

Euskal Herriko Unibertsitatea / Universidad del País Vasco
Kimika Fakultatea / Facultad de Química

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

**Aplikazio fotokimikoak dituzten nanopartikula metalikoen eta polimero eroaleen
arteko interakzioaren azterketa**

Egilea: Unai Calvo Castro

Zuzendaria: Jon Mattin Matxain Beraza

Zuzendaria Enpresan: Marek Grzelczak (Materialen Fisikako Zentroa)

Donostia, 2022ko uztaila

GIPUZKOAKO CAMPUSA
CAMPUS DE GUIPÚZCOA
Pº. Manuel de Lardizabal, 3
20018 DONOSTIA – SAN SEBASTIAN
GIPUZKOA

Aurkibidea

Laburpena.....	3
1. Sarrera.....	5
1.1 Fotosintesia.....	5
1.2 Fotosintesi artifiziala.....	6
1.3 Fotosintesi artifizialerako material hibridoak.....	7
1.3.1 PTEBS polimeroa.....	7
1.3.2 Nanopartikula metalikoak.....	7
1.3.3 Fotokimika.....	8
1.4 Lanaren helburua.....	9
2. Metodologia.....	11
2.1 Mekanika kuantikoaren hastapenak.....	11
2.2 Oinarri teorikoak.....	11
2.2.1 Schrödinger ekuazioa.....	12
2.2.2 Born-Oppenheimer hurbilketa.....	13
2.2.3 Energia Potentzial Gainazala.....	15
2.3 Prozedura teknikoak.....	17
2.3.1 Geometriaren optimizazioa.....	17
2.3.2 Frekuentzia kalkulua.....	18
2.3 Metodologia zehatza.....	21
3. Emaitzak eta eztabaidak.....	23
3.1 Interfasea: Elkarrekintza energiak eta geometriak.....	23
3.2 Propietate elektronikoak: HOMO-LUMO tartea.....	27
3.2.1 NBO analisia.....	34
4. Ondorioak.....	35
Bibliografia.....	37

Laburpena

Erronka energetiko eta klimatikoari aurre egiteko ikerkuntza lerro asko ireki dira, hauetako bat fotosintesi artifiziala izanik. Ikerketa esparru honetan, azken urteetan nanopartikula metalikoz eta polimeroz osatutako sistema hibridoak oso ikertuak izaten ari dira. Sistema hauetan, *core*-ko gainazala eta polimeroaren arteko elkarrekintza sendoak eman behar dira, ingurune kimiko desberdinetan partikulen agregazioa ekiditeko. Lan honetan, Au nanopartikula *core* batez eta PTEBS polimeroz osatutako sistema hibridoa ikertu da kimika konputazionalerako tresnak erabiliz, hain zuzen, bi osagai hauen arteko interakzioaren natura aztertzeke asmoz. Polimeroaren bi isomero aztertu dira, *cis* eta *trans* konformaziokoak hurrenez hurren. Gure kalkuluen arabera, *trans* konformazioa egonkorragoa dela ikusi da, Au-S eta Au-O loturak emateko erraztasun handiagoa duelako. Horretaz gain, tiofeno eraztunen planaritatea hobesten da, π sistema konjokatuaren deslokalizazioa emanez, *band-gap*-a txikituz eta elkarrekintza sendotuz. Elkarrekintzaren naturari dagokionez, polimeroaren tiofeno taldeko S atomoak Au gainazalarekin lotura kobalenteak sortzen dituela ikusi da, sulfonato taldeko O atomoak nagusiki elektrostatikoki elkarrekintza egiten duen bitartean, NBO analisiaren arabera. Elkarrekintza sendo hauek, molekula elektroemaileen interakzioa zuzentzen dute fotokatalizatzaile plasmonikoarekin.

Abstract

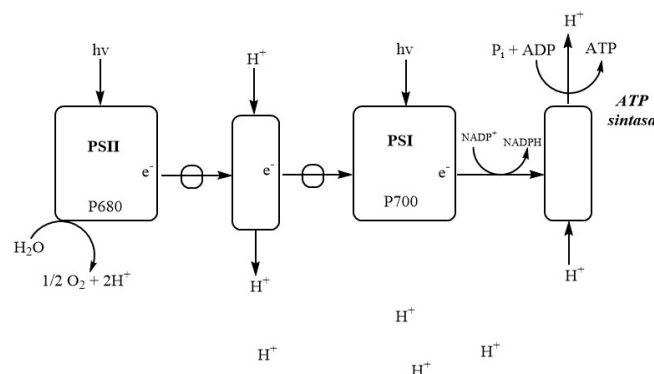
Many lines of research have been opened to address the energy and climate challenge, one of which is artificial photosynthesis. In this field of research, in recent years, hybrid systems composed of metal nanoparticles and polymers have been extensively studied. In these systems, strong interactions between the core surface and the polymer must be provided to prevent particle aggregation in different chemical environments. In this work, an hybrid system consisting of a gold nanoparticle core and PTBES polymer has been investigated using computational chemistry tools to study the nature of the interaction between these two components. Two isomers of the polymer were analysed, *cis* and *trans* conformation respectively. Our calculations have shown that the *trans* conformation is more stable because it has a greater ease of providing Au-S and Au-O bonds. In addition, the planarity of the thiophene rings is favoured, leading to the delocalization of the π conjugated system, reducing the band-gap and strengthening the interaction. In terms of the interaction nature, the S atoms in the thiophene group of the polymer have been shown to form covalent bond with the gold surface, while the O atoms in the sulfonate group primarily interact electrostatically, according to NBO analysis. These strong interactions direct the interaction of the electrodonor molecules with the plasmonic photocatalyst.

1. Sarrera

Milioika urteen poderioz naturak eguzkiko argia modu eraginkorrean aprobetxatzeko moduak garatu ditu, hauen artean fotosintesia nagusienetakoa izanik. Gaur egungo gizartearen behar energetikoa dela eta, fotosintesi moduko prozesuetan fijatu dira zientzialariak, material berrien bidez eguzkiko energiaren aprobetxatzeko asmoz. Modu honetan fotosintesi artifiziala jaio zen. Ikus ditzagun sakonago kontzeptu hauek.

1.1 Fotosintesia

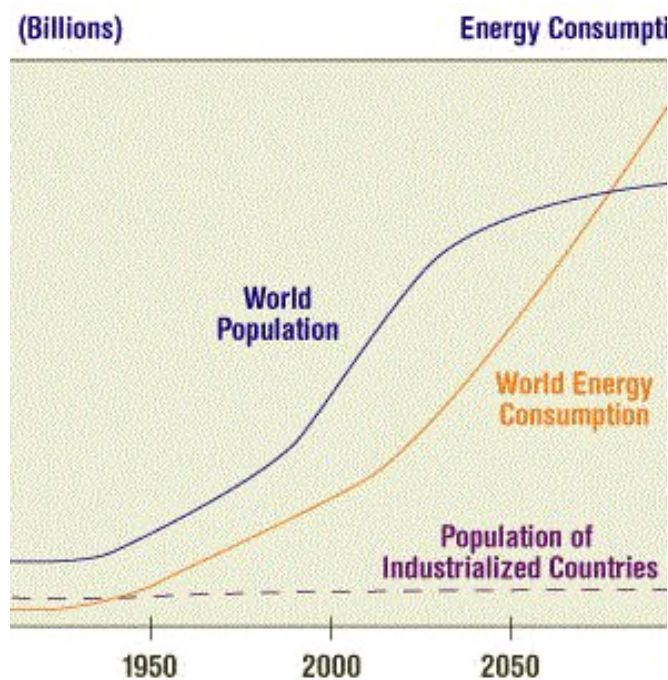
Funtzio klorofilikoa edo fotosintesia, eguzkiaren argitik datorren energiaren bidez materia inorganikoa materia organikoa bilakatzen duen prozesu kimikoa da. Prozesu honetan, argi-energia egonkorragoa den energia kimikoa bilakatzen da. Prozesu fotokimiko honetan lortutako energia kimikoa NADPH (nikotin adenin dinukleotido fosfato) eta ATP (adenosin trifosfato) molekuletan biltegitzen da lotura kimiko moduan. Ondoren, NADPH molekularen izaera erreduktoreaz baliatuz eta ATP-ren fosfato taldeen potentzial energetikoz baliatuz, karbohidratoak sintetizatzen dira CO₂-ren erredukzioz. *1. Irudian* prozesu honen eskema ikus daiteke. Ur ingurunean, algak, zianobakterioak, bakterio gorriak eta bakterio purpurak, eta ingurune lehorrean berriz, materia organikoa sintetizatzeko gai diren landareek betetzen dute fotosintesi prozesua.^{[1][2]}



1. Irudia. Fotosintesiaren argiaren menpeko prozesuaren eskema orokorra.

1.2 Fotosintesi artifiziala.

Biztanleriaren eta ekonomiaren gorakadaren ondorioz, energiaren eskaera geroz eta handiagoa da, 2.Irudian agerikoa den moduan. Hurrengo hamarkadetan espero den igoeraren ondorioz, energiaren eskaera bikoiztea espero da 2050 urtean. Gaur egun eskuragarri dauden erregai fosilen bitartez posible izango litzateke eskaera hau asetzea, nagusiki ikatzaren errekuntzaz baliatuz. Baina estatuen CO₂ emisioen estabilizazioa (eta erredukzioa) lortzeko helburua dela eta, hau ez da bideragarria. Modu garbi eta berriztagarri batean energia eskaeraren gorakada asetzeak erronka teknologiko handia suposatzen du. Fusioko energia eta eguzkitik eratorritako energia dira beharreko eskaerari gehien gerturatzen diren energia iturri garbi eta berriztagarriak, baina fusiozko teknologia ez da lortu eskala handian funtzionaraztea.



2.Irudia. Munduko populazioaren eta munduko energia kontsumoaren estimazioak.

Eguzki energia energi iturri nagusia bilakatzeko, hau biltegitatzeko gai izan behar dugu. Biltegitatzeko modu bat, fotosintesi naturalean bezala gertatzen diren lotura kimikoen sorrera da.^[3]

Gaur egun ezagutzen den erronketako bat, modu efizientean energia absorbatzeko eta biltegitratzeko gai den “hosto artifizial” bat sortzea da. Biltegitratzeko energia dentsitate handiko loturak osatu beharko lirateke.^[4]

Lan honetan ikertzen den sisteman, eguzki energia erabiltzen da NAD^+ koenzima biologikoa erreduzitzeko eta NADH molekula osatzeko. Honetarako material hibrido bat erabiltzen da: metalezko (Au) *core* bat argia harrapatzeko eta erdieroale organiko bat (PTEBS) harrapatutako energia transmititzeko.

1.3 Fotosintesi artifizialerako material hibridoak

Material hibridoak bi osagaien nahasketa nanometrikoan edo molekularrean oinarritzen diren material motak dira. Eskala honetan eginiko nahasketak, material homogeneoago bat sortzen dute. Nahasketa honen produktuaren ezaugarriak jatorrizko bi faseen arteko ezaugarriak edota propietate berriak erakusten dituen material homogeneoagoa da.

