



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO.**

**Estudio computacional de tinte Índigo y derivados.
Para su uso en celdas solares.**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN CIENCIA DE LOS MATERIALES.**

**Presenta:
M. C. Francisco Cervantes Navarro.**

**ASESOR:
Dr. Daniel Glossman-Mitnik.**

CHIHUAHUA, CHIH.

Febrero, 2013

RESUMEN

Se realizó un estudio teórico del tinte Índigo como molécula base y de algunos derivados, el Dicloroíndigo, el Thioíndigo, el Selenoíndigo y el Tetrabromoíndigo, también se incluyó el estudio del Hemi-Índigo. Todos los tintes anteriores fueron analizados para su utilización como sensibilizadores en una celda dólal sensibilizada por colorantes (DSSC). Sus propiedades fueron comparadas a las propiedades del resto de los componentes de la celda solar, el electrolito y el óxido semiconductor.

Como electrolito se tomó en cuenta al Yoduro/Triyoduro (I/I_3^-) y como óxido semiconductor se estudió un clúster de Óxido de Zinc el $(ZnO)_{12}$ de forma esférica, además se contempló al Óxido de Zinc y al Óxido de Titanio, TiO_2 , para la comparación de las energías de los orbitales moleculares ocupados más altos (HOMO) y las energías de los orbitales moleculares no ocupados más bajos (LUMO).

Los cálculos se realizaron con la teoría de funcionales de la densidad (DFT) utilizando los programas Gaussian 03 y Gaussian 09. El funcional seleccionado fue B3LYP con el conjunto de bases 6-31G(d,p). Además se empleó la teoría de los campos autoconsistentes dependientes del tiempo (TD-SCF) en el marco de la DFT dependiente del tiempo (TD-DFT) y la configuración de interacción simple (CIS).

Todo lo anterior nos da como conclusión que para el clúster $(ZnO)_{12}$ el mejor es el Índigo y para el TiO_2 el mejor es el Tetrabromoíndigo, mientras que ningún tinte presentó propiedades adecuadas para funcionar con el ZnO, así que recomiendo que de querer utilizarse ZnO con estos tintes necesita ser nanoestructurado y sus niveles experimentales de HOMO y LUMO, necesitan ser definidos.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer y dedicar esta tesis a mi esposa Vanessa, que sin ella nada de esto habría sido posible, gracias por tu paciencia, ímpetu y apoyo moral.

Agradezco a todos mis familiares y amigos, que con el simple hecho de estar al pendiente de nosotros nos hicieron sentir menos aislados, transmitiendo sus buenos deseos y su animo a mi esposa y a mí.

Y agradezco a Dios, porque nunca lo he sentido lejos de mí.

También dedico esta tesis a la memoria de mi amiga Claudia Patricio Castillo Morquecho. Que descanse en paz.

RECONOCIMIENTOS

Agradezco a mis compañeros cuyos consejos, críticas, dudas y opiniones, ayudaron a que este trabajo diera mejores frutos.

Agradezco al doctor Glossman y a la doctora Flores, por apoyarme en mis dudas y brindándome el espacio para presentar los avances de esta tesis en los seminarios del grupo, sin esos espacios este trabajo habría sido más arduo. Y por apoyarme aun cuando inicialmente estaba muy fuera de lugar.

Agradezco a CIMAV y todos dentro del mismo, que directa e indirectamente participaron del proyecto de mi tesis, por aceptarme, acompañarme y ayudarme a finalizar esta etapa de mi carrera.

Agradezco a CONACyT, primero que nada por la beca, y después por promover el desarrollo de personas de escasos recursos, como su servidor; que no contamos más que con las energías para hacer nuestros sueños realidad y con su apoyo para lograrlo.

Justificación.

Como se ha visto las celdas solares son de gran interés científico; para este proyecto se contemplo el uso de Celdas Solares Sensibilizadas por Tinte (DCSC), y ya en particular se empleara el ZnO, por ser un material que en los años recientes ha tomado gran impulso en el campo de celdas solares nanoestructuradas, además de ser un material de elaboración 100% nacional.

En esta tesis se simulará y optimizará una DCSC determinada, mediante el desarrollo de un programa en especial, el cual puede ser el inicio de la elaboración de una paquetería para optimización y simulación de dispositivos en un proyecto futuro. También es importante recalcar que mediante la simulación de dispositivos se ahorra tiempo, materiales y costos económicos.

El colorante Índigo ha sido conocido desde hace cientos de años como un colorante de una gran estabilidad natural, su estructura química actual fue formalmente determinada en la década de 1860 por Adolf Baeyer y a finales de ese siglo se desarrollo una enorme industria manufacturera de del tinte en forma sintética, de hecho aun ahora podemos ver su influencia en la mezclilla azul.

Una de las propiedades más sobresalientes del tinte es su absorción de la luz, 540 nm en fase gas. Dicha característica se define gracias a la presencia de varios cromóforos típicos tales como la fusión de un anillo bencénico y un anillo de 5 miembros, además de los grupos funcionales carbonilo y anima, sin olvidar los dobles enlaces de Carbono.

Pero a pesar de que se han realizado estudios de la relación entre la estructura electrónica del tinte y sus propiedades desde hace mucho tiempo, estudios sobre su triple estado de excitación son relativamente recientes.

Por todo lo anterior el análisis teórico de una DCSC de ZnO sensibilizada con tinte Índigo, resulta de un gran interés, ya que sus propiedades independientes podrían complementarse en mejora de las celdas solares.

Mediante estos y futuros experimentos se busca mejorar la absorción del espectro solar tanto de lo visible como del rango infrarrojo, también incrementar la movilidad hueco-electrón, mejorar la morfología de los estados sólidos de la celda y diseñar las propiedades electrónicas y geométricas de los materiales de la DCSC. Aun cuando existen antecedentes de este tipo de desarrollos no se han aplicado a los materiales citados y mucho menos a la simultánea simulación y optimización de la celda solar objeto de estudio.

Hipótesis de trabajo.

Para este trabajo de investigación se ha definido como hipótesis, que el empleo del tinte Índigo tiene propiedades adecuadas para funcionar como sensibilizador en una celda solar sensibilizada por pigmentos (DSSC), con el semiconductor Óxido de Zinc. Otra Hipótesis es que el empleo de los sustituyentes permitirá mejorar dichas propiedades de la DSSC.

Lo anterior se probará mediante un estudio teórico a través de la química computacional, en el marco de la teoría de funcionales de la densidad (DFT). Tomando en cuenta los niveles de los respectivos HOMO y LUMO de cada molécula, bajo el criterio de que la una amplia diferencia entre el HOMO del donador y el LUMO del aceptor, permite un mejor desempeño; y que el LUMO del aceptor debe ser menor pero muy próximo al del donador, para que la transferencia de electrones sea eficiente.

Objetivos.

Los objetivos se centran en los elementos necesarios para poder tomar la decisión de cual tinte funcionará mejor para una DSSC.

Objetivos generales.

El objetivo general de esta investigación es el estudio, mediante química computacional de una DSSC. En este caso el semiconductor de Óxido de Zinc (ZnO) sensibilizado con tinte Índigo y algunos derivados; para medir las propiedades de cada molécula y comparar dichas propiedades, para probar cual sería mejor para su uso en la conversión de energía solar a energía eléctrica.

Objetivos particulares.

La caracterización de la molécula Índigo, mediante química computacional y la validación con datos experimentales.

La caracterización de la molécula con algunos sustituyentes, tales como: Cl, Br, S y Se. También se probará el Hemi-Índigo.

La caracterización de la molécula del Óxido de Zinc, mediante química computacional.

Comparar las propiedades de todas las moléculas para determinar cuál será la mejor elección para su uso en DSSC.

Introducción.

En el contexto de la energía solar el desarrollo de celdas solares orgánicas eficientes y estables constituye el siguiente paso en el desarrollo de dicha tecnología. La conversión de energía solar basada en materiales orgánicos es un campo de investigación y desarrollo relativamente joven en el área de la fotovoltaica.

