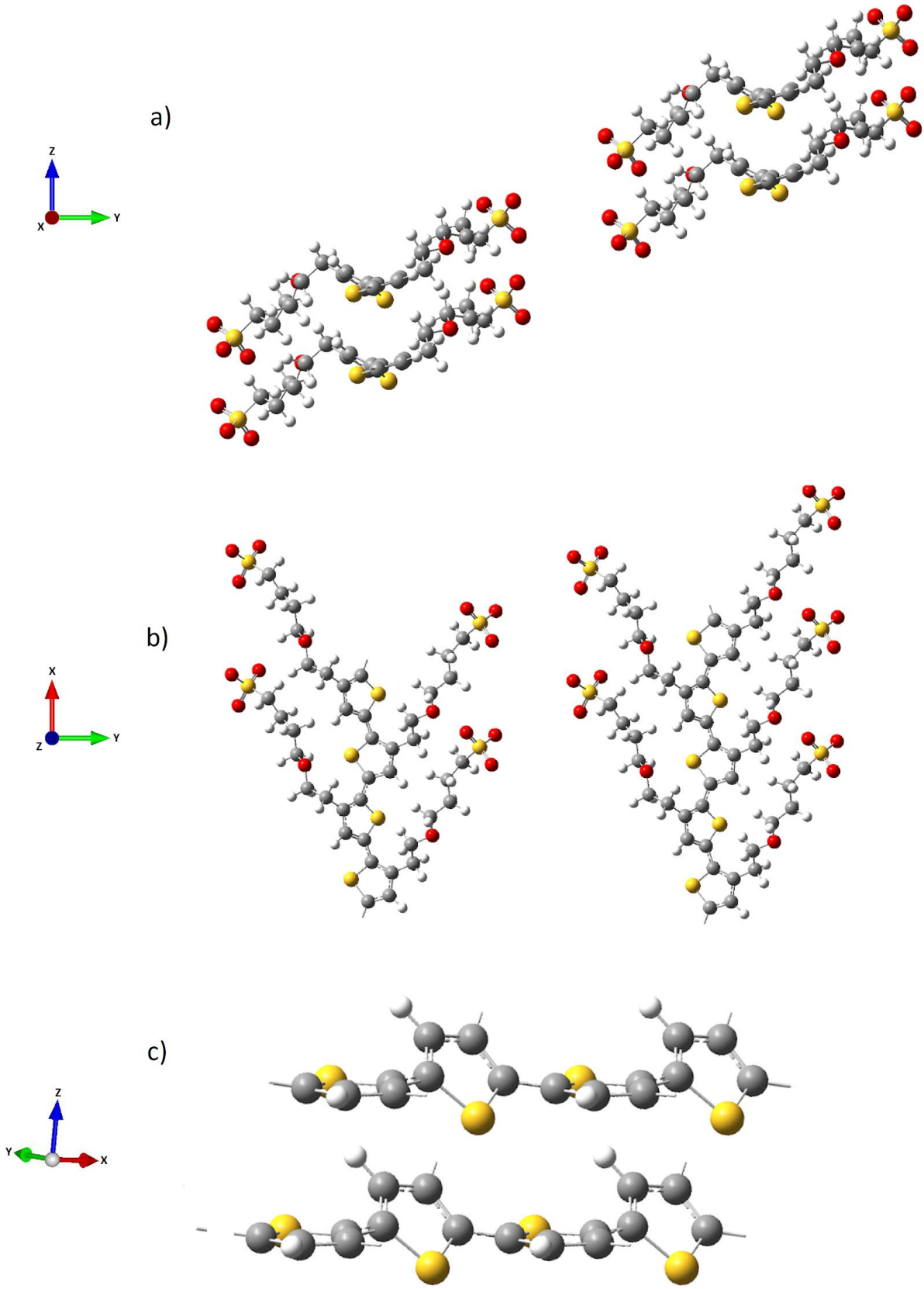
(17 irudia c) Kate berdineko tiofenoen diedroa dezente aldatu da. a) ikuspuntuan ikusten zaia den arren c) ikuspuntuan ikusi daiteke tiofenoak berain artean alineatuak daudela azpiko katearekin baina hauek norabidea alternatzen doazelarik katean zehar.

3.3.5. 1z3pos egitura

Energia baxuena duena da. **2pos** egituraren nahiko gertu geratu delarik, **2pos**-en egitura nahiko antzekoa hartu du ere (18 irudia), kasu hau y direkzioan kateen arteko distantzia txikiena duena da.