Lan honetan, PTEBS eta Au nanopartikulen arteko material hibridoa aztertzen da. Dagoeneko, material hibrido honek, aurrekaririk gabeko propietateak aurkeztu ditu, hala nola, etengailu optikoak, pixel plasmonikoak, tinta inprimagarriak, agente terapeutikoak eta biosentsoreak.

1.3.1 PTEBS polimeroa

Lan honetan *poly[2-(3-thienyl)-ethyloxy-4-butylsulfonate]* (PTEBS) polimeroa aukeratu da metal-polimero heteroloturaren ikerketa egiteko. Politiofeno familien deribatu honek solubilitate nahiko handia aurkezten du uretan (0,6 mg/mL) eta Au nanopartikulak egonkortzen dituen surfaktante kationikoa, CTAB, ordezkatzeko gai da.^[5]

1.3.2 Nanopartikula metalikoak

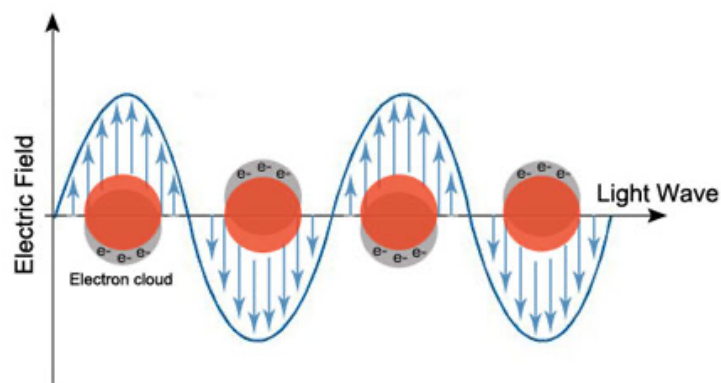
Nanopartikulak, hiru dimentsioak 100 nm baino txikiagoa duten partikulak dira.^[6]

Nanopartikulen sintesian surfaktanteak erabiltzen dira. Hauek nanopartikularen tamaina kontrolatzen dute eta disoluzioan nanopartikula egonkortzen dute. Au nanopartikulen sintesian, *cethyltrimethy-lammonium bromide* (CTAB) surfaktante kationikoa erabili da. PTEBS-Au afinitatea handiagoa denez, surfaktantea bere osotasunean ordezkaturia izango da honekin nahastean.

Beste egituretan aurkezten ez diren propietate optikoen ondorioz, interes handia sortarazten dute metal nobleen nanoegiturek. Beste egiturekin alderatuz, nanopartikula metalikoek propietate optiko hobetuak aurkezten dituzte, hauetan nabarmena espektroko argi gehiagoren dispersioa eta absortzioa. Argiaren presentzian elektroien askeen oszilazio erresonantea edo gainazaleko plasmoiaren erresonantzia lokalizatua (GPEL edo *LSPR* ingelesez) da propietate hauen erantzule. Egitura hauek sistema biologikoetan integratzeko aukeraren ondorioz, oso ikertuak izan dira biologia eta biomedikuntzaren arloan. Nanopartikula metalikoak bakarrak dira, eta modu nabarmenean alda daitezke hauen propietate fisikoak, kimikoak zein biologikoak hauek gainazal-bolumen erlazioaren ondorioz.^[7]

1.3.3 Fotokimika

Banda eroalean kokatutako elektroien eta kanpo eremu elektromagnetiko baten arteko elkarrekintzaren ondorioz sortzen den dentsitate elektronikoaren oszilazioa bezala definitzen da erresonantzia plasmonikoa (*3.Irudia*). Efektu hau gainazaleko plasmoiaren erresonantzia lokalizatua bezala ezagutzen da (*LSPR* ingelerako siglak).



3.Irudia. *LSPR-aren mekanismoa.*

Hainbat materialen propietate optikoen jatorria, LSPR-an dago. Hain zuzen, fenomeno fisiko honen bitartez bi ezaugarri bereizten dira. Alde batetik, energiaren galera sare metalikoarekin ematen diren elkarrekintzen eraginez, eta bestetik, elektroi askeen mugimendua nukleoarekiko. Honek dipolo oszilakor bat osatuko du, zeinek oszilazioaren frekuentzia berdineko uhin elektromagnetiko bat emitituko duen. Azken ezaugarri honen ondorioz ematen da argiaren dispersioa.^{[8][9]} Eszitazioan parte hartzen duten elektroi kopuruari so eginez, molekuletan ez-bezala elektroi askok parte hartzen dutela ikusten da. Molekulen kasuan, orokorrean, elektroi bateko eszitazioaz ari gara, eta eszitazio monoelektronikoak direla esaten dugu. Plasmoi metalikoetan, ordea, elektroi aske guztiek parte hartzen dute, eta eszitazio kolektiboak ematen direla esaten dugu. Ezaugarri optiko berezi hauei esker, plasmoin ikerketa eta aplikazioa geroz eta handiagoa da, hala nola, minbizi terapian edota zelula fotoboltaikoetan.^[10]

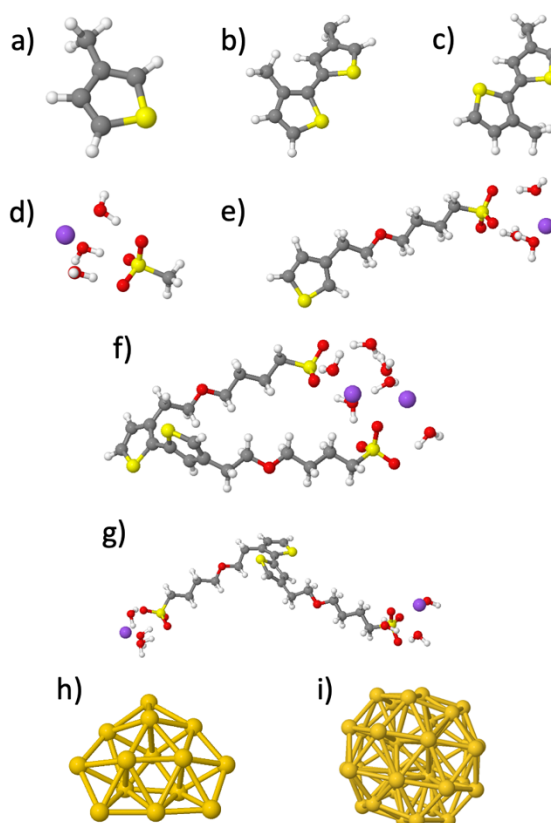
1.4 Lan honen helburua

Lan honen helburu orokorra, material hibrido honetan agertzen den Au nanopartikula-PTEBS arteko heteroloturen natura aztertzea da. Horretarako, bai urrearentzat zein polimeroarentzat eredu desberdinak erabili dira. Konkretuki, Au nanopartikulen eredu gisa tamaina desberdineko nanoclusterrak erabili dira, Au₁₄ eta Au₃₄, hurrenez-hurren. Polimeroaren egitura ikusita, PTEBS eredu desberdinak erabili dira. Tiofeno zatiaren eragina aztertzeko, tiofeno bat eta tiofeno dimeroa *cis* eta *trans* konformazioan hartu dira eredu gisa, metilo talde bat R moduan erabiliz. Sulfonato buztana errepresentatzeko, [CH₃SO₃]⁻·3 H₂O·Na⁺ sistema erabili dugu. Bukatzeko, bien arteko eragin bateratua aztertzeko, monomero eta dimero osoak, *cis* eta *trans* konformazioan, erabili dira (*4.Irudia*).

Helburu orokorra lortzeko, hurrengo helburu espezifikoak ere gauzatuko dira.

- Nanopartikula-PTEBS konbinazio guztien geometrien optimizazioa, ΔH eta ΔG kalkulatu dira.

- Sistema isolatuen eta konbinatuen HOMO-LUMO orbitalen energiak kalkulatu dira eta hauen ΔE . Datu hauekin histogramak sortu dira modu grafiko batean analisisia egiteko.
- NBO eta Bader analisi tekniken bitartez, nanopartikula-polimero loturen izaera karakterizatu da.



4.Irudia. a) Metil tiofeno. b) Metil tiofeno dimero cis. c) Metil tiofeno dimero trans. d) Metil sulfonato. e) Monomero. f) Dimero cis. g) Dimero trans. h) Au₁₄. i) Au₃₄.

2. Metodologia

Helburuak gauzatzeko kimika konputazionalako metodoak erabili dira. Atal honetan metodo hauen kontzeptu nagusiak eta nondik norakoak azalduko dira.

2.1 Mekanika kuantikoaren hastapenak

XX. mendearen hasieran, zientzilariak konturatu ziren mekanika klasikoak ez zuela zuzen deskribatzen elektroiak bezalako partikula txikien portaera. Lehen ikerketak 1900. urtean gorputz beltzaren erradiazioaren inguruan izan ziren Max Planck ikertzailearen esku. Fisika klasikoaren arabera, energiaren balioak jarraituak dira. Plack-en hipotesiaren arabera, energia $h\nu$ kantitateka igorri behar da, h Plack-en konstantea izanik eta ν uhinaren frekuentzia. Energia unitate hauek *quantum* bezala izendatu ziren, aspaldiko erromatarren omenez. Hau da, fisika klasikoan energia aldagai jarraitua den bitartean, mekanika kuantikoan energia kuantizatuta dago. Mekanika kuantikoa sistema kimikoak ulertzeko erabiltzen denean, kimika kuantikoa deritzogu. Gaur egun kimikaren esparru gehienetan aplikatzen dira metodo kuantikoak.^{[11][12]}

2.2 Oinarri teorikoak

Molekula bat deskribatzeko, funtzio matematiko bat erabiltzen da: egoera-funtzioa edo uhin-funtzioa (Ψ). Funtzio hau denborarekiko (t) eta sistema osatzen duten partikulen posizioarekiko (koordinatuekiko) (q) menpekotasuna du. Orokorrean $\Psi = f + ig$ itxura hartzen du, non f , zati erreala, eta ig , zati irudikaria, koordinatuen eta denboraren funtzio errealak diren eta $i \equiv \sqrt{-1}$.

Nahiz eta Ψ entitate abstraktu bat izan, informazioa ematen digu laborategian egiten diren neurketa esperimentalen erantzunen probabilitateari buruz. Ψ -ren interpretazio proposena, 1926. urtean postulatu zuen Max Bornek. Hain zuzen, 1926. urtean, Max Born fisikariak postulatu egin zuen, $|\Psi|^2$ espazioko puntu batean partikulak aurkitzeko probabilitate dentsitatea deskribatzen duela.

2.2.1 Schrödingerren ekuazioa

Sistemaren energia (E) kalkulatzeko, Hamiltondar operadorea (\hat{H}) deituriko operadorearekin operatzen da Ψ , Schrödinger-en denborarekiko menpekota den ekuazioa lortuz (1.Ekuazioa).