La explotación práctica de esta tecnología requiere finalmente la fabricación de dispositivos que exhiban tanto poder de conversión como largos tiempos de vida y, desafortunadamente, hasta ahora no ha sido posible combinar una eficiencia óptima de estos dispositivos con una buena estabilidad y bajo costo de producción (Li *et Alia*, 2005). Durante la última década se han desarrollado dos grandes familias dentro de este campo, llamados dispositivos nanocristalinos sensibilizados por pigmentos o de Grätzel y dispositivos todo-orgánicos.

Sin embargo, estas dos grandes familias se han desarrollado independientemente mostrando sólo pequeños solapamientos.

En las celdas de tipo Grätzel, una monocapa de un sensibilizador orgánico (la tinta fotosensible) se adsorbe en las paredes porosas de una capa de un Óxido semiconductor como el TiO_2 . Tras la absorción de un fotón, el electrón excitado en la molécula del sensibilizador se transfiere inmediatamente a la banda de conducción del TiO_2 , después de lo cual el electrón se difunde a través de la red porosa hasta el electrodo (por donde se canaliza la electricidad producida). La molécula del sensibilizador oxidada se reduce al estado original mediante el suministro de electrones a través de un electrolito líquido dentro de los poros (Mori y Yanagida,

2006). Las celdas basadas en este concepto muestran eficiencias de conversión de energía de hasta un 11% (Chiba *et Alia*, 2006).

Algunas de las modificaciones más interesantes en este tipo de celdas solares son la sustitución del sensibilizador por un material con mayor absorción en las zonas roja e infrarroja del espectro y del electrolito líquido por un conductor de huecos sólido, con lo cual se mejora la estabilidad de la celda.

Todos los resultados obtenidos hasta ahora claramente señalan la necesidad de nuevos materiales con mayor absorción en la zona de principal emisión del espectro solar, junto con un mejor ordenamiento y mayores movilidades con el fin de aumentar las prestaciones fotovoltaicas de las celdas solares orgánicas e híbridas.

Es en este contexto donde se enmarca este proyecto. Las herramientas que proporciona la química computacional y el modelado molecular permiten diseñar dichos materiales contribuyendo así a desarrollar estos objetivos que son cada vez más demandados por nuestra sociedad. Estas herramientas serán aplicadas al estudio y caracterización por métodos de química computacional.

En primera instancia se seleccionó el tinte base de estudio, después de una intensa búsqueda bibliográfica, se seleccionó el tinte Índigo, debido principalmente a que la máxima longitud de onda de absorción está en una zona media del espectro visible; 540nm en fase gas, a 588nm en un solvente no polar y a 606nm en solvente polar o en estado sólido (Serrano-Andrés y Roos, 1997). Además es importante señalar que dicho tinte cuenta con un intenso uso en la industria.

Después se definió el resto de los materiales para la celda solar sensibilizada por tintes (DSSC), como electrolito se tomo en cuenta al Yoduro/Triyoduro (I-/I₃⁻) y como oxido

semiconductor se estudio un clúster de Óxido de Zinc el (ZnO)₁₂ de forma esférica (Flores-Hidalgo *et Alia*, 2011), además se contemplo al Óxido de Zinc(Nénon *et Alia*, 2012) y al Óxido de Titanio, TiO₂ (Asbury *et Alia*, 2001), estos últimos datos se tomarían de otras referencias ya que, para los artículos, no se realizaron estudios de química computacional con los Óxidos metálicos.

Los tintes que se estudiaron son el Índigo con algunos sustituyentes (Cl, S, Se, Br) y el tinte Hemi-Índigo. Con la sustitución de estos electroattractores o electroaceptor, se busca incrementar la reactividad de la molécula, con lo cual sus propiedades de nucleofilicidad y electrofilicidad se verán modificadas. Todas las moléculas estudiadas, a excepción del Hemi-Índigo, son colorantes sintetizados y utilizados en la industria (Travasso *et Alia*, 2003).

Y con respecto al Hemi-Índigo, estas moléculas fueron sintetizadas por Ikegami y Arai (2003), y fue estudiada por Jacquemin (2007) para sus propiedades fotocromicas. Sus propiedades han resultado similares a las del Índigo, por lo que será interesante comparar sus propiedades con el resto de las moléculas propuestas.

Como los parámetros principales para la evaluación de los tintes y los elementos de la DSSC, fueron las energías de los orbitales moleculares ocupados más altos (HOMO) y las energías de los orbitales moleculares no ocupados más bajos (LUMO).

Los tintes debían tener el LUMO menos negativo que el LUMO del Óxido semiconductor, mientras ningún tinte debería tener el HOMO menos negativo que el potencial de reducción del electrolito.

Los cálculos se realizaron con la teoría de funcionales de la densidad (DFT) utilizando los programas Gaussian 03 y Gaussian 09. El funcional seleccionado fue B3LYP (Perpète y Jacquemin, 2009) con el conjunto de bases 6-31G(d,p) (Guillaumont y Nakamura, 2000 y Ji y

Shen, 2009). Además se empleo la teoría de los campos autoconsistentes dependientes del tiempo (TD-SCF) en el marco de la DFT dependiente del tiempo (TD-DFT) y la configuración de interacción simple (CIS). Todo soportado con la literatura correspondiente, aunque para el clúster de $(\text{ZnO})_{12}$, resulta que no es la química adecuada, se empleo la misma para comparar de mejor manera los niveles de HOMO y LUMO.

Los espectros de absorción son muy relevantes para el estudio, pero los de emisión son poco tomados en cuenta, sin embargo al realizar los estudios, consideramos que la relación de la energía absorbida con la emitida, puede ser de interés para este y otros trabajos de investigación.

Además el trabajo de los sitios reactivos ayuda a entender mejor cómo interactúan las moléculas con el Óxido metálico.

También fue de interés obtener resultados con solventes de los tintes, y debido a que en bibliografía aparecieron resultados con Índigo y Thioíndigo (Jacquemin *et Alia*, 2005 y 2006) se decidió probar estos con varios solventes y la familia M06, ya que la bibliografía mostraba que el mejor, hasta el momento parecía ser PBE0.

Figura 5-1 Distancias y ángulos principales en Índigo.

En la Figura 5-1, se muestran los datos cristalográficos de la molécula del Índigo, se obtuvieron de la base de datos de Materials Studio (Índigo b). Los cuales corresponden a lo publicado por Peter Süsse *et Alia* (1988). Quienes determinaron una estructura cristalina refinada del Índigo, mediante datos de un sincrotrón.

Cálculo de optimización y frecuencias.

Utilizamos los datos experimentales como datos de entrada para hacer el cálculo de optimización geométrica, ya que son los datos reales mas aproximados que podemos tener, ya que para los cálculos se considera que la molécula está aislada, por lo que aun los datos experimentales no nos dan datos con los cuales poder estudiar la molécula.

Tal vez por ello, algunos, refieren al cálculo de optimización geométrica como cálculo de relajación, cuando se parte de datos experimentales. Pues se podría decir que la molécula cuando fue experimentalmente estudiada, estuvo sometida a esfuerzos, por moléculas adyacentes y/o por el diluyente utilizado; y como esos esfuerzos no se contemplan en el cálculo, los átomos se organizan de una forma más óptima y con menos energía que la de algunos estudios como la difracción de rayos X.

Conjuntamente con el cálculo de la estructura óptima, se realizará el cálculo de las frecuencias de oscilación entre los átomos. Los resultados de dicho cálculo nos proporcionarán las frecuencias en las cuales vibran los átomos de la molécula, o, dicho de otra manera, cómo reaccionarán ante una excitación externa. Más en concreto podremos definir en base a dichas vibraciones que átomos son los más afectados por la interacción externa.

De este cálculo, los programas de química computacional pueden extraer los datos necesarios para presentarnos su espectro IR. La interacción de radiación de tipo infrarrojo con moléculas genera alteraciones detectables en el comportamiento vibracional y rotacional de esas moléculas y a través de estas alteraciones podemos determinar los parámetros que definen la geometría molecular. Lo anterior nos permitirá comparar los datos obtenidos con datos experimentales, para validar que el cálculo de optimización geométrica y de frecuencias nos entrega resultados apegados a la realidad.