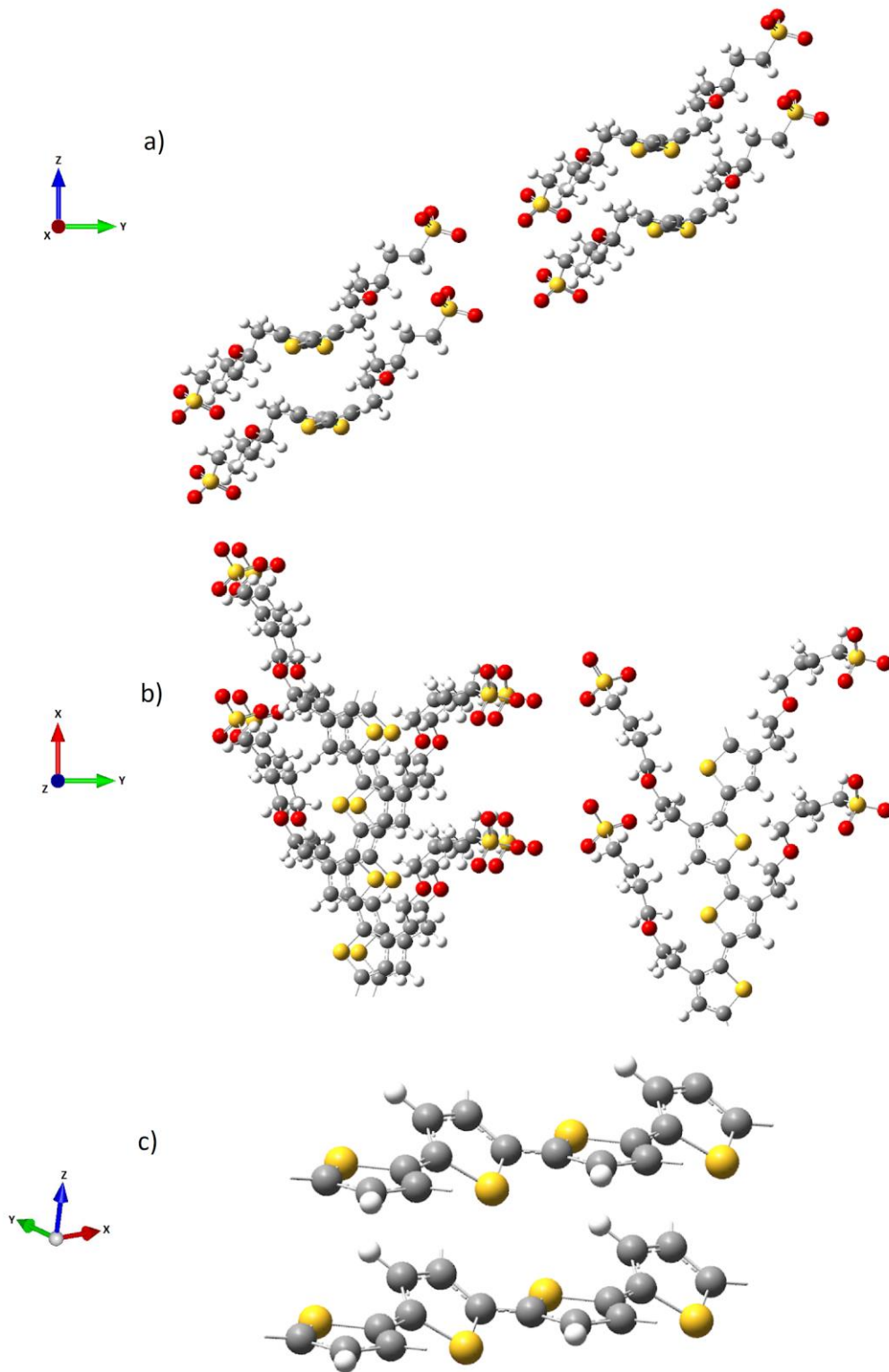
(18 irudia b) antzeman daiteke y direkzioan desplazatu dela pixka bat, gainera kateetako EBS adarrak **2pos**-ean baino deformazio gehiago jasan dute (batez ere eskubikoak). Katearen amaierako sulfonatoa hasierako posizioarekin alderatuz nahiko antzekoa izaten jarraitzen du.

Tiofenoen arteko diedroa aldatu da baina ez **2pos**-ean bezain beste.



Irudia 17: 1z 2pos egituraren a) lau kateren alboko ikuspuntua b) goiko

ikuspuntua eta c) tiofeno soilen ikuspuntua.



Irudia 18: *1z 3pos* egituraren a) lau kateren alboko ikuspuntua b) goiko ikuspuntua eta c) tiofeno soilen ikuspuntua.

Laburtuz egitura guztiak tiofenoaren distantzia, monomeroaren zabalera bezala hartuko duguna hasierakotik txikitu egin dute, denetan distantzia oso antzeko bat geratu delarik. **z** eta **y** norabideetan ere kateen arteko distantzia txikitu egin da.

Ondoren bi talde nagusi bereizi daitezke alde batetik **1z**-ko **1pos**, **4pos** eta **2z**-ko **2pos** egongo ziren energia aldetik egonkorrenak, baita egitura aldetik, hirurak EBS adarreko deformazio antzekoa jasan dutelarik. **1z**-ko **1pos** eta **4pos** energia aldetik oso gertu geratu dira. **4pos** eta **2z**-ko **2pos**-en didroak zein **y** eta **x** norabidean jasandako desplazamenduak oso antzekoak izan dira.

Beste taldea **1z**-ko **2pos** eta **3pos** izan dira, berriro ere energia aldetik zein egitura aldetik antzekoak geratu direnak. Bietan **z** eta **y** norabideetan desplazamendua antzekoa izan da, eta bietan diedroko angeluan jasandako aldaketa handia izan da TRANS egitura motatik CIS-era mugitzen hasi direlarik, EBS adarrak ere deformazio antzekoa jasan du.