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

1.Ekuazioa. *Schrödinger-en denborarekiko menpekota den ekuazioa.*

Sistemak denboraren menpekoak diren kanpo indarrak jasaten ez dituenean Hamiltondarra ez du denborarekiko menpekotasunik. Hau dela eta, sistemaren uhin funtzio totala, soilik espazioaren menpekota den funtzio batean eta soilik denboraren menpekota den beste funtzio baten arteko biderkadura bat bezala adieraz daiteke (2.Ekuazioa).

$$\Psi(q, t) = \psi(q)\tau(t)$$

2.Ekuazioa. *Uhin funtzioaren espazioarekiko menpekotasuna eta denborarekiko menpekotasuna banatuta.*

Ordezkatuz (3.Ekuazioa):

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(q)\tau(t) &= \tau(t)\hat{H}\psi(q) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(q)\tau(t) = i\hbar\psi(q) \frac{\partial\tau(t)}{\partial t} \equiv \frac{1}{\psi(q)} \hat{H}\psi(q) \\ &= \frac{i\hbar}{\tau(t)} \frac{\partial\tau(t)}{\partial t} = E \end{aligned}$$

3.Ekuazioa. *Uhin funtzioaren ordezkapena eta garapena.*

Eta askatuz, ondorengo bi ekuazioak lortzen dira (4.Ekuazioa eta 5.Ekuazioa):

$$\hat{H}\psi(q) = E\psi(q)$$

4.Ekuazioa. *Schrödinger-en denboraz independentea den ekuazioa.*

$$i\hbar \frac{\partial \tau(t)}{\partial t} = E\tau(t)$$

5.Ekuazioa. *Denborarekiko menpekotasuna duen zatia.*

Hain zuzen, Schrödinger-en denboraz independentea den ekuazioa (4.Ekuazioa) eta denborarekiko dependentea den ekuazioa (5.Ekuazioa).

Erabilitako operadore Hamiltondarra hainbat kontribuzioen menpekota da (6.Ekuazioa). Alde batetik, nukleoen eta elektroien operadore zinetikoen menpekota (T_n eta T_e), eta bestetik, nukleoen arteko aldarapenak kontutan hartzen dituzten operadoreen menpe (V_{nn} eta V_{ee} hurrenez hurren) eta nukleoen eta elektroiek arteko erakarpen indarrak kontutan hartzen dituen operadorearen menpe.

$$\hat{H}(r_i, R_\alpha) = \hat{T}_N(R_\alpha) + \hat{T}_e(r_i) + \hat{V}_{NN}(R_\alpha) + \hat{V}_{ee}(r_i) + \hat{V}_{Ne}(R_\alpha, r_i)$$

6.Ekuazioa. *Hamiltondar ez-erlatibistak sistemaren energia totala deskribatzeko kontsideratzen dituen bost kontribuzio ezberdinak.*

Menpekotasun guztiak kontutan hartuta, ezinezkoa izango litzateke, modu zehatz batean, Schrödinger-en ekuazioak askatzea sistema monoelektronikoak ez diren sistemetan. Hau dela eta, hainbat hurbilketa egiten dira kalkuluak sinplifikatzeko.

2.2.2 Born-Oppenheimer hurbilketa

Schrödinger-en ekuazioa askatuz, edozein molekularen propietate fisiko-kimiko guztiak lan daitezke. Baina, matematikoki, nahiz molekula edo atomo sistema txiki bat izan, kalkulu hauek oso zailak dira askatzeko.

1927. urtean, Max Born eta J. Robert Oppenheimer ikerlariak frogatu egin zuten hurbilketa baliagarria dela elektroien eta nukleoen mugimenduak modu independentean aztertzea.

Nukleoen masa elektroirena baino askoz handiagoa izanik, hauek oso motel mugitzen dira elektroiekiko. Hau da, elektroiek mugimendu ziklo asko egiten dituzten bitartean, nukleoak oso gutxi mugitzen dira. Hau dela eta, elektroiek, nukleoak karga puntual geldikorrek bezala ikusten dituzte. Era berean, nukleoek, elektroiak karga distribuzio tridimentsional bat bezala ikusten dituzte.

Ondorioz, nukleoak egoera estazionario batean kontsideratuz, beraien energia zinetikoa nulua izango da ($\hat{T}_N = 0$) eta nukleoen arteko distantziak konstanteak izango direnez, egoera estazionarioan daudelako, beraien arteko energia potentzia era berean konstantea izango da ($\hat{V}_{NN} = kte$). Kontsiderazio hauek eginez, Hamiltondarra (6.Ekuazioa) modifikatu egiten da, Hamiltondar elektronikoa (7.Ekuazioa) lortuz.

Hamiltondar elektronikoa erabiliz, Schrödinger-en ekuazio elektronikoa (8.Ekuazioa) osatzen da. Ekuazio hau askatuz, sistemaren uhin funtzio elektronikoa (ψ_e) eta sistemaren energia elektronikoa (E_e) lortzen da.

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(r_i) + \hat{V}_{eN}(r_i) + \hat{V}_{ee}(r_i, R_\alpha)$$

7.Ekuazioa. *Hamiltondar elektronikoa.*

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e$$

8.Ekuazioa. *Schrödinger-en ekuazio elektronikoa.*

Sistemaren E_e eta nukleoen arteko aldarapen potentziala (V_{NN}) kontsideratuz, sistemaren egoera estazionarioaren energia totala (U) lor daiteke (9.Ekuazioa).

$$U(R_\alpha) = E_e(r_i, R_\alpha) + V_{NN}(R_\alpha)$$

9.Ekuazioa. *Sistemaren egoera estazionarioaren energia totala.*

Aipatu bezala, nukleoek, elektroiak karga distribuzio tridimentsional bat bezala ikusten dituzte (10.Ekuazioa). Hau kontsideratuz, eta energia totalaren ekuazioa (9.Ekuazioa) aplikatuz, Hamiltondar nuklearra planteatzen da (11.Ekuazioa).

$$\hat{H}_N(R_\alpha) = \hat{T}_N(R_\alpha) + \hat{V}_{NN}(R_\alpha) + \langle \hat{T}_e(r_i) + \hat{V}_{ee}(r_i) + \hat{V}_{eN}(r_i, R_\alpha) \rangle$$

10.Ekuazioa. *Hamiltondar nuklearra.*

$$\hat{H}_N(R_\alpha) = \hat{T}_N(R_\alpha) + U(R_\alpha)$$

11.Ekuazioa. *Hamiltondar nuklearra 9.Ekuazioa kontsideratuz.*

Hamiltondar nuklearrarekin Schrödinger-en ekuazio nuklearra askatuz (*12.Ekuazioa*), molekularen energia totala (E_{tot}) lortzen da, Hamiltondar nuklearrak bere baitan energia elektronikoaren eta nuklearrari dagozkion operadoreak baititu.

Askatutako E_{tot} balio konstantea izango du egoera elektronikoko bakoitzean. Ondorioz, geometria desberdinentzat (eta ondorioz, egoera elektronikoko desberdinentzat) ekuazioa berriro askatu behar da.

$$\hat{H}_N \psi_N = E_{tot} \psi_N$$

12.Ekuazioa. *Schrödinger-en ekuazio nuklearra.*

Hurbilketaren bidez lortutako E_{tot} ez da zehazki hasieran planteatutako Schrödinger ekuazioaren (*4.Ekuazioa*) \mathbb{E} berdina izango. Hain zuzen, hurbilketatik lortutako balioa, energia elektronikoko (E_e), bibrazional (E_b), errotazional (E_r) eta translazionalaren (E_t) baturarentzako balio hurbildu bat da. Dena den, sistema gehientzat, lortutako balio aproximatu nahiko zehatza da eta ez da esanguratsua Born-Oppenheimer hurbilketak dakarren errorea.

$$E_{tot} = E_e + E_b + E_r + E_t \approx \mathbb{E}$$

13.Ekuazioa. *Energia totalaren hurbilketa.*

2.2.3 Energia potentzial gainazala

Molekula sistemak ongi aztertzeko, behar-beharrezkoa da molekuletako atomoen gainean egiten diren indarrak kontutan hartzea. Sisteman eragiten duten indarrak kontutan hartzen dituen sistemari, supermolekula deritzogu. N atomoetako supermolekula batean, molekula guztietan gertatzen den moduan, $3N$ koordenatu nuklear daude. 3 koordenatu

translazonal eta 3 errotazonal. Azken hauek, nukleoaren arteko distantzia modifikatzen ez dutenez, ez dute eraginik energia potentzian (V). Hau dela eta, V , $3N-6$ aldagaietako funtzioa da. Noski, zenbat eta molekula sistema handiagoa izan, orduan eta aldagai kopurua handiagoa izango da. Grafikoki, gehienez, bi aldagaietako sistema bat irudikatu genezake tridimentsionalki. Supermolekulen analisi kuantikoa ulertzeko bi adibide simple ikusiko ditugu, H_2^+ eta H_2O :

a) H_2^+ . Lehenik eta behin, molekulako hiru partikulak espazioan kokatuko dira.

Nukleo bat koordenatu sorreran, $(0, 0, 0)$ bektorearen bidez adierazita. Beste nukleoa R (X, Y, Z) bektorean. Eta elektroia r (x, y, z) bektorean. Hau kontsideratuz, Hamiltondarra eraikitze da (*14.Ekuazioa*).

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{|r|} - \frac{e^2}{|r - R|} + \frac{e^2}{|R|}$$

14.Ekuazioa. H_2^+ sistemaren hamiltondarra.

Hamiltondar honetan soilik elektroien energia zinetikoari dagokion operadorea, elektroia eta sorrerako koordenatuen dagoen nukleoaren arteko energia potentzialari dagokion operadorea, elektroia eta beste nukleoaren arteko energia potentzialari dagokion operadorea eta nukleoaren arteko energia potentzialari dagokion operadorea agertzen dira. Nukleoaren energia zinetikoari dagokien operadoreak ez dira agertzen, Born-Oppenheimer hurbilketari dagokionez, hauek baztergarriak direlako, aurreko ataletan ikusi bezala. Schrödinger-en ekuazioa jarraituz (*2.Ekuazioa*), $\varphi(x, y, z)$ eta (X, Y, Z) koordenatuen menpe egongo da eta U , (X, Y, Z) koordenatuen menpe. Hau da, sistemaren energia nukleoaren artean dagoen posizioaren araberakoa da [$U = f(R)$]. Funtzio honi esaten zaio energia potentzialaren azalera.

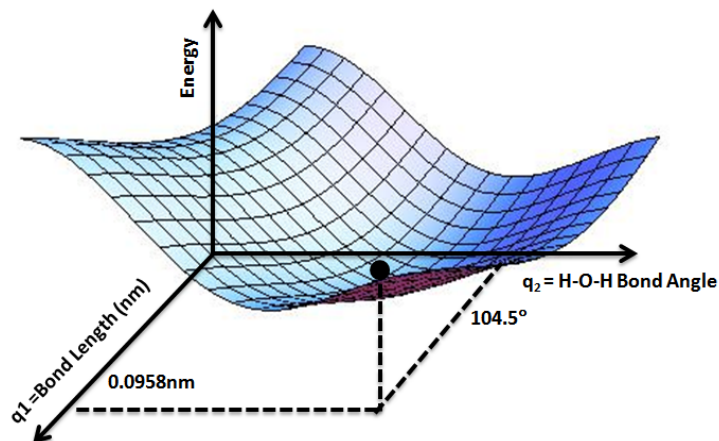
b) H_2O . Orain, energia hiru parametroren funtzioan dago, [$U = f(R_{HO}, R_{OH}, \theta)$].

R_{HO} (hidrogeno batetik oxigenora dagoen distantzia), R_{OH} (oxigenotik beste hidrogenora dagoen distantzia) eta θ (bi loturak eratzen duten angelua).