El trabajo computacional se estableció como optimización geométrica mas cálculo de frecuencias, con en el funcional híbrido de Becke con aproximaciones no locales a la correlación de Lee, Yang y Parr (B3LYP), en base a lo reportado por Jacquemin y Perpète (2009). Ellos muestran que, es el más adecuado para la representación de tintes tipo Índigo, incluso para varios sustituyentes.

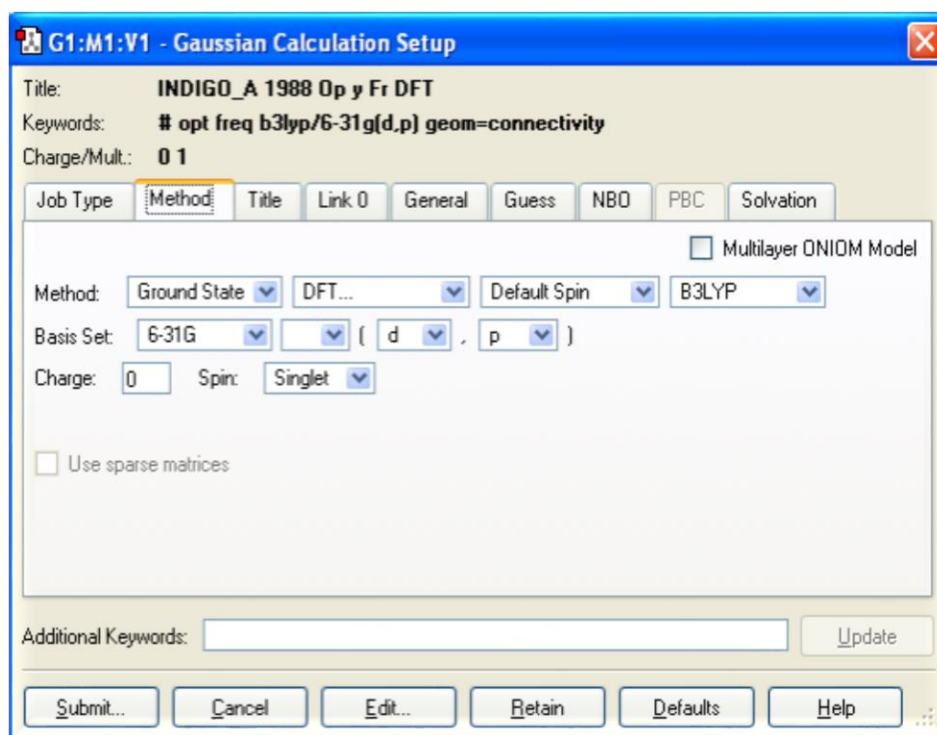


Figura 5-2 Configuración de entrada para cálculo de optimización, Gaussian 03.

En la Figura 5-2 se muestra la configuración del cálculo y el conjunto de bases que se empleo fue una combinación lineal de 6 funciones gaussianas para los orbitales atómicos internos, 2 conjuntos base para los orbitales atómicos de valencia uno con 3 funciones gaussianas y otro con 1 (Guillaumont y Nakamura, 2000), también se contemplan funciones de polarización con orbitales tipo d para los átomos grandes y tipo p para el hidrógeno (Hong-Fang Ji, Liang Shen, 2009).

Cabe mencionar que para los sustituyentes se empleo la molécula sin optimizar del Índigo y por medio del GaussView se colocaron los sustituyentes.

En el caso del Dicloroíndigo se hicieron las sustituciones como se muestra en la Figura 5-3.

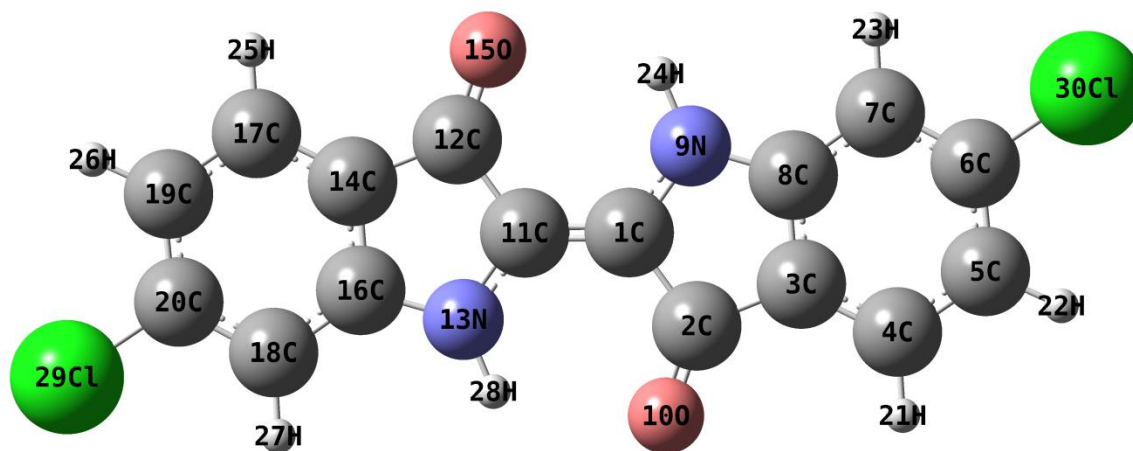


Figura 5-3 Dicloroíndigo, geometría optimizada.

Lo anterior con el fin de poder compararlo con datos experimentales, geoméricamente hablando, datos publicados por Peter Süsse y R. Wfische (1978).

Del mismo modo, en el caso del Selenoíndigo se hicieron las sustituciones como se muestra en la Figura 5-4.

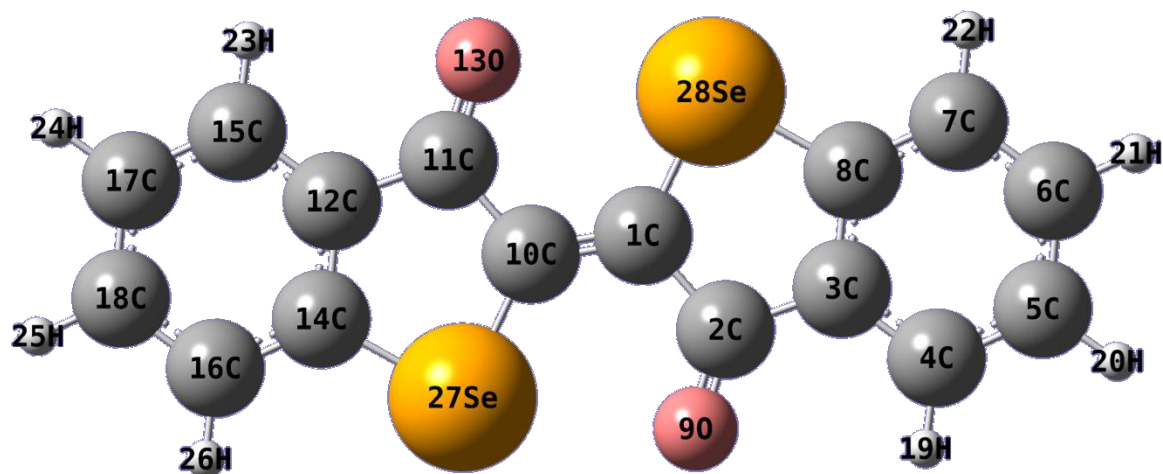
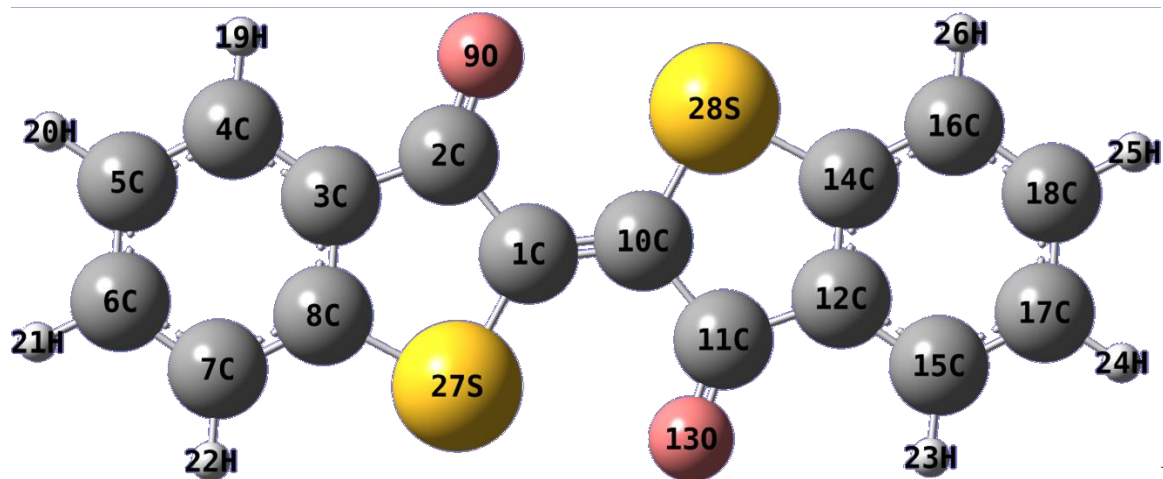