3.4. Polimeroaren propietate elektronikoak

Behin PTEBS polimeroaren egitura kristalinoa identifikatuta, geometria horietatik propietate elektroniko zenbait kalkulatu ditugu. Zehazki: egitura optmizatuen projected density of states (PDOS) kalkuluak eta bader-en kargak kalkulatu dira. Honekin polimeroaren egitura bakoitzaren egitura elektronikoari buruz informazio sakonagoa lortuko da. PDOS-aren bidez estatu elektronikoek (orbitalen analogoak sistema periodikoetan) osatzen dituzten banda okupatuta (balentzia banda) eta banda birtuala (kondukzio banda) ikusi dezakegu. Baita ere 2 banda

hauen arteko zabalera edo band gap (erdieroaleak baitira), zein polimeroaren atomo bakoitzak duen kontribuzioa banda bakoitzean. Honek esango digu zein atomo diren garrantzitsuak kondukzioarako eta geometriak nola eragiten duen propietate hauetan. Honetaz gain atomoek duten karga molekulan kalkulatu ditugu, Bader-en eskema erabiliz.

Egitura elektronikoa hobeto ulertuz, aurrean dezakegu polimero honi izaera eroankorra zerk ematen dion eta nola eroaten duen. Prozesu horiek ulertu ezker, urretik LSPR-ak erlaxatzerakoan askaturiko elektroiak adsorbaturiko molekuletara garraiatzeko eraginkorragoak diren polimeroak garatzea posible da fotosintesi artifiziale funtzionala eginez.

		Band Gap-a (eV)	S1 karga (e-)	Tiofeno 1 karga (e-)	S2 karga (e-)	Tiofeno2 karga (e-)
1z	1pos	0.61	0.20	-0.23	0.26	0.11
	2pos	1.34	0.26	-0.10	0.22	-0.15
	3pos	1.10	0.27	-0.12	0.22	-0.16
	4pos	0.86	0.22	-0.22	0.23	-0.12
2z	2pos	0.49	0.21	-0.21	0.22	0.14

Taula 3: Polimeroen band gap (eV) eta dimeroa osatzen duten 1. tiofenoaren S-ren karga (S1 karga), 1. tiofenoaren C eta S-aren karga totala (tiofeno1 karga), 2. tiofenoaren S-ren karga (S2 karga), 2. tiofenoaren C eta S-aren karga totala (tiofeno2 karga).

3. Taulan PDOS eta Bader kalkuluetatik ateratako datuak azaltzen dira eta 19. irudian PDOS grafikoak. Grafikoa hauetan fermiren energia 0-n kokatuta dago. Energia honetatik behera dauden estatuak okupatuta

daude eta balentzia banda osatzen dute. Fermi energiatik gora dauden estatuak hutsik daude eta kondukzio banda osatzen dute. Bien arteko tarteak band gap da eta honi esker jakin ahalko dugu polimero honen eroankortasun ahalmena.

3. Taulan azaltzen den moduan, egitura guztiek 1.5 eV baino txikiagoak diren band gapa erakusten dute, beraz polimero guztiak dira erdi eroaleak. Band gap txikiena **2z-2pos** egiturak du, ondoren **1z**-ko **1pos** eta **4pos**. Lehenago ikusi bezala 3 hauek egitura nahiko antzekoa zuten eta band gap txikiena dutenak dira, ondoren **2pos** eta **3pos** egiturek band gap handiena dute.

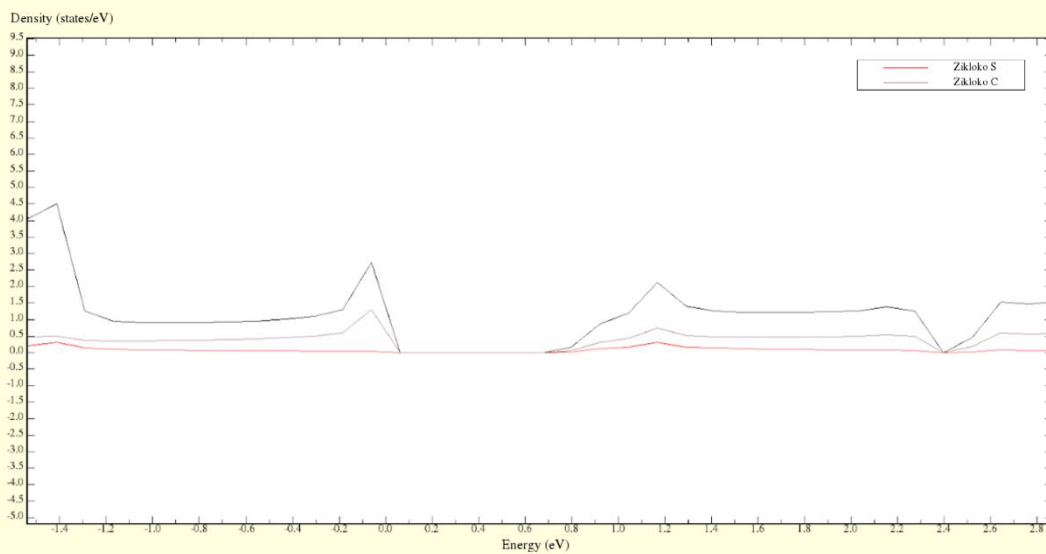
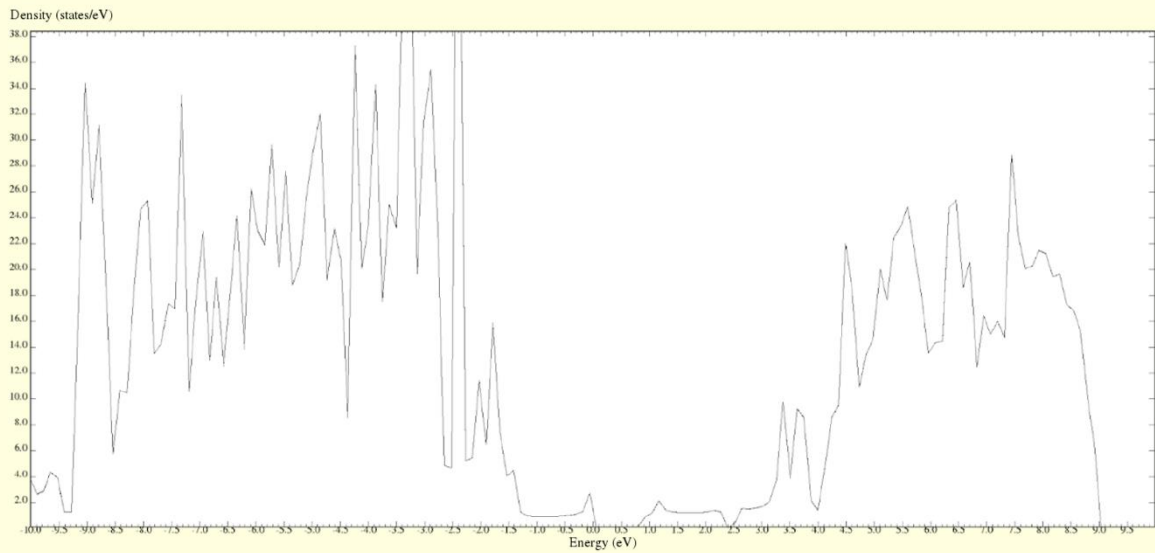
Taula 3 eta Taula 2 alderatuz antzeman da diedro oso handiak edukitzeak band gapa handiekin zerikusia izan dezaketela. Bestalde **2z2pos** eta **1z4pos** egiturak antzekoenak izan arren band gap nahiko ezberdina dute beraien artean **1z1pos** egituraren band gap balio dagoelarik.