Kasu honetan, ezin dugu honen irudikapen tridimentsionala egin, lau dimentsio behar direlako. Zenbat eta molekula konplexuagoak izan, orduan eta dimentsio gehiago behar

dira irudikapena egiteko, hasieran aipatu bezala. Irudikapena egin ahal izateko, sistemaren energiaren ekuazioan, θ balioa finkatzen da, adibidez: $\theta = 180^\circ$.

Behin θ balioa finkatuta, U parametroari balio bat ematen zaio eta R_{HO} , R_{OH} -rekiko irudikatzen da (5.Irudia). Prozesua errepikatzen da U parametro balio desberdinentzat. Irudian supermolekularen aukera guztiak agertuko dira, beti $\theta = 180^\circ$ izanik.



5.Irudia. *Ur molekularen energia potentzial gainazala.*

Irudikapen hauetatik informazio baliagarri asko atera daiteke, hala nola, minimo lokalek geometria optimoak adierazten dituzte eta zeladura-puntuak trantsizio egoerekin erlazionatuta daude. Modu honetan, erreakzio kimikoen informazio termodinamikoaz gain, zinetikoa ere lor daiteke.

2.3 Prozedura teknikoak

2.3.1 Geometriaren optimizazioa

U minimizatzen duen disposizio nuklearrari deritzogu orekako geometria. Hau da, EPG diagrametan agertzen diren minimoen konposizio nuklearra izango da molekularen orekako geometria.

Tamaina handiko molekulek, zailtasun faktore bat ezartzen dute. Hain zuzen, zenbat eta molekula handiagoa izan, orduan eta lotura sinple kopuru handiagoa izango ditu, eta ondorioz, konformero egonkorak osatzeko aukera gehiago edukiko ditu. Molekula handientzat ezinezkoa da konformazio guztiak aztertzea, eta ondorioz izan daiteke soilik minimo lokalak aztertzea eta ez minimo globala.

Geometriaren optimizazio kalkuluen helburua, minimo lokaleko geometria molekularrak lortzea da. Horretarako, zenbait prozedurek, soilik U -ren kalkulua errepikatzean oinarritzen dira (konformazio desberdinekin). Prozedura hauek oso ez eraginkorrak dira. Eraginkortasun handiagoa aurkezten dute, U -ren kalkulua eta honen deribatuen kalkulua gauzatzen duten prozedurak. Hain zuzen, deribatuen kalkulu hau gradiente bat osatzen du (U -ren gradiente deiturikoa, ∇U). Gradientearen balioa zero den puntuari, puntu estazionarioa deritzo. Puntu hau, maximo bat, minimo bat edo zeladura-puntu bat izan daiteke.

Kalkuluak egiteko, lehenik eta behin molekularren geometria bat proposatzen da. Horretarako, lan honetan Molden izeneko software-a erabili da. Ondoren, Schrödingeren ekuazio elektronikoa askatuz, eta V_{NN} kontsideratuz, U kalkulatu da. Baita ere U -ren deribatu partzialak, gradienteak. Datuak aztertuz, software-ak beste geometria bat proposatzen du $\nabla U = 0$ egiteko helburuarekin. Prozesu hau konputazionalki merkeagoa izateko, konbergentzia kriterio bat ezartzen da non $\nabla U \approx 0$ bilatuko den. Prozesua errepikatzen da puntu estazionario edo konbergentzia puntu batera iritsi arte.

Aipatu bezala, gerta daiteke konbergentzia puntu hori ez izatea benetako minimo bat, maximo bat zeladura-puntu bat baizik. Ondorioz, erabat ziurtatzeko lortutako konbergentzia puntua minimo bat den edo ez, bibrazio molekularren frekuentzia kalkulu bat egiten da.

2.3.2 Frekuentzia kalkulua

Geometriaren optimizazioaren bitartez molekularren energia elektronikoaren balioa kalkulatu da, U . Hala ere, molekulen nukleoak bibratu egiten dute beraien oreka egoerako posizioaren inguruan.

Geometriaren optimizazioaren bidez lortutako EPG-ko egiturak sailkatu egingo dira bibrazio frekuentzien kalkuluen bitartez. Soilik minimoa kontsideratzen da kalkulaturako bibrazio frekuentzia guztiak positiboak badira. Puntu batek balio negatiboa hartzen badu, puntu kritiko hori maximo bat izango da, eta ondorioz, zeladura-puntu bat izango da.

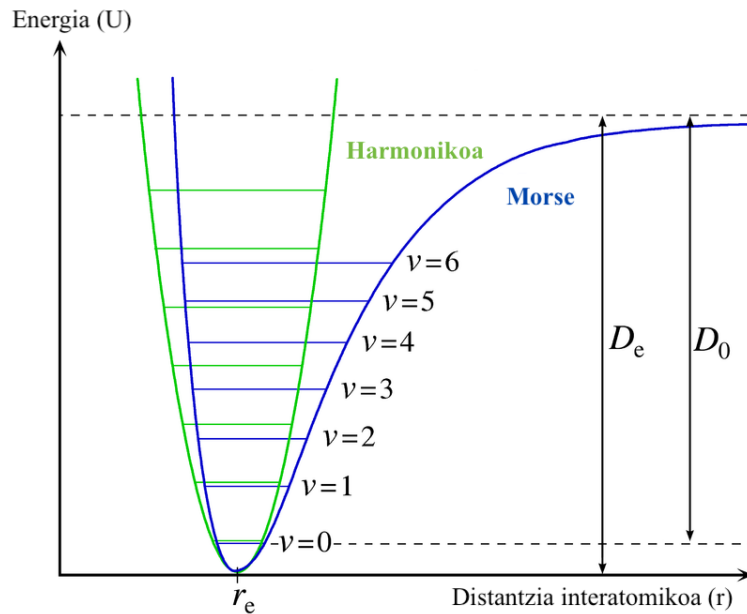
N atomo dituen molekula baten uhin funtzio nuklearra, nukleoen lokalizazioa espezifikatzeko beharrezkoak diren $3N$ koordenatuen funtzioa da. Mugimendu nuklearrak, translazionalak, errotazionalak eta bibrazionalak dira.

Uhin funtzio nuklear bibrazionala, $3N-5$ koordenatuen menpe dago molekula linealen kasuan, eta $3N-6$ koordenatuen menpe molekula ez linealen kasuan.

Mugimendu mota bakoitza espezifikatzeko beharrezkoak diren koordenatu kopuruari, askatasun maila deritzo. Koordenatu hauetako bakoitzak mugimendu modu bat zehazten du, ondorioz, askatasun maila, mugimendu modu posibleen kopurua da.

Bibrazio molekularren frekuentziaren kalkulua sinplifikatzeko, osziladore harmonikoaren hurbilketa kontsideratzen da (*6.irudia*). Hau, lotura indar konstantearen (k) kalkuluan oinarritzen da. Hain zuzen, oszilatzaile harmonikoaren hurbilketaren arabera, lotura indar konstantea, energia potentzialaren koordenatuekiko bigarren deribatu partziala bezala definitzen da.

Lotura indar konstantea (*15.Ekuazioa*) ekuazioan bibrazio frekuentziarekin erlazionatzen da. Ekuazio honetan erreduzitutako masa (μ) erabiltzen da molekularren masa-zentroa bibrazioaren ondorioz ez mugitzeko.



6.Irudia. *Molekula diatomiko baten Morse potentziala, osziladore harmonikoaren hurbilketaren potentziala eta energia maila bibrazionalak.*

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

15.Ekuazioa. *Bibrazio frekuentzia eta lotura indar konstantea erlazionatzeko ekuazioa.*

Ekuazioaren bidez lortutako k balioak definituko du aztertutako konbergentzia puntua minimoa den edo zeladura-puntua den. Hain zuzen, puntu hori benetako minimo bat izan dadin, deribatu partzial guztiak positiboak izan behar dira, eta ondorioz, (15.Ekuazioa) ekuazioa jarraituz, bibrazio frekuentzia guztiak errealak izan behar dira. Deribatu partzial guztiak ez badira positiboak (bat edo gehiago negatiboak badira), konbergentzia puntu hori ez da minimoa izango.

2.4 Metodologia zehatza

Metal-Polimero heterolotura ikertzeko, Gaussian16 programa paketea^[12] erabili da kalkulu guztiak gauzatzeko. Geometriaren optimizazio eta lotura frekuentzien kalkulu guztiak disolbatzaile e_ect (ura) kontutan hartuta egin dira, polarizatutako modelo jarraituaren ekuazio integralen formalismoaren (IEFPCM)^[13] bidez eta DFT formalismoa jarraituz^{[14][15]}. Lehenik eta behin, geometriaren optimizazioak PBE truke-korrelazio funtzionala erabiliz egin da^[16], 6-31+G(d,p) basearekin konbinatuz atomo ez-metalikoentzako^{[17][18]} eta LanL2DZ nukleo potentzial eraginkorra gehi DZ basearekin konbinatuta Au atomoentzako^[19-21] (barne Grimme-ren dispersioaren D3 bertsioa Becke-Johnson moteltzearekin^[22]). Geometria optimizatuekin, bibrazio frekuentzia harmokikoak kalkulatu egin dira gradienteen diferentziazio analitikoaren bidez, ziurtatzeko kalkulaturako egiturak benetako minimoak direla. Ondoren, frekuentzia hauek erabili dira zero puntuko energia bibrazioanala ebaluatzeko eta entalpiari bibrazio-zuzenketa termikoa ($T = 298 \text{ K}$) aplikatzeko (H_{zuzen}). Ondoren, egitura optimizatuetan puntu bakarreko (SP) kalkuluak, 6-311++G(2df,2p) basea erabiliz^[23], egin dira energia elektroniko (E_{elek}) zehatzagoa kalkulatzeko. Modu honetara, espezie bakoitzeko entalpia totala, elkarrekintza entalpiak kalkulatzeko erabiliko direnak, honela emanda dago (16.Ekuazioa).

$$H = E_{\text{elek}} + H_{\text{zuzen}}$$

16.Ekuazioa. Sistemaren entalpia.