Figura 5-4
Selección
digo,

geometría optimizada.

Lo anterior con el fin de poder compararlo con datos experimentales, geoméricamente hablando, datos publicados por Peter Süsse *et Alia* (1973).

Aun que para las moléculas de Thioíndigo (Jacquemin, *et Alia*, 2005), Tetrabromoíndigo y Hemi-índigo (Ikegami y Arai, 2003), no se cuenta con una base de comparación geométrica, las moléculas quedaron como se muestra en la Figura 5-5, 5-6 y 5-7 respectivamente.



Figura

5-5 Thioíndigo, geometría optimizada.

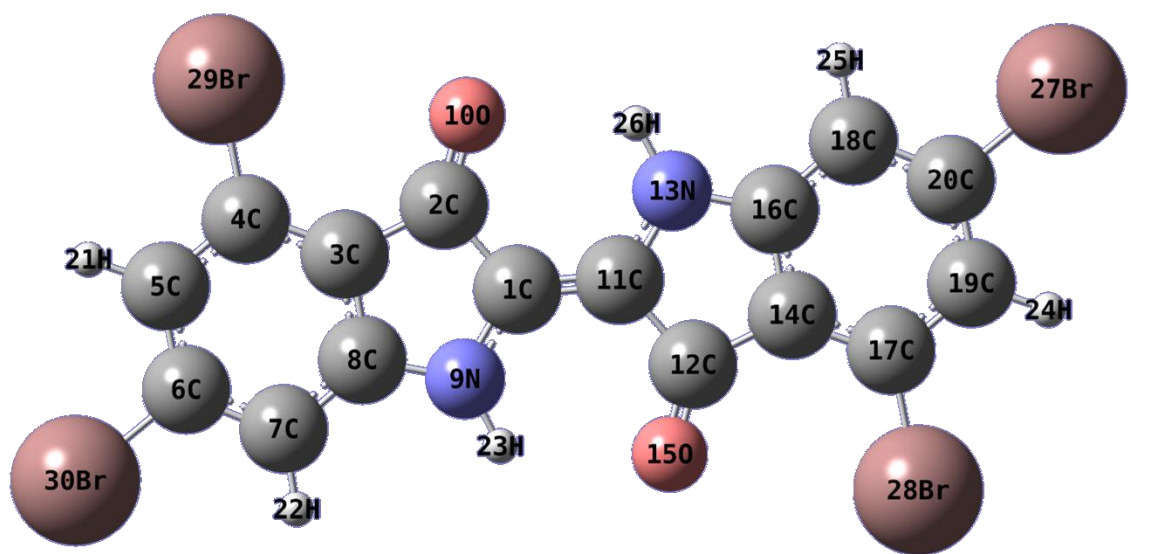


Figura 5-6 Tetrabromoíndigo, geometría optimizada.

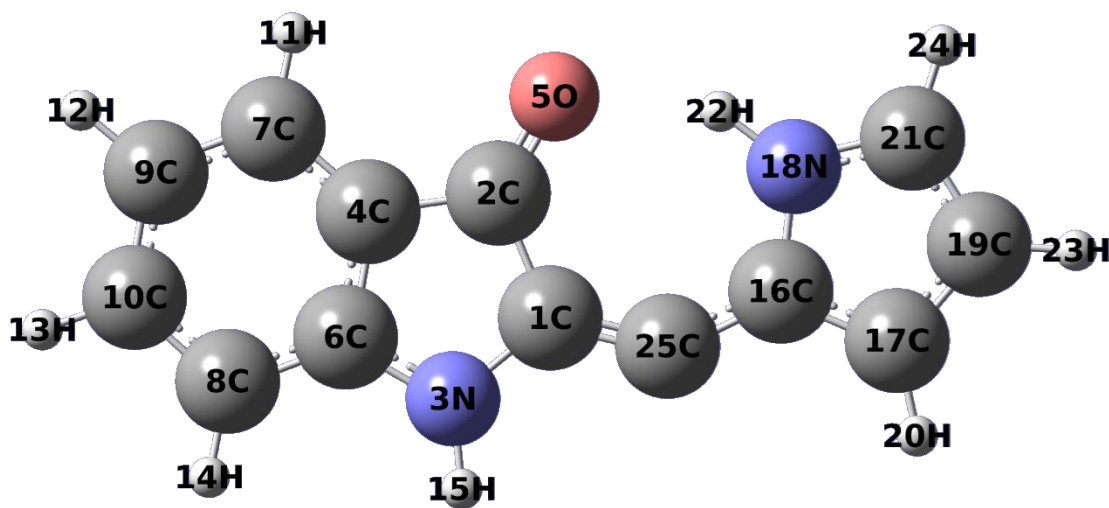


Figura 5-7 Hemi-índigo, geometría optimizada.

Para el Óxido de Zinc se estudiará el clúster de $(\text{ZnO})_{12}$, que se muestra en Figura 5-8, ya que se han reportado valores del HOMO y LUMO, próximos a los valores preliminares obtenidos para el Índigo. Las posiciones atómicas fueron extraídas de los datos publicados por Glossman-Mitkin *et Alia* (2011).

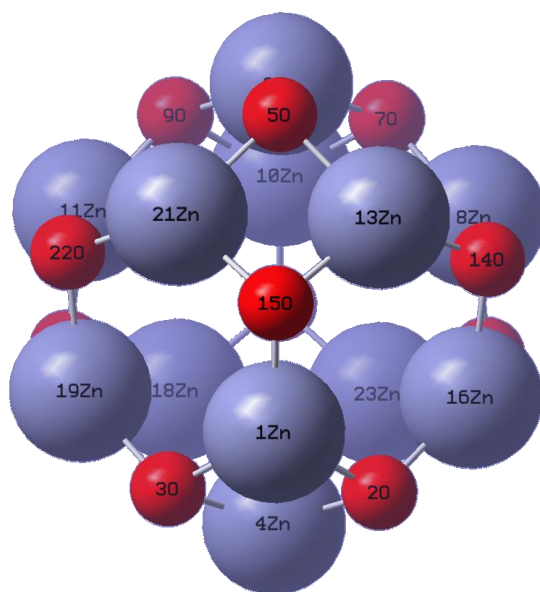


Figura 5-8 Clúster de $(\text{ZnO})_{12}$, geometría optimizada.

Cálculo de energía.

Una vez optimizada la geometría y calculadas las frecuencias se procedió al cálculo de las energías. Para dicho cálculo se utilizó el mismo funcional y el conjunto de bases. También se le indica que lea como primer cálculo lo escrito en el archivo checkpoint, lo cual mejora el desempeño en cuanto a la velocidad de cálculo, ya que no inicia con la diagonalización de la matriz de Harris, sino con la última matriz calculada en el archivo especificado, en este caso el checkpoint.