19. irudiko grafikoak begiratzuz zikloko atomoek duten kontribuzioa ikusi dezakegu. Bertan zikloko sufreak ez duela ia kontribuziorik antzematen da, zikloko karbonoek ordea ia beti erdia ala gehiagokoa egiten dute.

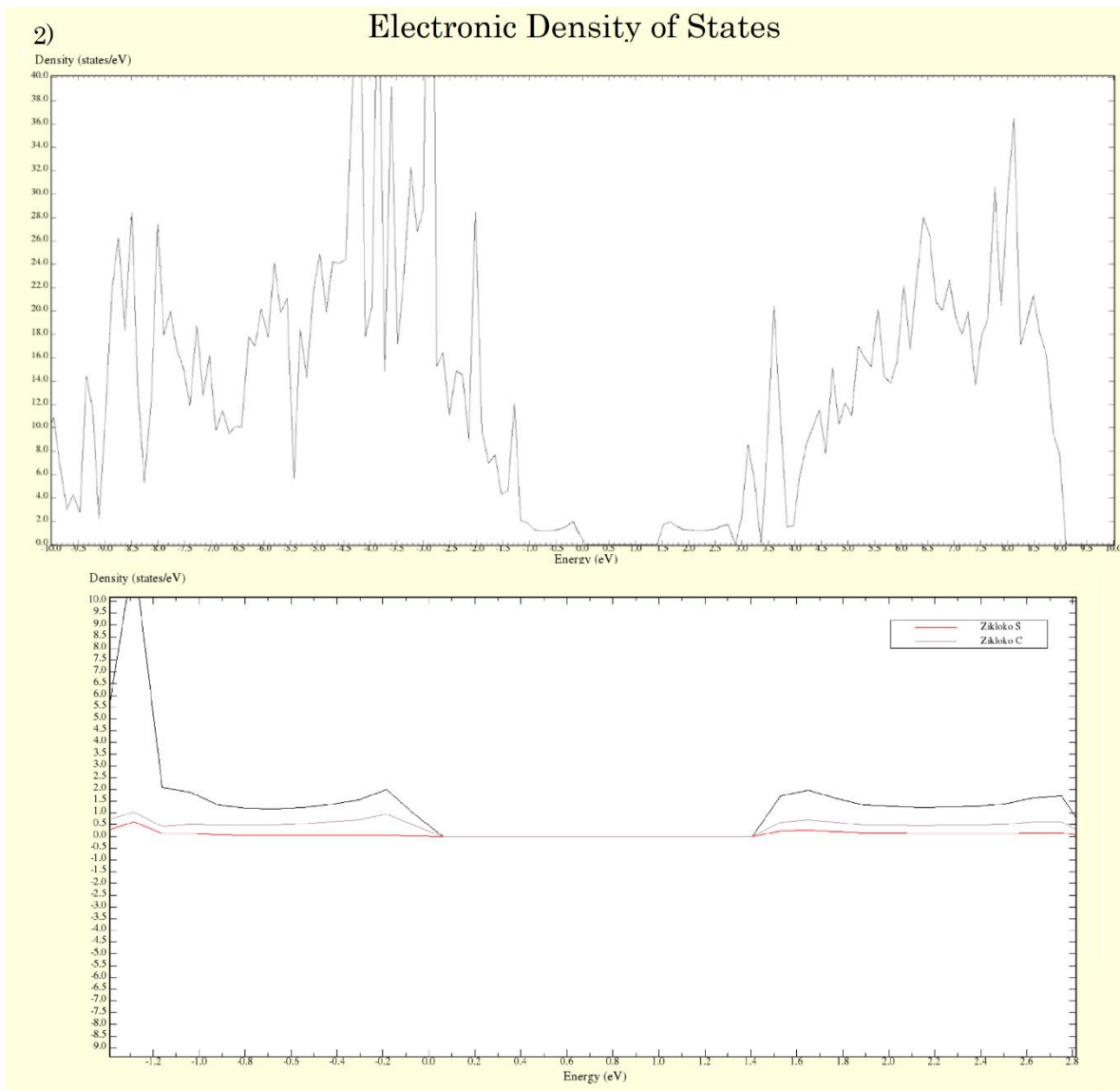
Ondoren bader-en kalkuluak eginez molekulako atomo bakoitzak duen karga ikusi dezakegu. Pentsatzen da polimeroari eroankortasuna zikloak ematen diola, beraz zati honetan zentratuko gara. Bader-en kargak begiratuta ez da bariazio nabaririk agertzen beraz egiturak ez duela eragin asko pentsatzen dugu.