3. Emaitzak eta eztabaida

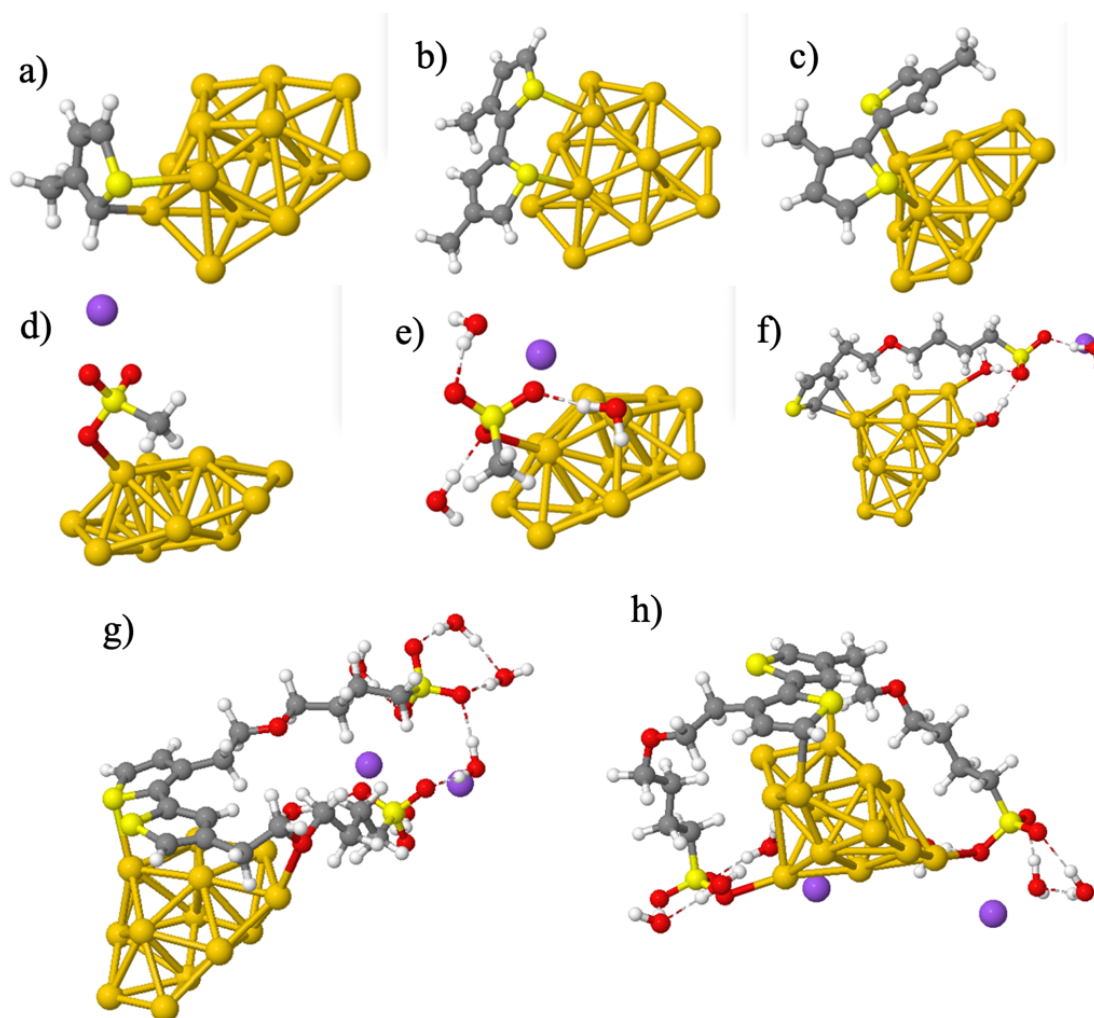
Emaitzei dagokionez, interfasearen hainbat propietate eta ezaugarri aztertu dira. Lehenik eta behin, Au-polimeroaren arteko elkarrekintzak identifikatu dira eta bere elkarrekintza energiak kuantifikatu dira. Ondoren, elkarrekintzek errearen eta polimeroaren propietate elektronikoetan duten eragina aztertu da eta bukatzeko, elkarrekintza desberdinen naturak aztertu dira.

3.1 Interfasea: Elkarrekintza energiak eta geometriak

Atal honetan Au nanopartikula tamaina desberdinen eta polimero eredu desberdinen arteko elkarrekintza energiak eta geometriak aztertuko dira. Sistema eredu desberdinak erabili dira joerak arrazionalizatzeko. *1. Taulan* Au₁₄ eta PTEBS ereduaren arteko elkarrekintzaren inguruko propietateak biltzen dira. Horrela, ΔH , Au-S_{tio} eta Au-S_{sulf} eta Au-O_{sulf} distantziak eta tiofeno eraztunen arteko diedroa ematen dira. Lortutako egitura optimoak *7. Irudian* ikusgai daude. Era berean, propietate berdinak kalkulatu dira Au₃₄ eta PTEBS ereduaren elkarrekintzetarako. Hauek *2. Taulan* bilduta daude, eta lortutako egiturak *8. Irudian* irudikatzen dira. Bi Au sistemekin lortutako ondorioak antzekoak direnez, eztabaida Au₃₄ sistemarekin egingo da, hau errealitatetik gertuago baitago.

Sistema	ΔH (kcal* mol^{-1})	π (Au-S _{tio}) (Å)	π (Au-S _{sulf}) (Å)	π (Au-O _{sulf}) (Å)	θ_{diedro} (Degrees)
Au-Tiofeno	-19,874987	2,79633	x	x	x
Au-Tiofeno (cis)	-30,565908	2,55321 / 2,85353	x	x	-30,131
Au-Tiofeno (trans)	-30,918274	2,70018 / 2,63129	x	x	138,536
Au-Sulfonato	-11,550455	x	3,33862	2,41644	x
Au-Sulfonato (ura)	-17,22485	x	3,56069	2,60464	x
Au-Monomero	-35,651588	3,43721	4,51754	3,90702	x
Au-Dimero (cis)	-37,285241	2,61778 / 3,91251	5,09979 / 8,92123	4,64860 / 8,41876	-23,436
Au-Dimero (trans)	-76,829437	3,63939 / 3,16191	3,50205 / 3,44279	2,48154 / 2,28713	-170,685

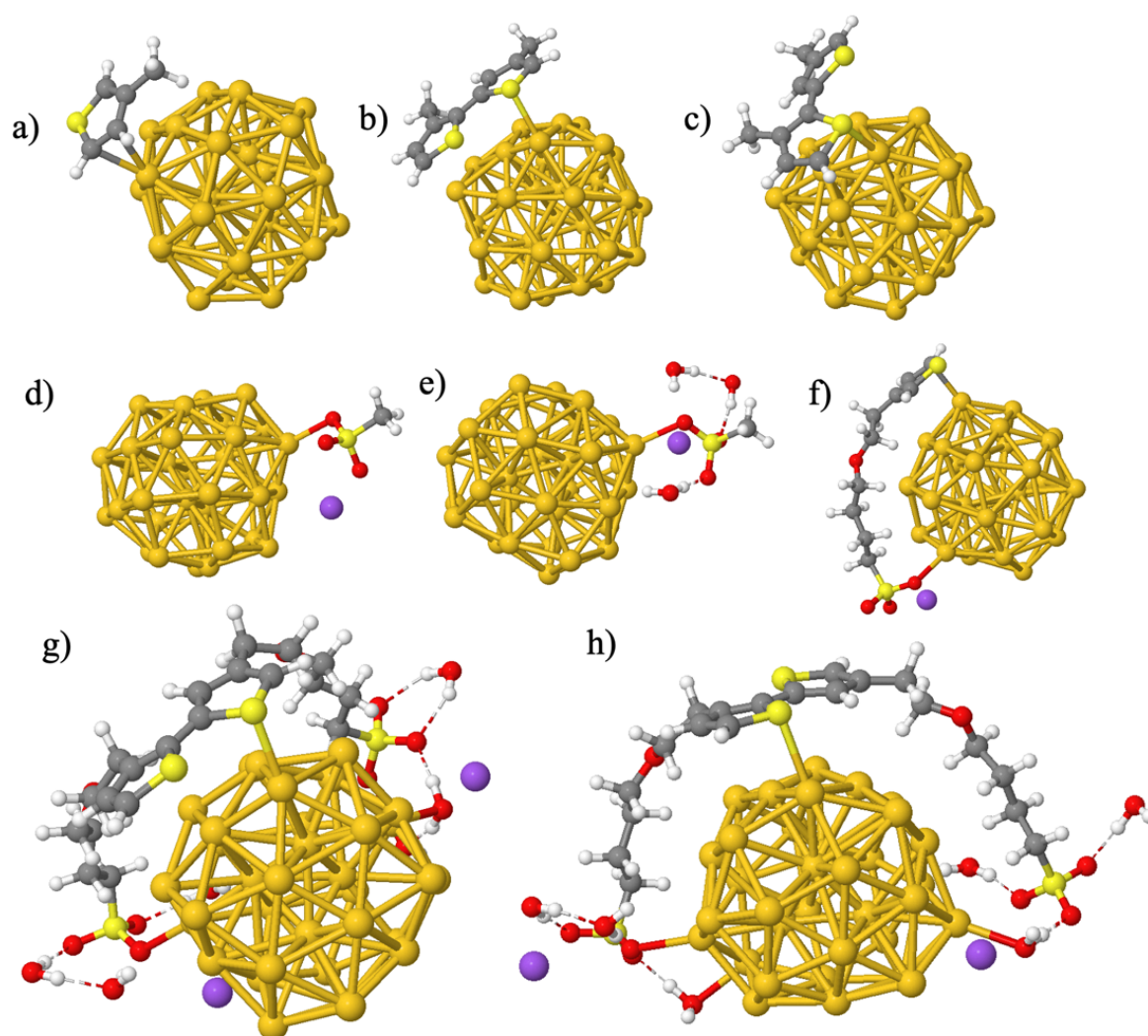
1.Taula. *Au₁₄ nanopartikula eta PTEBS zati desberdinen arteko ΔH elkarrekintza energia, Au-S_{tio} distantzia motzena, Au-S_{sulf} distantzia motzena, eta dimeroen kasuan, tiofeno zikloen diedroa.*



7.Irudia. *a) Au₁₄ – Tiofeno. b) Au₁₄ – Tiofeno (cis). c) Au₁₄ – Tiofeno (trans). d) Au₁₄ – Sulfonato. e) Au₁₄ – Sulfonato (ura). f) Au₁₄ – Monomero. g) Au₁₄ – Dimero (cis). h) Au₁₄ – Dimero (trans).*

Sistema	ΔH (kcal* mol^{-1})	π (Au-S _{tio}) (Å)	π (Au-S _{sulf}) (Å)	π (Au-O _{sulf}) (Å)	θ_{diedro} (Degrees)
Au-Tiofeno	-20,79285	4,02428	x	x	x
Au-Tiofeno (cis)	-33,037693	2,66005 / 3,57238	x	x	-2,556
Au-Tiofeno (trans)	-34,251203	2,71744 / 3,27525	x	x	174,432
Au-Sulfonato	-18,317459	x	3,25207	2,37922	x
Au-Sulfonato (ura)	-19,68305	x	3,3362	2,45092	x
Au-Monomero	-49,153493	4,00354	4,24641	3,04465	x
Au-Dimero (cis)	-63,840068	2,61198 / 4,38995	3,63847 / 4,57433	2,51448 / 3,96490	17,826
Au-Dimero (trans)	-83,618855	2,79116 / 3,41724	4,31889 / 3,63043	2,55292 / 3,58270	-173,333

2.Taula. Au_{34} nanopartikula eta PTEBS zati desberdinen arteko ΔH elkarrekintza energia, Au-S_{tio} distantzia motzena, Au-S_{sulf} distantzia motzena, eta dimeroen kasuan, tiofeno zikloen diedroa.



8.Irudia. a) Au_{34} – Tiofeno. b) Au_{34} – Tiofeno (cis). c) Au_{34} – Tiofeno (trans). d) Au_{34} – Sulfonato. e) Au_{34} – Sulfonato (ura). f) Au_{34} – Monomero. g) Au_{34} – Dimero (cis). h) Au_{34} – Dimero (trans).