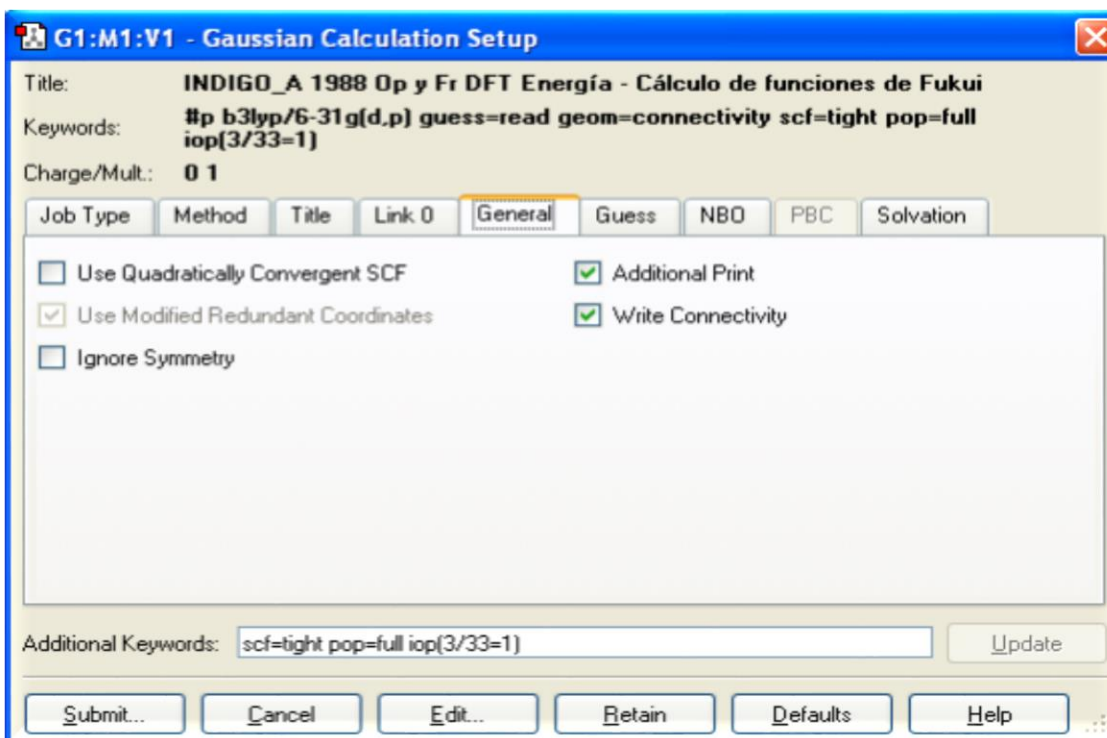


Figura 5-9 Entrada del cálculo de energía, Gaussian 03.

En cuanto a las claves adicionales (additional Keywords), se le pide que los criterios de convergencia sean de $0.001 \text{ kcal mole}^{-1}$ (en vez de los $0.1 \text{ kcal mole}^{-1}$) para el estudio preciso de análisis de población de cargas. También se le indica que haga impresiones adicionales el archivo de salida, dichas impresiones son todos (pop=full) los orbitales virtuales ocupados y todos los no ocupados, a lo largo de la matriz de densidad, e imprime todo el análisis de población de Mulliken (orbital por orbital y átomo por átomo).

Por último se le indicó, como opción de cálculo, que para cada capa interna del paquete de integrales (3/33) se impriman las integrales de un electrón (opción 1 de 0 a 6). Toda esta información en el archivo de salida será procesada por el programa AOMix (Gorelsky y Lever, 2001 y Gorelsky, 2010), para obtener las funciones condensadas de Fukui.

Las funciones de Fukui son descriptores de los sitios de reactividad. Las cuales son definidas como la derivada de la densidad de electrones con respecto al número total de electrones (N) en un sistema bajo la influencia de un potencial externo constante:

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (3)$$

Las funciones de Fukui (Fukui *et Alia*, 1952, Fukui, 1975 y Klopman, 1975), se definieron cuando a los investigadores estuvieron más interesados en las propiedades asociadas con átomos y/o fragmentos moleculares (grupos funcionales), que en las propiedades asociadas con los puntos en el espacio.

En una aproximación de diferencias finitas las funciones de Fukui pueden escribirse como:

$$f_k^+ = \rho_k(N+1) - \rho_k(N) \quad (4)$$

$$f_k^- = \rho_k(N) - \rho_k(N-1) \quad (5)$$

$$f_k^{\cdot} = \frac{\rho_k(N+1) - \rho_k(N-1)}{2} \quad (6)$$

Donde k son los sitios (átomos o fragmentos de la molécula) para reactivos radicales, nucleofílicos o electrofílicos, y ρ_k son su respectiva población electrónica. A un mayor valor de f_k una mayor reactividad del sitio k, además dependiendo de la función para la cual ese sitio tiene el valor más alto, será el tipo de ataque predicho que dominará en el sitio.

Es posible evaluar las funciones condensadas de Fukui usando AOMix directamente de un cálculo de energía, sin realizar cálculos adicionales que involucren sistemas con un electrón menos (N-1) y un electrón más (N+1) (Makedonas y Mitsopoulou, 2006).

Cálculo de energía dependiente del tiempo.

Otro cálculo de energía implica el estudio de los estados excitados. Para una molécula promedio existen uno o más estados excitados de baja energía que pueden ser razonablemente bien descritos como excitaciones de una simple excitación electrónica de orbital molecular de valencia a orbital molecular de valencia.

Estas transiciones entre estados se refieren como $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, etc., indicando a la izquierda el orbital del cual el electrón es excitado y a la derecha el orbital al cual el electrón es promovido.

Idealmente, se podrían estudiar los estados base y los excitados usando una función de onda de calidad igual. Las funciones de onda de estados base son expresados con mucha frecuencia en términos de un solo determinante de Slater, formado desde orbitales moleculares optimizados variacionalmente, con posibles arreglos para los efectos de la correlación.

En el caso de la DFT son usados en los funcionales de la energía los orbitales optimizados, que intrínsecamente incluyen los efectos de la correlación electrónica. Tales orbitales son determinados en el procedimiento de campos de fuerza auto-consistentes (SCF). El problema de el colapso variacional típicamente previene una descripción equivalente de SCF para estados excitados. Esto quiere decir que, cualquier intento de optimizar los orbitales ocupados con respecto a la energía regresará, necesariamente, a la función de onda del estado base. Algunas veces, el colapso variacional puede ser evitado, de alguna manera, cuando

la naturaleza de los estados base y excitado previene su mezcla dentro del formalismo SCF.