Electronic Density of States

1)



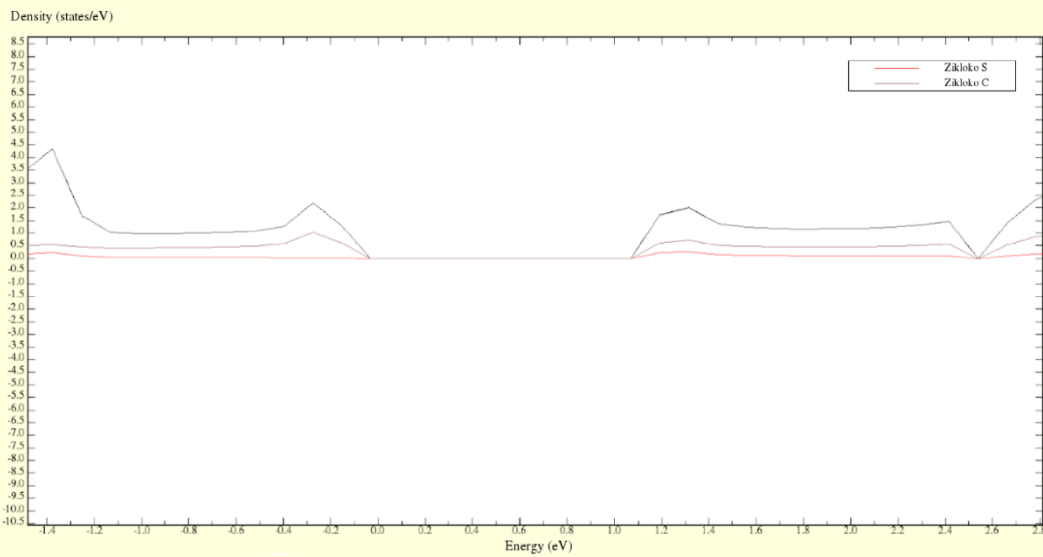
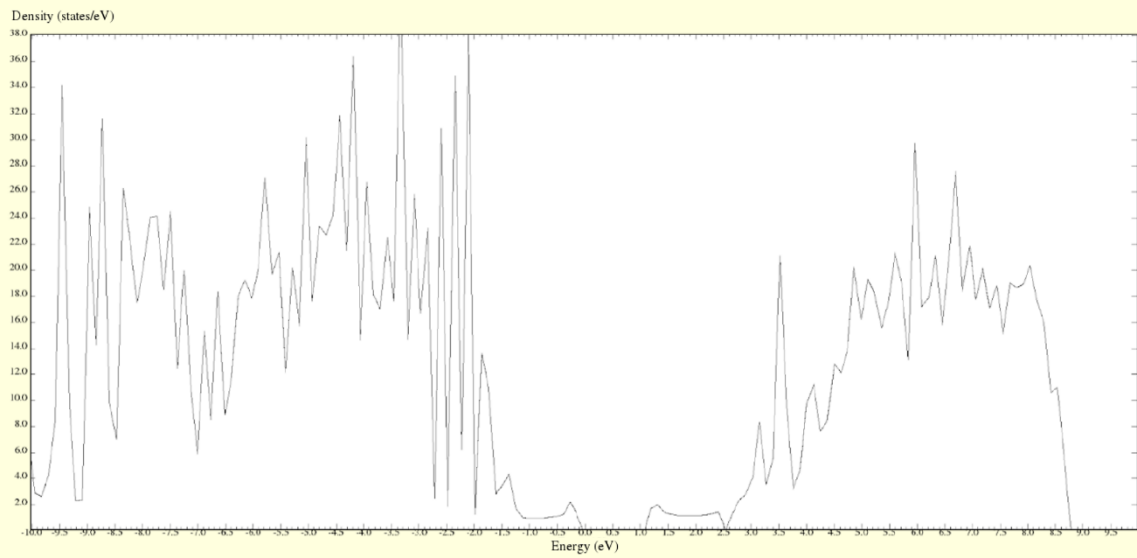
Irudia 19: PTEBS polimeroaren **1z 1pos** egituraren minimo globalen PDOS. Ezkerreta grafiko guztiaren irudi bat, eskubita Fermi energia inguruaren hurbilagoko iruid bat, tiofeno zikloko atomo ezberdinek duten aportazioa azaltzen da.