Elkarrekintza energiei begiratu, PTEBS ereduarekin lortutako emaitzak banaka aztertuko ditugu. Lehenik eta behin tiofenoetan fijatuko gara, sulfonatoekin jarraitzeko. Bukaeran, monomero osoa eta dimeroak aztertuko dira. Au-tiofeno monomeroarekin elkarrekintza energia -20 kcal/mol ingurukoa dela kalkulatu da. Kasu honetan elkarrekintza C-C karbono lotura bikoitz batetik burutzen da, eta hortaz lortutako Au-S lotura distantzia luzeegia da.

Au₃₄ nanopartikula eta tiofeno dimeroen arteko elkarrekintza entalpiak 33-34 kcal/mol ingurukoak dira, bai *cis* bai *trans* konformazioetan. Bi kasuetan, lotura tiofeno baten S-tik ematen da, Au-S loturak ikusita. Bi eraztunen diedro angeluak erakusten digu bi kasuetan planaritateetik gertu daudela. Hau π sistemaren konjugazioak emandako egonkortasun extrari esker gertatzen da. Bestalde, Au nanopartikula eta sulfonato taldearen arteko elkarrekintzak -20 kcal/mol inguru daude, Au-O lotura emanez. Sulfonato taldea negatiboki kargatuta izanik, elkarrekintza elektrostatikoa nagusi izan liteke kasu honetan. Laburbilduz, kualitatiboki urrea tiofenoari sulfonatoari baino pixka bat sendoago lotzen zaiola ondoriozta genezake.

PTEBS monomero eta dimeroen osagaiekin lortutako elkarrekintza energiak kontutan hartuz, espero liteke Au-Dimero elkarrekintza entalpia -73 kcal/mol ingurukoa izatea, osagai guztiek duten elkarrekintzen batura izanik. Lortutako balioak, ordea, -63 kcal/mol da *cis* konformazioaren kasuan, eta -83 kcal/mol *trans* konformazioaren kasuan, hurrenez hurren. Zer dela eta *trans* dimeroaren elkarrekintza hobestua dago? Erantzuna bilatzeko, C-S-S-C diedro angelua aztertuko dugu. Ikusten denez, *cis* konformazioan planaritatea galdu egin da, 2,5etik 17,8ra pasatuz, *trans* konformazioan planaritatea mantendu egiten delarik 174 gradutan. *Cis* konformazioaren planaritatearen apurtzeak, π deslokalizazioaren galera dakar, eta ondorioz, sistema desegonkortu egiten da. *Trans* konformazioan tiofenoari lotutako kateak askatasun gehiago dute beraien artean ez dituztelako eragozpen esterikorik, *cis* konformazioan kateek duten moduan. Hau dela eta, Au₃₄-Dimero (*cis*) egituran sulfonato- Au elkarrekintza forzatuago dago, elkarrekintza totala ezegonkortuz. Hau agerikoa da Au₁₄-Dimero (*cis*) kasuan, sulfonato batek ez du zuzenean urrearekin interakzionatzen (6.Irudia, g). Hurrengo atalean planaritatearen galeraren ondorio elektronikoak aztertuko dira, besteak beste.

3.2 Propietate elektronikoak: HOMO-LUMO tartea.

Propietate elektronikoen analisia egiteko, orbitalen energiak eta okupazioak aztertu dira, HOMO eta LUMOaren natura aztertzeke eta bien arteko energia diferentziaren eboluzioa arrazionalizatzeko. Lehenik eta behin, interfaseko sistemen eredu isolatuak landu dira, hau da, Au egiturak alde batetik eta PTEBS polimeroaren ereduak beste aldetik. Emaitzak 3.Taulan ikusgai daude.

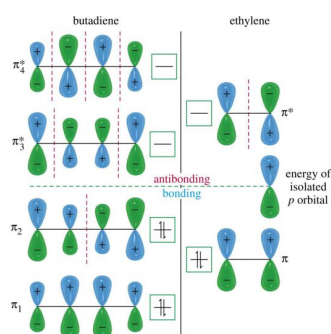
Sistema	HOMO (a.u)	LUMO (a.u)	ΔE (LUMO-HOMO)	θ_{diedro} (Degrees)
Au ₁₄	-0,18433	-0,12681	0,05752	x
Au ₃₄	-0,17401	-0,13093	0,04308	x
Tiofeno	-0,2089	-0,04783	0,16107	x
Tiofeno (trans)	-0,18311	-0,0785	0,10461	163,871
Tiofeno (cis)	-0,18667	-0,07577	0,1109	33,787
Sulfonato	-0,21782	-0,02334	0,19448	x
Monomero	-0,20968	-0,04846	0,16122	x
Dimero (trans)	-0,189	-0,07979	0,10921	145,144
Dimero (cis)	-0,20069	-0,06959	0,1311	-111,99

3.Taula. Sistema desberdinen HOMO, LUMO, ΔE eta θ balioak.

Au nanopartikulen HOMO-LUMO tartea ikusirik, nanopartikula tamaina handitzean HOMO-LUMO tartea txikitzen dela ikusten da, espero bezala. Orbital okupatu gehiago egonik, HOMO en ergiaren balioa handitzen da, eta LUMOarena txikitu, tartea txikitzen delarik. Polimeroari begiratzean, sulfonatoaren kasuan desberdintasuna oso handia dela ikusten da. Sulfonatoaren HOMOa oso egonkorra da urrearen eta tiofenoekin alderatuta, eta LUMOa oso ezegonkorra. Tiofenoaren kasuan, ordea, π sistema edukiz, tartea txikiagoa da eta PTEBS eroankortasuna honek markatuko du, sulfonatoak ez bezala. Tiofeno monomeroan tartea handia izan arren, dimeroan txikituz doa. Horrela, tiofeno (*cis-trans*) sistemetan, HOMO ezegonkortzen da eta LUMO egonkortzen da, tiofeno eraztuenen planaritatearen ondorioz. Sistema planarrean, tiofeno eraztunen π orbitalen konjokazioa ematen da, π orbitalak paraleloki kokatzen direlako. Hau dela eta, π orbital lotzaile eta π^* orbital antilotzaile berriak agertzen dira, guztira, HOMO-LUMO ΔE (edo *gap*-a) txikituz (9.Irudia). HOMOa ezegonkortzen da, eta LUMOa egonkortzen da.

Horrela, tiofeno *cis*-en kasuan $\Delta E = 0,1109$ a.u da eta tiofeno *trans*-en kasuan $\Delta E = 0,10461$ a.u., HOMOa -0.183 eta -0.186 a.u.-ra desengortu delarik (Au isolatuaren kasuan dauden energiatic gertu).

Dimero *cis* eta *trans*-en kasuan, tiofeno eraztunen planaritatearen eragina modu berean nabarmentzen da, bereziki dimero-*trans* en. Kasu honetan, dimero *cis*-en $\Delta E = 0,1311$ a.u da eta dimero *trans*-ena $\Delta E = 0,10921$ a.u. Dimero *cis* eta *trans* sisteman, tiofenoen sisteman gertatzen den moduan, *trans* konformazioan tiofeno eraztunen planaritatea handiagoa da eta ondorioz HOMO-LUMO ΔE txikiagoa da π orbital lotzaile eta π^* orbital antilotzaile berrien agerpena dela eta. *10.a Irudian*, dimero



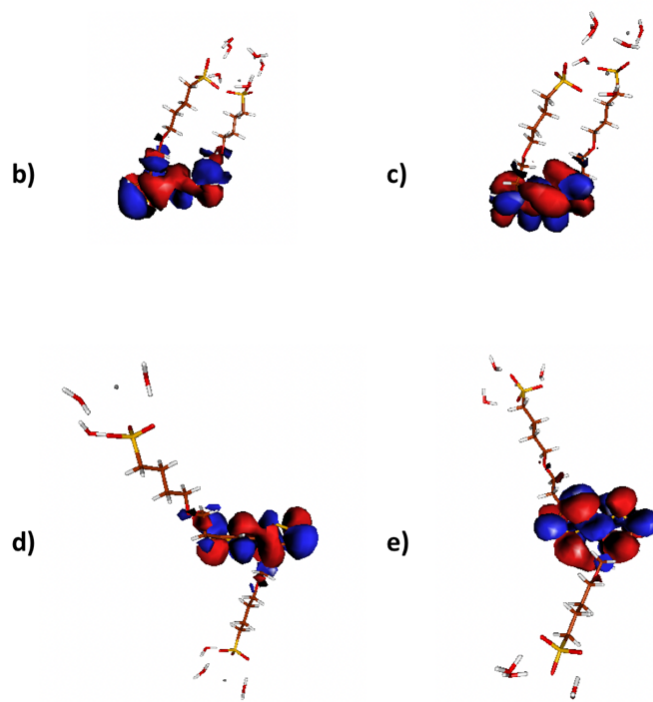
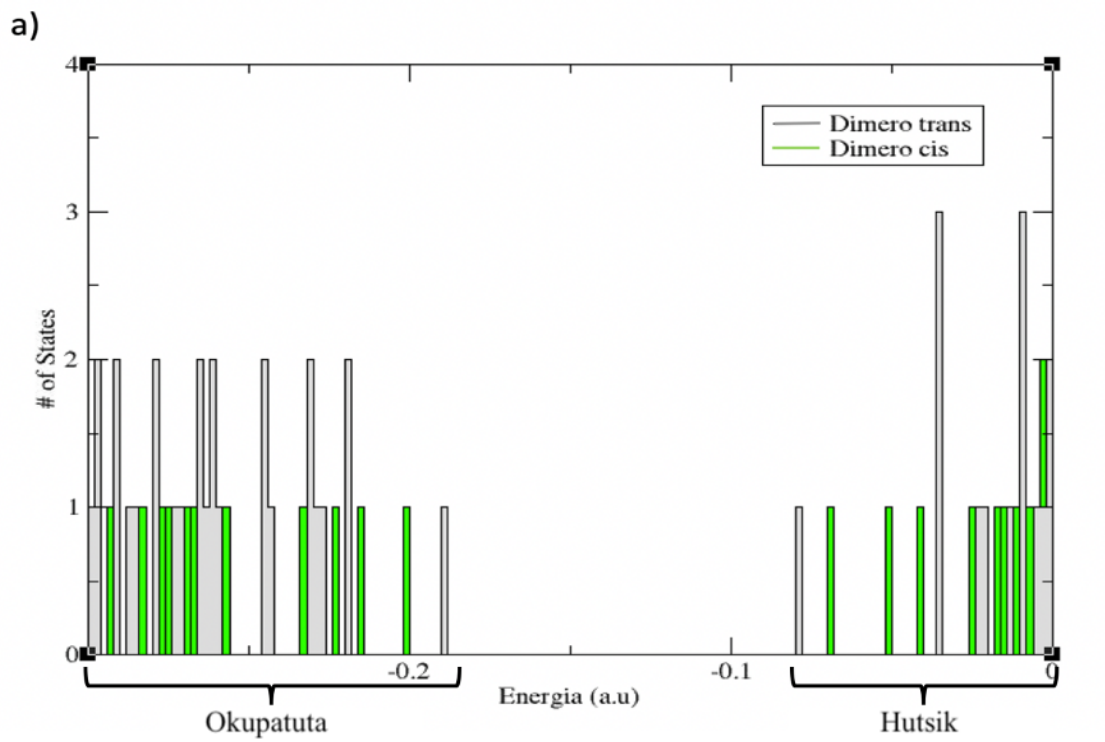
9.Irudia. π sistema konjokatu baten (butadieno) eta π sistema konjokatu gabeko molekula baten (etilenoa) orbital energiak.