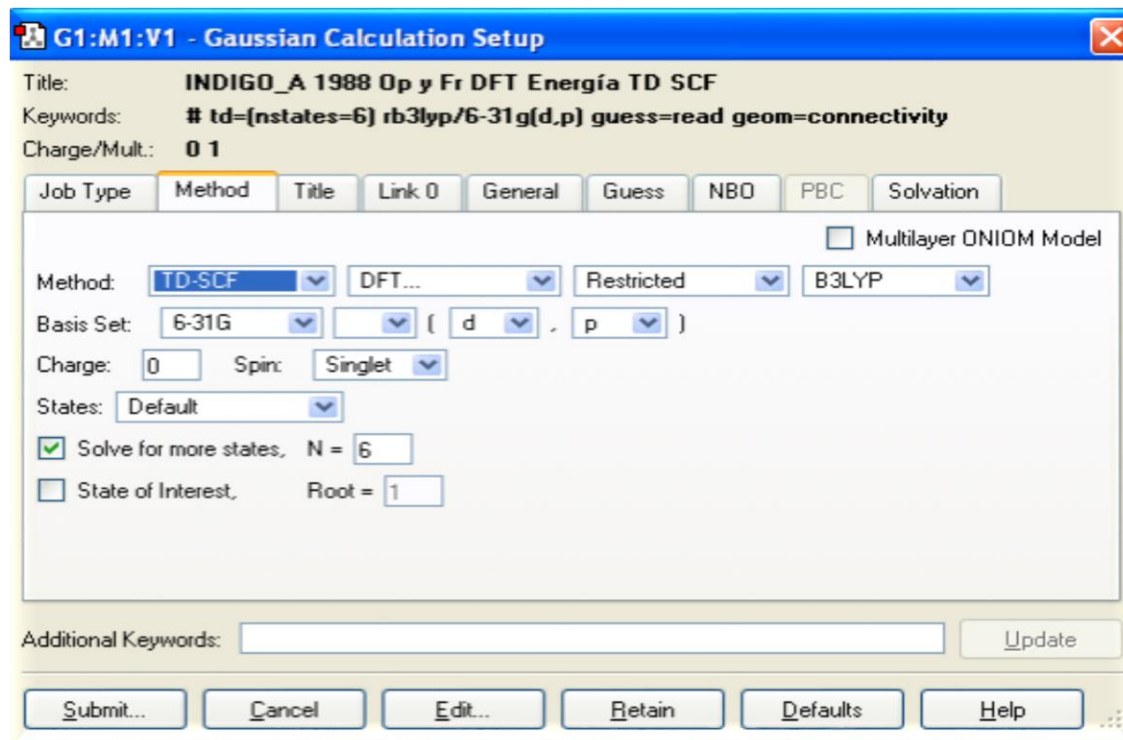


Figura 5-10 Entrada para el cálculo de energía para los primeros 6 estados excitados, Gaussian 03.

Esta situación ocurre principalmente en moléculas simétricas, donde los estados electrónicos pertenecen a diferentes representaciones irreducibles no mezclables en SCF, y también en cualquier situación donde los estados excitados y base tienen diferente spin (Cramer, 2004).

En la figura 5-10 se aprecia que se le indica al programa que ejecute un cálculo de energía con TD SCF para los seis primeros estados excitados.

Cálculo de energía dependiente del tiempo estado excitado.

Dentro del contexto de usar los orbitales del estado base para describir los estados excitados, la forma más simple de evaluar la energía de los estados excitados sería evaluar el

Hamiltoniano para el determinante formado después de la promoción del electrón excitado, a pesar de tener el inconveniente de que, si bien los estados excitados son ortogonales al estado base, no necesariamente lo son entre sí.

Pero tanto como limitemos a considerar estados simplemente excitados, estos pueden ser hechos ortogonales unos a otros con un esfuerzo computacional extra. Y con este proceso pueden ser obtenidas mejores descripciones de los estados excitados, y presumiblemente mejores energías. Esta ortogonalización es la esencia de la técnica conocida como configuración de interacción simple (CIS), por que la matriz de configuración de interacciones está formada con consideraciones restrictivas a solo referencias HF y todas las configuraciones excitadas simples.

Están disponibles gradientes analíticos para las funciones de onda CIS, esto hace posible optimizar geometrías de un estado excitado particular, haciendo a CIS un método útil para obtener energías de excitación vertical o adiabática.

Una variación en el esquema CIS, ha demostrado ofrecer precisión sorprendentemente alta en prácticas computacionales involucrando enlazar algunos aspectos de DFT con la metodología CIS. En particular, todos los orbitales de energía HF son remplazados por su equivalente KS, y las integrales de Coulomb y los elementos diagonales son empíricamente escalados. Una vez hecho esto el proceso de diagonalización provee funciones de onda y estados de energía que se comparan muy bien los más rigurosos formulismos teóricos (Fukui *et Alia*, 1952).

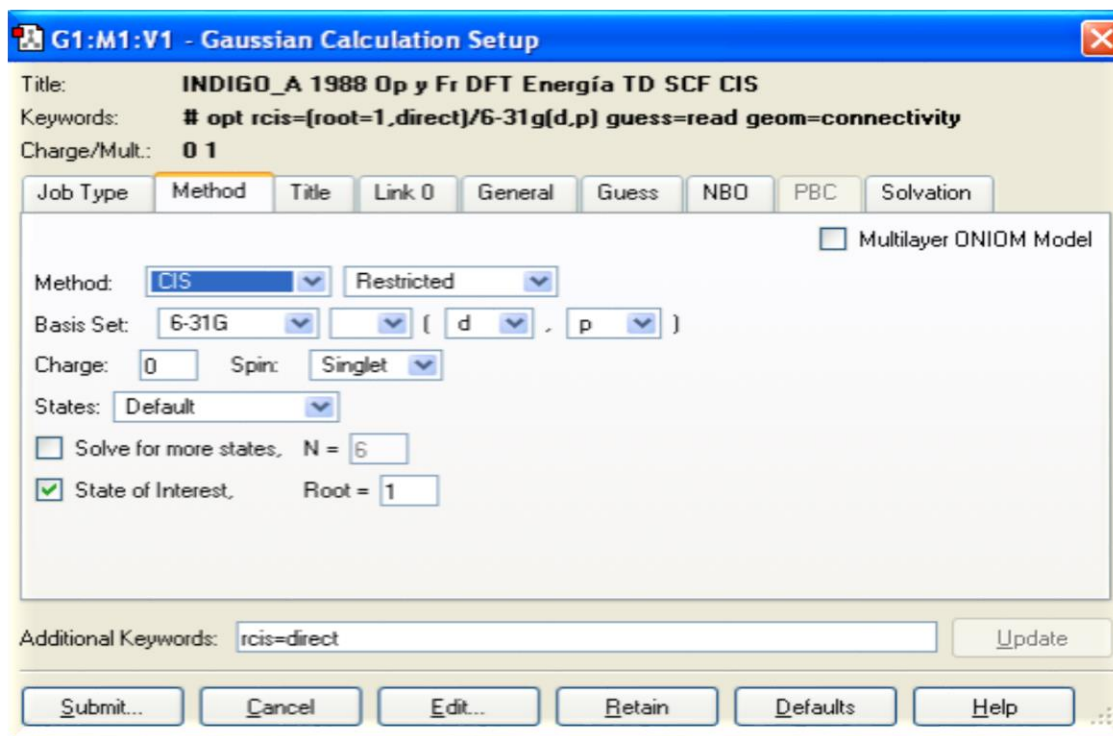


Figura 5-11 Entrada para el cálculo de optimización mediante CIS, Gaussian 03.

La figura 5-11, muestra los parámetros para la optimización geométrica por CIS. Se le está indicando al programa que ejecute una optimización geométrica restringida por el formalismo CIS (rcis), para el primer estado excitado (root=1) y que deben forzarse las soluciones de las ecuaciones CIS usando las integrales de los orbitales atómicos (direct).

Para el Óxido de Zinc no se logro una optimización mediante el método CIS, por lo que utilizó optimización con TD-SCF y DFT con el programa Gaussian 9, y posteriormente se realizo el cálculo de energía con TD-SCF y DFT, cuyos datos se reportan en los resultados.

A Brief Performance Test of the M06 Family of Density Functionals for the Prediction of the Maximum Absorption Wavelength of Thioindigo in Several Solvents

Francisco Cervantes-Navarro and Daniel Glossman-Mitnik*

NANOCOSMOS Virtual Lab, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih. 31109, México

* Author to whom correspondence should be addressed; E-mail: daniel.glossman@cimav.edu.mx, Tel.: +52 614 4391151, Fax: +52 614 4391130

Abstract

The Minnesota family of density functionals (M06, M06L, M06-2X and M06-HF) has been used to calculate the UV-Vis spectra of the thioindigo molecule in solvents of different polarities using time-dependent density functional theory (TD-DFT) and the polarized continuum model (PCM). The maximum absorbance wavelengths predicted for each functional were compared with the known experimental results.

Resumen

Los funcionales de la densidad de la familia Minnesota (M06, M06L, M06-2X y M06-HF) han sido considerados para calcular el espectro UV-Vis, de la molécula tioíndigo en solventes de diferentes polaridades, usando la teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) y el modelo del continuo polarizado (PCM). Las longitudes de onda de máxima absorción, predicha para cada funcional fueron comparadas con resultados experimentales conocidos.