Irudia 20: PTEBS polimeroaren **1z 2pos** egituraren minimo globalen PDOS. Ezkerreta grafiko guztiaren irudi bat, eskubita Fermi energia inguruaren hurbilagoko iruid bat, tiofeno zikloko atomo ezberdinek duten aportazioa azaltzen da.

3)

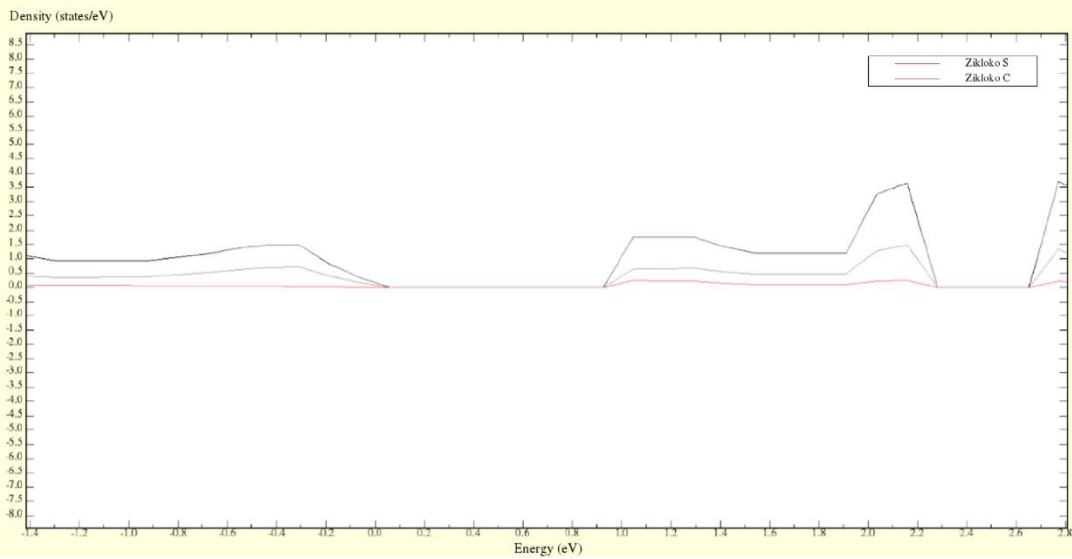
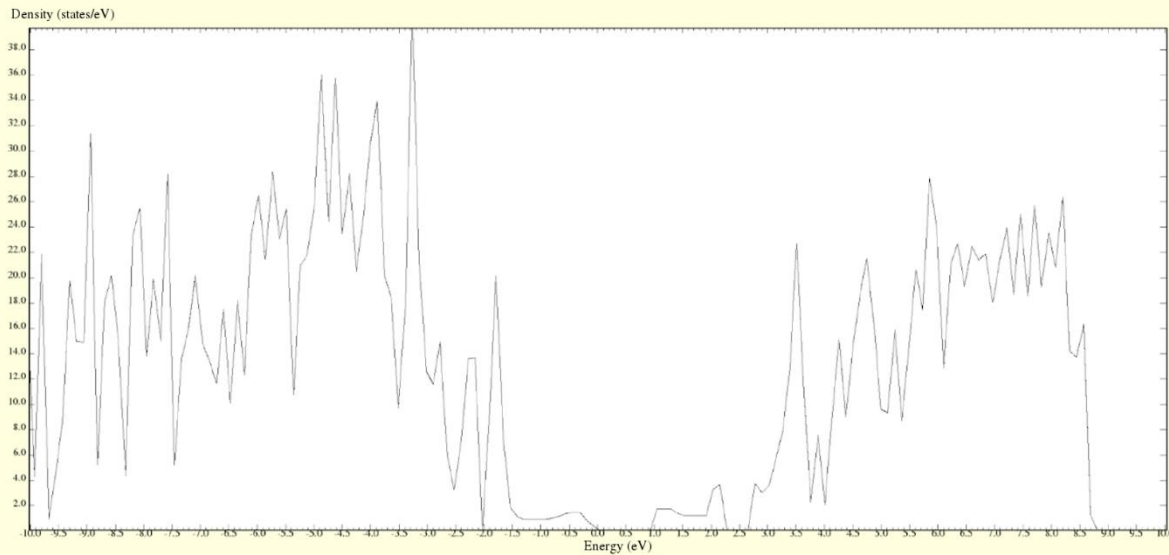
Electronic Density of States



Irudia 21: PTEBS polimeroaren **1z 3pos** egituraren minimo globalen PDOS. Ezkerreta grafiko guztiaren irudi bat, eskubita Fermi energia inguruaren hurbilagoko iruid bat, tiofeno zikloko atomo ezberdinek duten aportazioa azaltzen da.