Dimero *cis* eta dimero *trans*-en egoera dentsitateak (DOS ingelesez) irudikatu dira (*10.a irudia*). Argi nabarmentzen da desberdintasuna, dimero *trans*-en HOMOa ezegonkortzen da eta LUMOa egonkortu, eraztunen planaritateak sortzen duen π sistema konjokatua dela eta. Hau dimeroen HOMO eta LUMO orbitalen irudietan ikus daiteke (*10.b, c, d eta e irudiak*).

Sistema isolatuen HOMO-LUMO ezaugarriak aztertu ondoren, sistema hibridoen egoera dentsitateak eta HOMO-LUMO tartekak aztertuko dira. Au₁₄-PTEBS sistementzat lortutako emaitzak *4. Taulan* ematen dira, eta Au₃₄-PTEBS sistementzat lortutakoak *5. Taulan*.

Bi Au sistemekin antzeko ondorioak lortzen direnez, eztabaida Au₃₄ nanoegitura erabiliz lortutako emaitzekin egingo dugu. Sistema hibridoan, HOMO eta LUMO mailak nagusiki

urreari dagozkio, *11. Irudian* ikus daitekeen moduan. Hori dela eta, Au_{34} – Dimero sistemen artean, *cis* ala *trans*, antzeko HOMO-LUMO tartea lortzen da, nahiz eta dimero *trans* konformazioak planaritate handiagoa eduki. HOMO eta LUMO orbitalak aztertuz, Au atomoek dute kontribuziorik handiena hauetan, elkarrekintza *cis* dimeroarekin denean (ikus *12.a eta b Irudiak*) ala *trans* dimeroarekin denean (ikus *13.a eta b irudiak*). Polimeroari dagozkion π orbital sistema urre mailen artean interkalatuta dago, (*11b eta 11.d Irudietan* ikus daitekeen moduan). Orbital hauek *12.c eta d*, eta *13.c eta d* irudietan ikus daitezke, dimero *cis* eta *trans*-en kasuetarako, hurrenez hurren.



10.Irudia. a) Dimero cis eta dimero trans dentsitate egoerak. b) Dimero cis HOMO orbitala. c) Dimero cis LUMO orbitala. d) Dimero trans HOMO orbitala. e) Dimero trans LUMO orbitala.

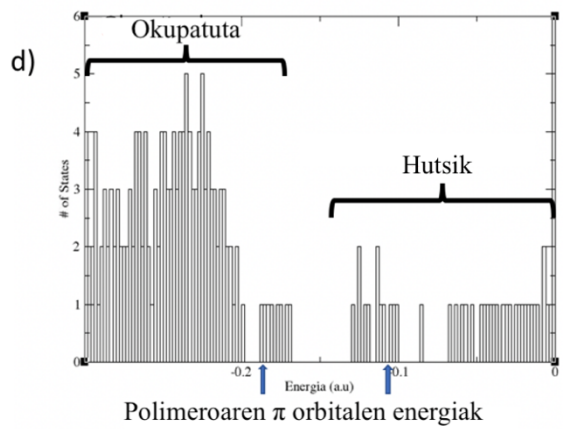
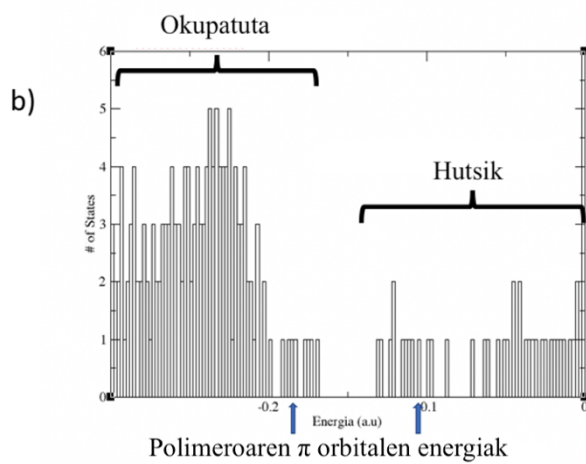
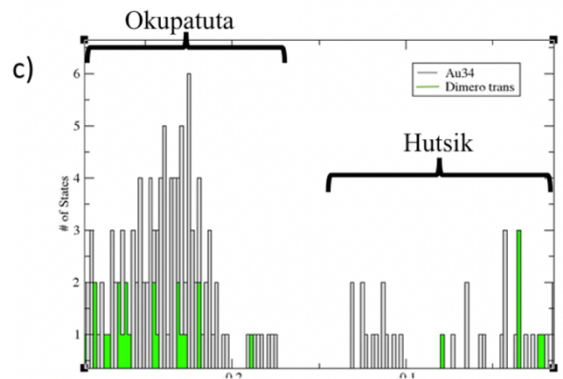
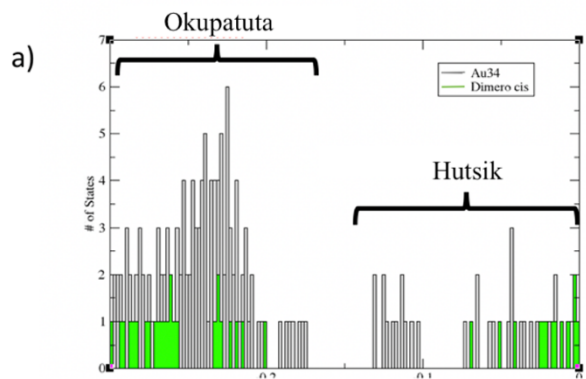
Sistema	HOMO (a.u)	LUMO (a.u)	ΔE (LUMO-HOMO)	θ_{diedro} (Degrees)
Au-Tiofeno	-0,17367	-0,12294	0,05073	x
Au-Tiofeno (cis)	-0,17348	-0,12435	0,04913	-30,131
Au-Tiofeno (trans)	-0,17311	-0,12285	0,05026	138,536
Au-Sulfonato	-0,17911	-0,12791	0,0512	x
Au-Sulfonato (ura)	-0,18043	-0,12573	0,0547	x
Au-Monomero	-0,17404	-0,12103	0,05301	x
Au-Dimero (cis)	-0,17448	-0,12524	0,04924	-23,436
Au-Dimero (trans)	-0,16316	-0,12032	0,04284	-170,685

4.Taula. Au_{14} sistema hibridoaren egoera kitzikatuen HOMO-LUMO orbital energiak eta tiofeno zikloen diedroak.

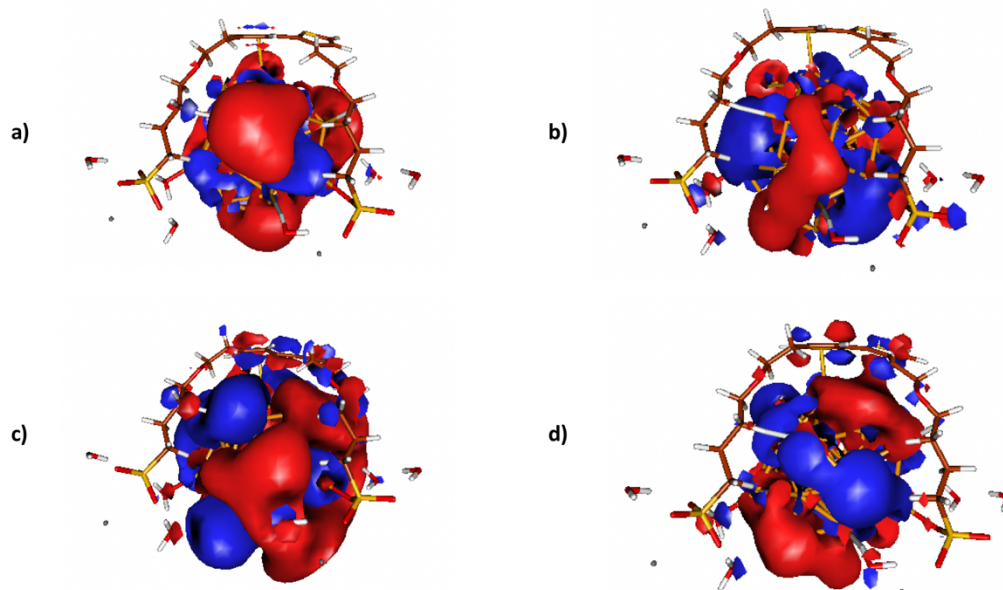
Sistema	HOMO (a.u)	LUMO (a.u)	ΔE (LUMO-HOMO)	θ_{diedro} (Degrees)
Au-Tiofeno	-0,17227	-0,13154	0,04073	x
Au-Tiofeno (cis)	-0,17034	-0,1309	0,03944	-2,556
Au-Tiofeno (trans)	-0,17064	-0,13106	0,03958	174,432
Au-Sulfonato	-0,17335	-0,13126	0,04209	x
Au-Sulfonato (ura)	-0,17372	-0,13208	0,04164	x
Au-Monomero	-0,17176	-0,13125	0,04051	x
Au-Dimero (cis)	-0,16842	-0,13123	0,03719	17,826
Au-Dimero (trans)	-0,16927	-0,12923	0,04004	-173,333

5.Taula. Au_{34} sistema hibridoaren egoera kitzikatuen HOMO-LUMO orbital energiak eta tiofeno zikloen diedroak.

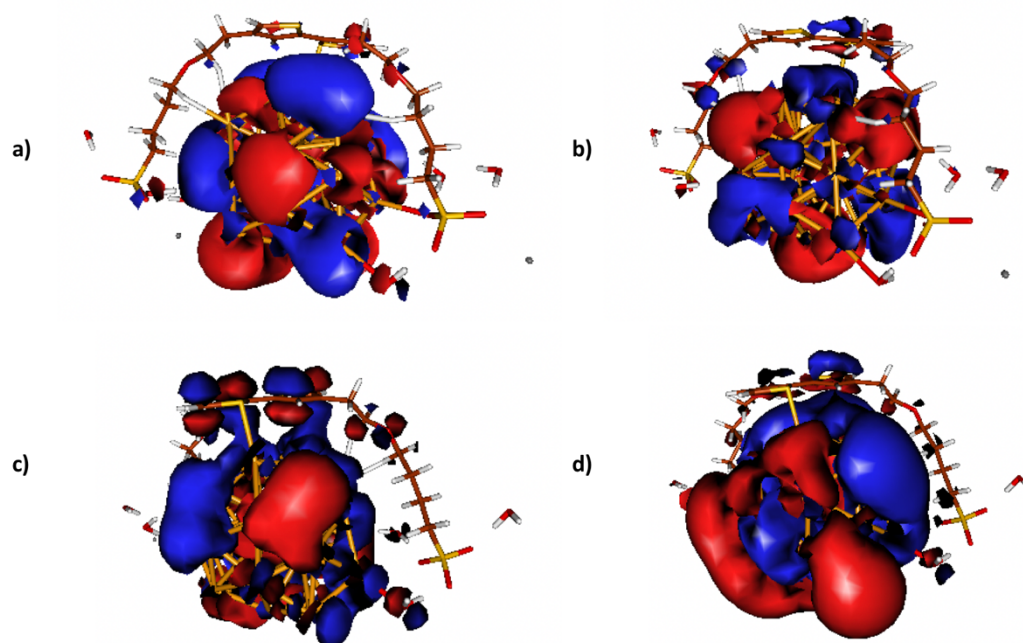
Orbital hauen kasuan, Au – Dimero sistemako dimeroen π orbital lotzaile eta π^* orbital antilotzaile energiak, dimero isolatuaren HOMO-LUMO orbital energiek alderatuz, planaritatearen eragina nabarmendu daiteke. Hain zuzen, *cis* konformazioaren kasuan, Au nanopartikula sisteman sartzean, π orbitala asko desegonkortzen da (-0,20069 a.u \rightarrow -0,17754 a.u), *trans* konformazioan aldaketa gutxi ematen den bitartean (-0,18900 a.u \rightarrow -0,18545 a.u). Eragin desberdintasun honen erantzule, dimeroaren tiofeno eraztunen arteko planaritatea, eta ondorioz π orbitalen arteko konjokazioa, izanik.