Keywords: Thioindigo; TD-DFT; PCM; UV-Vis; M06 Density Functionals

Introduction

Natural organic dyes have long been used to color textiles and polymer substrates. These colored materials greatly influence our emotions and aesthetic perceptions. Traditionally, organic dyes have been used to color materials, especially textiles, via dyeing technology. In more recent times, however, organic colorants have become increasingly important in high-technology fields, such as electronic materials, devices, and reprographics. These organic materials are called functional dyes [1].

Indigo is a dye with a long history. Its importance has been retained in part because of the global popularity of blue denim. Until the commercialization of its chemical synthesis at the end of the 19th century, indigo was extracted from plants [2]. Thioindigo, in which an N-H group is replaced by S, is one of the many derivatives synthesized since the commercialization of indigo.

In density functional theory (DFT) [3], the functionals that depend on the kinetic energy density are called meta-GGAs and lead to hybrid meta-GGAs with the inclusion of some exact exchange. These functionals are the most modern and have allowed the calculation of binding energies with chemical precision comparable to that of experimental results. Among the hybrid meta-GGAs there are functionals that have been developed by Truhlar *et al* at the University of Minnesota, which are known as M05, M05-2X, M06, M06L, M06-2X and M06-HF [4-6]. For M06-HF, the average deviation is approximately 50 nm for borondipyrrromethene dyes [7], and this functional works well for open-chain cyanine for small molecules [8] and has been applied to predict a wide range of properties [9-12]. Apart from the local functional M06L, the other functionals are hybrid meta-GGAs with different percentages of exact exchange that have been developed by adjusting predictions to the experimental values of some properties. However, as these functionals are approximations of an unknown energy density functional, determining the best functional for a given system and predicting its properties requires calculations to be performed for similar systems and properties and then compared with the experimental results to verify concordance.

The thioindigo molecule provides an opportunity to study the predictive performance of a density functional because the experimental UV-Vis spectra of thioindigo in different solvents are well known. The aim of this letter is to assess the performance of the M06 family of density functionals for the prediction of the maximum absorbance wavelength of thioindigo in different solvents. This research will allow us to understand not only which functional is better at describing this particular property in this particular system but also any behaviors of the density functionals that may depend on the solvent dipole moment.

Computational Details

All computations were performed using the Gaussian 09 [15] series of programs with the density functional methods as implemented in the computational package. The equilibrium geometries of the molecule were determined via the gradient technique. The force constants and vibrational frequencies were determined by computing the analytical frequencies at the stationary points obtained after optimization to confirm that they were true minima. The basis sets used in this work were 6-311G(d,p) and 6-311+G(2d,p) [16](for further information, see references 17-19).

To calculate the molecular structure and properties of the studied system, we chose the hybrid meta-GGA density functionals M06, M06L, M06-2X and M06-HF [4-6], which consistently provide satisfactory results for several relevant structural and thermodynamic properties. The solvation energies were computed using the integral equation formalism – polarized continuum model (IEF-PCM) [20], including the UAKS definition of radii, with dimethylformamide, ethanol, tetrachloroethane, chloroform, xylene, toluene, benzene, carbon tetrachloride and cyclohexane as solvents.

The calculation of the ultraviolet-visible (UV-Vis) spectra of the studied systems was performed by solving the time-dependent DFT (TD-DFT) equations according to the method implemented in Gaussian 09 [15,21-23]. The equations were solved for 20 excitations.

The infrared (IR) and UV-Vis spectra were calculated and visualized using the Swizard program [24,25]. In all cases, the displayed spectra provided the calculated frequencies and absorption wavelengths that allowed us to predict the maximum absorption wavelength of the studied system.

Results and Discussion

The optimized structure of the thioindigo molecule was calculated using the four M06 density functionals in nine solvents of different polarity: dimethylformamide or DMF ($\epsilon = 37.2$), ethanol ($\epsilon = 24.8$), tetrachloroethane or TCE ($\epsilon = 8.2$), chloroform ($\epsilon = 4.7$), xylene ($\epsilon = 2.27$), toluene ($\epsilon = 2.37$), benzene ($\epsilon = 2.27$), carbon tetrachloride or CCl_4 ($\epsilon = 2.23$), and cyclohexane ($\epsilon = 2.02$). In each case, the true minima were confirmed following an inspection of the frequencies and the IR spectra obtained after the frequency calculation.

Based on the optimized ground-state molecular structures, we calculated the absorption spectra in each case using a protocol consisting of the following three steps:

1. The vertical excitation at the ground-state equilibrium is calculated using TD-DFT with the IEF-PCM solvation model, which corresponds to a linear response in non-equilibrium solvation.
2. The ground-state energy is calculated using the IE-PCM solvation model to prepare the system for state-specific non-equilibrium solvation by saving the solvent reaction field from the ground state.
3. The non-equilibrium solvation energy from the ground state is read, and the first excited-state energy is computed using a state-specific method and a self-consistent IEF-PCM

calculation to compute the energy in the solution by making the electrostatic potential of the solute self-consistent with the reaction field.

The results of the calculations are presented in Table 1, which shows the maximum absorption wavelength (in nm) for the thioindigo molecule in solvents of decreasing polarity and for each of the density functionals considered. The experimental values have been taken from the data collected in the literature [13], also including the strongest oscillator strength. Additionally, the principal orbital involved in the transition is displayed.

The results in Table 1 clearly indicate that for all solvents, the performance of the M06 functional is impressive. For solvents with high dipole moments, such as ethanol and DMF, the M06 functional outperforms the other functionals, including PBE0 [14]. None of the functionals with high HF exchange content are accurate enough, and each functional underestimates the experimental results.

Table 1 – Maximum absorption wavelength of the thioindigo molecule (in nm) calculated using the M06 density functionals in several solvents and the strongest oscillator strength and principal orbital involved in the transition.

Solvent	xp.	E λ	BE0*	M06			M06L		
				max	f)max	Or b-(f)max	max	f)max	Or b-(f)max
DMF	5	43	48	43	.3084	H- 2->L+0	98	.2331	H- 1->L+1
Ethanol	5	42-543	44	42	.3067	H- 2->L+0	90	.3825	H- 1->L+1
TCE	5	51	45	40	.2992	H- 3->L+0	89	.3245	H- 1->L+1
Chloroform	5	41-550	44	38	.2916	H- 3->L+0	87	.2615	H- 1->L+1
Xylene	5	43-545	42	36	.2789	H- 3->L+0	84	.2396	H- 0->L+0
Toluene	5	42	42	35	.2771	H- 3->L+0	83	.2406	H- 0->L+0
Benzene	5	43-546	42	35	.2759	H- 3->L+0	84	.2382	H- 0->L+0
CCl ₄	5	40-541	41	34	.2753	H- 3->L+0	83	.2368	H- 0->L+0
Cyclohexane	5	36-537	40	33	.2723	H- 3->L+0	83	.235	H- 0->L+0

*Ref-13

Table 1 (continued) – Maximum absorption wavelength of the thioindigo molecule (in nm) calculated using the M06 density functionals in several solvents and the strongest oscillator strength and principal orbital involved in the transition process.

Solvent	E _λ xp. max	BE0*	M06-2X			M06-HF		
			max	f)max	Or b-(f)max H- 2->L+0	max	f)max	Orb- (f)max H- 4,H-2->L+0
DMF	5 43	48	67	.5334	H- 2->L+0	94.1	.6645	H- 4,H-2->L+0
Ethanol	5 42-543	44	66	.5318	H- 2->L+0	93.2	.6583	H- 4,H-2->L+0
TCE	5 51	45	66	.5293	H- 2->L+0	93.3	.625	H- 4,H-2->L+0
Chloroform	5 41-550	44	64	.5262	H- 2->L+0	92.5	.5866	H- 4,H-2->L+0
Xylene	5 43-545	42	63	.5221	H- 2->L+0	85.7	.5118	H- 4,H-2->L+0
Toluene	5 42	42	63	.5215	H- 2->L+0	85.6	.4981	H- 4,H-2->L+0
Benzene	5 43-546	42	62	.5214	H- 2->L+0	85.5	.5009	H- 4,H-2->L+0
CCl ₄	5 40-541	41	62	.5207	H- 2->L+0	85.5	.5001	H- 4,H-2->L+0
Cyclohexane	5 36-537	40	61	.5196	H- 2->L+0	85.3	.491	H- 4,H-2->L+0

*Ref-13

In comparison with results in Ref-13, M06 and PBE0 offer maximum errors of 11 and 6 nm, respectively, for solvents with high dipole moments. PBE0 and M06 have similar accuracies for solvents with low dipole moments.