Electronic Density of States

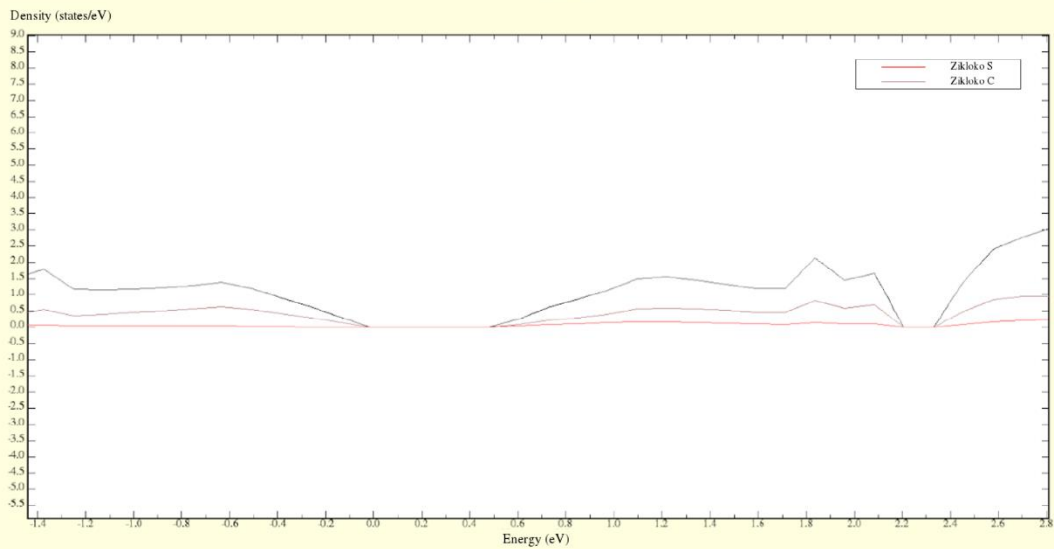
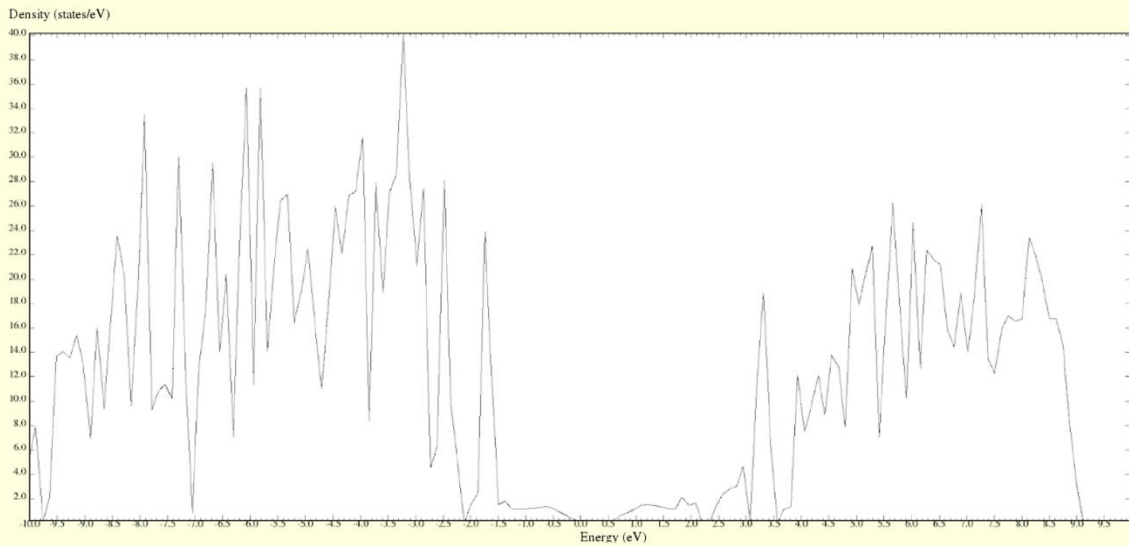
4)



Irudia 22: PTEBS polimeroaren **1z 4pos** egituraren minimo globalen PDOS. Ezkerreta grafiko guztiaren irudi bat, eskubita Fermi energia inguruaren hurbilagoko iruid bat, tiofeno zikloko atomo ezberdinek duten aportazioa azaltzen da.

Electronic Density of States

5)



Irudia 23: PTEBS polimeroaren **1z 1pos** egituraren minimo globalen PDOS. Ezkerreta grafiko guztiaren irudi bat, eskubita Fermi energia inguruaren hurbilagoko irudi bat, tifoeno zikloko atomo ezberdinek duten aportazioa azaltzen da.

4. Ondorioak:

Jarraian, lan honetan lortutako ondorio nagusiak laburbiltzen dira, modu eskematikoan:

- 1D kate polimerikoen egituren inguruan, bi aukera daude, monomeroak CIS ala TRANS konformazioetan egotea. Energetikoki egonkorrena TRANS konformazioa da. CIS konformazioa ez bezala, konformazio honek kate planarrak baimentzen ditu, π sistema delokalizatuak sustatuz.
- 3D egiturei dagokienez, 1z motako egiturak energetikoki egonkorrenak dira. Energia baxuko 2z-ko egitura bakarra 2pos da, x norabidean desplazatu egin dena 1z 4pos egituraren forma antzeko bat hartuz. 2z motako egiturak ia guztiz alde batera utz daitezke, hauen energiak altuak dira eta, egitura hauen ezegonkortasunaren adierazle izanik. Orokorrean, egitura egonkorrenak y norabidean desplazatu dira hasierako geometriekin alderatuz, eta horren ondorioz tiofenoak ez daude zuzenean bata bestearen gainean.
- Eroankortasunari dagokionez, DOS analisitik polimero hauek erdieroaleak direla erakusten digute. Band-gap txikia duten egiturei so eginez tiofenoen pi-pi stacking urruti egonak polimeroaren eroankortasuna kate polimeriko berean nagusiki gertatzen dela pentsa daiteke, kate artean beharrez.
- Fermi inguruko orbitaletan, eroankortasuna ematen duten orbitaletan, alegia, tiofenoen S-en orbitalek ez dute parte hartzen. Honek kate barruko eroankortasunaren hipotesiarekin bat dator.