11.Irudia. a) Au_{34} eta dimero cis sistema banatuaren DOSen histograma. b) Au_{34} – Dimero cis sistemaren DOSen histograma. c) Au_{34} eta dimero trans sistema banatuaren DOSen histograma. d) Au_{34} – Dimero trans sistemaren DOSen histograma.



12.Irudia. . a) Au_{34} – Dimero cis HOMO orbital. b) Au_{34} – Dimero cis LUMO orbital. c) Au_{34} – Dimero cis π orbital. d) Au_{34} – Dimero cis π^* orbital.



13.Irudia. . a) Au_{34} – Dimero trans HOMO orbital. b) Au_{34} – Dimero trans LUMO orbital. c) Au_{34} – Dimero trans π orbital. d) Au_{34} – Dimero trans π^* orbital.

3.3. Loturaren natura. NBO Analisia

NBO kalkuluen bitartez, loturen orbitalen izaera ondorioztatzen da hauen elektroien populazioa aztertuz. Eredu guztiekin egin da analisia, baina soilik Au_{34} – Dimero (*trans*) sistemarekin lortutako emaitzak analizatuko dira, beste sistemei estrapolagarriak direlako.

Au eta tiofenoaren S-aren arteko elkarrekintzari dagokionez, lotura distantzia 2.78 Å da, eta orbital lotzaile eta antilotzaileen analisiak adierazten digu lotura kobalentea sortzen dela. Horrela, orbital lotzailearen okupazioa 1.6962 e^- da, eta antilotzailearena 0.4683 e^- . Orbital hauen eta urrearen beste orbitalekin bigarren ordeneko elkarrekintza oso sendoak daude, 350 kcal/mol ingurukoak. Honek adierazten digu Au nanopartikularen eta S-aren artean elkarrekintza sendoak ematen direla. Analisi honek kalkulaturako elkarrekintza energiekin bat dator.

Urre eta oxigenoen artean, ordea, elkarrekintzaren natura desberdina da. Sulfonatoaren oxigeno batekin eta bi ur molekulen oxigenoekin elkarrekintzak gauzatzen dira, lehenengoaren kasuan Au-O distantzia 2.55 Å izanik, eta besteen kasuan 2.45 Å eta 2.47 Å izanik, hurrenez hurren. Kasu hauetan, lotura kobalenterik ez da ematen, elkarrekintza elektrostatikoa izanik. Bigarren ordeneko elkarrekintzak begiratuta, asko daudela ikusten da, oxigenoaren orbital okupatuak eta urrearen hutsen artean, eta alderantziz. Elkarrekintza guzti hauen kontribuzioak adierazten digun moduan, elkarrekintza sendoak sortzen dira urre eta oxigenoaren artean. Sulfonatoaren kasuan, taldea negatiboki kargatuta egonik, elkarrekintza elektrostatikoak izatea logikoa da.

Au-Sulfonato eta Au-Ura elkarrekintzak alderatuz, sulfonatoarekin elkarrekintza sendoagoak antzematen dira. Emaitza hauek zentzuzkoak dira, sulfonato taldearen karga negatiboa eta uraren karga neutroa dela eta. Talde anionikoa izateak elkarrekintza elektrostatikoak areagotzen ditu.

4. Ondorioak

Au-PTEBS material hibridoaren propietateak hobeto ulertzeko asmoz, lan honetan bi osagai hauen arteko elkarrekintzak ikertu dira kimika konputazionalaren teknikak erabiliz. Laburbilduz, hauek izan dira ateratako ondorio nagusiak:

- Sistemaren geometria optimizazioaren bitartez, Au nanopartikula eta PTEBS polimeroaren arteko interfasea aztertu da. Bai tiofenoarekin bai sulfonatoarekin Au-S eta Au-O loturak eman daitezkeela ikusi da. Modu honetan, Au nanopartikula PTEBS polimeroarekin errekubrituta gelditu daiteke, nanopartikula desberdinen agregazioa saieztuz.
- Polimeroaren isomeroak aztertuz, *trans* konformazioa modu egonkorrago batean lotzen dela ikusi da. Konformazio honetan, *cis* konformazioan ez bezala, tiofeno eraztunei lotutako kateek ez dute beraien artean eragozpen esteriko handirik aurkezten. Hau dela eta, askatasun maila handiagoa dute dute *trans* konformazioan Au-O loturak eratzeko polimeroaren egitura forzatu gabe.
- *Trans* konformazioan tiofeno eraztunen planaritatea handiagoa da. Honek π sistema konjokatuaren deslokalizazioa ahalbidetzen du, polimeroaren *band-gap*-a txikituz eta, printzipioz, eroankortasuna handituz.^[24] Orbitalen analisiaren bitartez frogatu da *trans* sistema planarragoak *band-gap* txikiagoa aurkezten duela.
- NBO analisiaren bitartez, Au nanopartikularen eta PTEBS polimeroaren arteko Au-S lotura izaera kobalentea eta Au-O lotura izaera elektrostatikoa duela zehaztu da. Bereziki Au-O lotura izaera elektrostatikoa sulfonato (SO_3^-) muturraren karga negatiboa dela eta.

Conclusions

In order to better understand the properties of the Au-PTEBS hybrid material, the interactions between these two components have been investigated in this work using computational chemistry techniques. In summary, these are the main conclusions that have been drawn:

- Through the optimization of the system geometry, the interface between the gold nanoparticle and the PTEBS polymer has been studied. It has been shown that Au-S and Au-O bonds can be given with both thiophene and sulfonate. In this way, the gold nanoparticle can be coated with the PTEBS polymer, preventing the aggregation of different nanoparticles.
- By studying the isomers of the polymer, it has been observed that the *trans* conformation binds in a more stable manner. In this conformation, unlike in the *cis* conformation, the chains attached to the thiophene rings do not present any major steric effect between them. Because of this, they have a higher degree of freedom to form Au-O bonds in the *trans* conformation without forcing the polymer structure.
- In the *trans* conformation the flatness of the thiophene rings is higher. This allows the delocalization of the conjugated π system, reducing the band-gap of the polymer and, in principle, increasing the conductivity.^[24] Orbital analysis has shown that a more planar *trans* system presents a smaller band-gap.
- Through NBO analysis, it has been determined that the Au-S bond between the gold nanoparticle and the PTEBS polymer has a covalent nature while the Au-O bond has an electrostatic nature. Especially the electrostatic nature of the Au-O bond due to the negative charge of the sulfonate (SO_3^-) group.

Bibliografía

- [1] National Geographic Society. Photosynthesis. Recuperado 25 de abril de 2022, de <https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/photosynthesis/>. 2019
- [2] Colaboradores de Wikipedia. *Fotosíntesis*. Wikipedia, la enciclopedia libre. Recuperado 25 de abril de 2022, de <https://es.wikipedia.org/wiki/Fotos%C3%ADntesis>. 2022
- [3] IEA, Key World Energy Statistics, 2013.
- [4] Barber, J., & Tran, P. D. From natural to artificial photosynthesis. *Journal of The Royal Society Interface*. 2012, 10.
- [5] Rogolino, A., Claes, N., Cizaurre, J., Marauri, A., Jumbo-Nogales, A., Lawera, Z., Kruse, J., Sanromán-Iglesias, M., Zarketa, I., Calvo, U., Jimenez-Izal, E., Rakovich, Y. P., Bals, S., Matxain, J. M., & Grzelczak, M. Metal–Polymer Heterojunction in Colloidal-Phase Plasmonic Catalysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2022, 13(10), 2264–2272.
- [6] Colaboradores de Wikipedia. Nanopartícula. Wikipedia, la enciclopedia libre. Recuperado 2 de mayo de 2022, de <https://es.wikipedia.org/wiki/Nanopart%C3%ADcula>. 2021.
- [7] Márquez Durán, E., Hernández Moreno, D., Prado Míguez Santiyán, M., Soler Rodríguez, F., & Pérez López, M. *LAS NANOPARTÍCULAS Y SUS APLICACIONES BIOMÉDICAS*. Universidad de Extremadura. <https://dehesa.unex.es:8443/bitstream/10662/11784/1/978-84-09-25218-3.pdf>. 2021.
- [8] Osorio Anaya, A. M., Manrique Fajardo, J. J., & Cornejo Sánchez, Ó. ESTUDIO TEÓRICO DEL PLASMÓN EN NANOESFERAS DE ORO. *Rev Soc Quím*

Perú. <http://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v85n4/2309-8740-rsqp-85-04-432.pdf>.
2019.

- [9] Zubiria Ulacia, M. Eszitazio Elektroniko Kolektiboak Nanokluster Metalikoetan. *Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea*. **2017.**
- [10] Sugumaran, S., Jamlos, M. F., Ahmad, M. N., Bellan, C. S., & Schreurs, D. Nanostructured materials with plasmonic nanobiosensors for early cancer detection: A past and future prospect. *Biosensors and Bioelectronics*. 2018, *100*, 361–373.
- [11] Levine, I. N. Quantum Chemistry (5 Sub ed.). *Prentice Hall College Div*. **1999.**
- [12] Frisch, M. J. et al. . Gaussian 16 Rev B.01; *Wellingford, CT*, **2016.**
- [13] Scalmani, G.; Frisch, M. J. Continuous Surface Charge Polarizable Continuum Models of Solvation. I. General Formalism. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110.
- [14] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
- [15] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- [16] Perdew, K., J. P.; Burke; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865
- [17] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. Influence of Polarization Functions on Molecular-orbital Hydrogenation Energies. *Theor. Chem. Acc.* **1973**, *28*, 213-22
- [18] Franck, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, J. S.; Binkley, D. J.; DeFrees, J. A.; Pople, J. A.; Gordon, M. S. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665.

- [19] Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations – potentials for the transition-metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- [20] Wadt, W. R.; Hay, P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations – potentials for main group elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- [21] Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations – potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [22] Grimme, S., S.; Ehrlich; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comp. Phys.* **1456**, *32*, 1456.
- [23] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-consistent Molecular Orbital Methods XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [24] Zarketa, I. PTEBS polimeroaren egitura eta propietate eroaleak fotosintesi artifizialean aplikatzeko. **2019**.