4. Conclusion

The main conclusions obtained in this work are summarized below:

- Regarding the 1D structure of a polymeric chain there are two available conformations: CIS and TRANS. The most stable structure of a polymeric chain corresponds to the TRANS conformation. This conformation allows for planar strings.
- Focusing on the 3D structures, 1z type structures are energetically the most stable ones. The only energetically low-lying 2z structure is 2pos, which has been shifted in the x direction leading to a structure similar to the 1z 4pos structure. 2z structures can be almost completely ignored, since their energies are high compared to the most stable isomer, being an indicator of the instability of these structures. In general, the most stable structures have shifted in the y direction compared to the initial geometries, and as a result thiophene rings are slightly displaced from each other.
- In terms of conductivity, DOS analysis shows that these polymers are semiconductors. Observing the structures with low band-gaps, due to large distances from pi-pi stacking of thiophenes, we believe that polymer conductivity can mainly occur within the same polymeric chain, rather than between chains.
- Finally, having a look to the orbitals involved around the Fermi level, which are the orbitals involved in conductivity, we observe that the S-orbitals of the thiophenes do not participate. This is in line with the hypothesis of intra-chain conductivity.

5. Bibliografía

- (1) N.S. Lewis, et. al., Proc. Natl. Acad. Sci. 103, 15729 (2006)
- (2) Y. Tachibana, et. al., Nat Photon 6, 511 (2012)
- (3) J. Barber, et. al., J.R. Soc. Interface 10 (2013)
- (4) X.Wang, et. al., ACS Catal. 1880 (2016)
- (5) M. Mifsud, et. al., Nat Commun 5 (2014)
- (6) A. Kudo, et. al., Chem. Soc. Rev. 38, 253 (2009)
- (7) M. G. Walter, et. al., Chem. Rev. 110, 6446 (2010)
- (8) M. L. Brongersma, et. al., Nature Nanotech. 10, 25 (2015)
- (9) L. M. Liz-Marzán, Material Today 7, 26 (2004)
- (10) C. Zhan, et. al., Nat. Rev. Chem. 2, 216 (2018)
- (11) B. Reiser. Chem. Sci. 7, 4190 (2016)
- (12) A. Sanchez-Iglesiaz, et. al., J. Mater. Chem. A 4, 7045 (2016)
- (13) X. Wang, J. Am. Chem. Soc. 131, 1680 (2009)
- (14) U. Aslam, et. al., Nature Nanotech. Aslam, et. al., ol. 12, 1000 (2018)
- (15) E. Kymakis. ACS Photonics 2, 714 (2015)
- (16) D. Tanaka. Chem. Sci. 5, 2007 (2014)
- (17) C. S. Kumarasinghe, et. al., Sci. Rep. 5, 12140 (2015)
- (18) D. Casanova. J. Phys. Chem. C. 120, 12742 (2016)
- (19) J. M. Mercero. Chem. Soc. Rev. 44, 6519 (2015)
- (20) E. Jimenez-Izal. Computational Modeling of Inorganic Nanomaterials

(liburua) nanocluster-Assembled Materials chapter 4 pp 113-148

(21) E. T. Baxter. ACS Catal. 7, 3322 (2017)

(22) J. Dadras. ACS Catal. 5, 5719 (2015)

(23) J. M. Matxain. Phys. Chem. 18, 1758 (2016)

(24) E. Formoso. Phys. Chem. 19, 18461 (2017)

(25) A. Ruiz de Luzuriaga. Mater. Chem. C 4, 6220 (2016)

(26) X. An. Polym. Chem. 8, 3641 (2017)

(27) L. Vallan, J. Am. Chem. Soc. Printed Online (2018)

[28] Planck, M. The Theory of Heat Radiation. Vol. 11 of "The History Of Modern Physics", Am. Ins.Phys. 1988. German edition, 1906 and english transl. (Masius) (1913)

[29] Einstein, A. Annalen der Physik., 17, 132-148 (1905)

[30] Rutherford, E. Philosophical Magazine, 21, 669-688 (1911)

[31] Bohr, N Philosophical Magazine, 26, 1-24 (1913)

[32] Bohr, N Philosophical Magazine, 26, 476-502 (1913)

[33] Bohr, N Philosophical Magazine, 26, 857-875 (1913)

[34] de Broglie, L. Recherches sur la théorie des quanta (Researches on the quantum theory). Ph.D. Thesis, Paris, 1924, Ann. de Physique (10) 3, 22 (1925).

[35] Schrödinger, E. Annalen der Physik, 384, 361-376. (1926)

[36] Schrödinger, E. Annalen der Physik, 384, 489-527. (1926)

[37] Born, M. Zeitschrift für Physik, 37, 863-867. (1926)

[38] Neumann, J. von Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik; J. Springer: berlin, (1932.)

- [39] Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Annalen der Physik.*, 44, 455. (1927)
- [40] Bloch, F. *Zeitschrift für Physik*, 52, 555–600. (1928)
- [41] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865–3868. (1996)
- [42] Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 47, 558–561. (1993)
- [43] Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 49, 14251–14269. (1994)
- [44] Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.*, 6, 15–50. (1996)
- [45] Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 54, 11169–11186. (1996)
- [46] Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 59, 1758–1775. (1999)
- [47] Blochl P. E. *Phys. Rev. B*, 50, 17953. (1994)
- [48] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, (1990)