For the system under study, the M06 functional family with strong Hartree-Fock exchange (M06-2X and M06-HF) overestimated the energies; on the other hand, M06-L, which only includes local exchange, underestimated the energies. M06, with 27% exact exchange, overestimated energy slightly for solvents with low dipole moments, for which the orbital transition involved in the strongest oscillator strength is H-3->L+0. For solvents with high dipole moments, M06 predicted λ_{\max} with exceptional accuracy for ethanol and DMF, for which the orbital transition involved in the strongest oscillator strength is H-2->L+0.

Table 2 – Mean absolute errors (MAE) for each functional.
Please clarify that you are using the Mean Signed Error (MSE), instead of the MAE

Functional	MAE
PBE0*	0.78
M06	4.94
M06L	44.2
M06-2X	78.5
M06-HF	153.

*MAE calculated with Ref-13 data.

Based on the calculated MAE, the best functional for solvated thioindigo is PBE0, followed closely by M06. However, PBE0 has a higher computational cost than M06.

Conclusions

The M06 family of density functionals has been assessed for its performance in predicting the maximum absorption wavelength of thioindigo in nine solvents of varying polarity. The results indicate that the M06 functional can reproduce the experimental values with impressive accuracy for solvents with high dipole moments, such as DMF and ethanol, and perform well for intermediate values of the orbital overlap parameter [26]. The inclusion of increased HF exchange, such as in the M06-2X and M06-HF functionals, leads to inaccurate, underestimated values.

Although PBE0 is the most accurate functional in terms of its MSE, we propose M06 for thioindigo solvated with high dipole moments because it is computationally cheaper.

The orbital transition involved in the strongest oscillator strength is H-2->L+0. DMF and ethanol have the strongest oscillator strength (approximately 0.3) and may be useful for the practical application of quantum chemistry in the design of functional dyes.

The results of this work indicate that functionals can contribute to the study of the UV-Vis absorbance and possibly other molecular properties of related thioindigoid molecules.

Acknowledgments

This work has been partially supported by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, Mexico). FCN gratefully acknowledges a fellowship from CONACYT. DGM is a researcher with CONACYT and CIMAV.

References

1. Kim, S.H. (ed.), *Functional Dyes*, Elsevier B.V., Oxford, UK, **2006**.
2. Bechtold, T.; Mussak, R. (eds.), *Handbook of Natural Colorants*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, **2009**.
3. Parr, R.G.; Yang, W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.
4. Zhao, Y.; Truhlar, D.G., *Accounts of Chemical Research* **2008**, 41(2), 157.
5. Zhao, Y.; Truhlar, D.G., *Theoretical Chemistry Accounts* **2008**, 120, 215.
6. Zhao, Y.; Truhlar, D.G., *Chemical Physics Letters* **2011**, 502, 1.
7. Nithya, R.; Kolandaivel, P.; Senthilkumar, K., *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* **2012**, 110:8, 445.
8. Jacquemin, D.; Zhao, Y.; Valero R.; Adamo C.; Ciofini I.; Truhlar D. G., *Journal of Chemical Theory and Computation* **2012**, 8, 1255.
9. Valero, R.; Costa, Y.; Moreira, I.; Truhlar, D. G.; Illas, F., *the Journal of Chemical Physics* **2008**, 128, 114103.
10. Tarnopolsky, A.; Karton, A.; Sertchook, R.; Vuzman, D.; Martin, J. M. L., *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112, 3-8.
11. Jacquemin, D.; Perpète, E. A.; Ciofini I.; Adamo C.; Valero, R.; Zhao, Y.; Truhlar D. G., *Journal of Chemical Theory and Computation* **2010**, 6, 2071-2085.
12. Jacquemin, D.; Zhao, Y.; Valero R.; Adamo C.; Ciofini I.; Truhlar D. G., *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, 106, 4963-4968.
13. Jacquemin, D.; Preat, J.; Wathélet, V.; Fontaine, M.; Perpète, E., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 2072.
14. Jacquemin, D.; Preat, J.; Wathélet, V.; Perpète, E., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2005**, 731, 67-72.
15. Gaussian 09, Revision A.1, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.

- J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
16. Lewars, E., *Computational Chemistry – Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**.
 17. Young, D.C., *Computational Chemistry – A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, John Wiley & Sons, New York, **2011**.
 18. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd edn., John Wiley & Sons, Chichester, England, **2007**.
 19. Cramer, C.J., *Computational Chemistry – Theories and Models*, 2nd edn., John Wiley & Sons, Chichester, England, **2004**.
 20. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cancès, E., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1999**, 464 (1-3), 211.
 21. Stratmann, R.E.; Scuseria, G.E.; Frisch, M.J., *The Journal of Chemical Physics* **1998**, 109 (19), 8218.
 22. Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R., *Chemical Physics Letters* **1996**, 256 (4-5), 454.
 23. Casida, M.E.; Jamorski, C.; Casida, K.C.; Salahub, D.R., *The Journal of Chemical Physics* **1998**, 108 (11), 4439.
 24. Gorelsky, S., *Swizard program Revision 4.6*, <http://www.sg-chem.net/>
 25. Gorelsky, S.; Lever, A., *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 635 (1-2), 187.
 26. Dev, P.; Agrawal, S.; English N. J., *The Journal of Chemical Physics Physics* **2012**, 136, 224301.

Capítulo 3: Conclusiones.

Como conclusiones generales del trabajo de tesis, presento las siguientes:

- El método de química computacional empleado para el estudio de las moléculas, es adecuado, ya que los resultados de optimización son consistentes con lo reportado de forma experimental, al igual que lo reportado como longitud de onda máxima de absorción en fase gas.
- El tinte Índigo es adecuado como sensibilizador en una DSSC, con los óxidos metálicos del TiO₂ y el (ZnO)¹².
- El tinte Índigo no es adecuado como sensibilizador en una DSSC, con el ZnO.
- El Thioíndigo, el Selenoíndigo, el Dicloroíndigo y el Tetrabromoíndigo, son adecuados como sensibilizadores en una DSSC con el TiO₂.
- El Thioíndigo, el Selenoíndigo, el Dicloroíndigo y el Tetrabromoíndigo, no son adecuados como sensibilizadores en una DSSC con el ZnO y el (ZnO)¹².
- El Índigo puede trabajar mejor con el (ZnO)¹² que con el TiO₂, por la proximidad de la energía del LUMO del tinte, con la energía de la banda de conducción del óxido metálico
- El Tetrabromoíndigo tiene el LHE más elevado de los tintes, por lo cual se recomienda como sensibilizador de DSSC con TiO₂.
- El Tetrabromoíndigo tiene una energía del LUMO más próxima a la energía de la banda de conducción del TiO₂, que el resto de los tintes, por lo que se recomienda por sobre los demás como sensibilizador en una DSSC con dicho óxido metálico.

Las siguientes conclusiones son un sumario de las presentadas en el artículo: DFT study of the effect of substituents on the absorption and emission spectra of Indigo.

- ❖ Los cálculos muestran que los espectros de absorción y emisión son afectados, por las sustituciones, dependiendo de la posición en la que se realice dicha sustitución.
- ❖ Cuando la sustitución de Hidrógeno por Cloro o Bromo, se realiza, prácticamente no hay variación de las energías de absorción y emisión con respecto al Índigo.
- ❖ Las probabilidades de que la transición de absorción y emisión se incrementan cuando se realiza la sustitución de Hidrógeno por Cloro o Bromo.
- ❖ Cuando la sustitución de Nitrógeno y su Hidrógeno por Azufre o Selenio, se realiza, las energías de absorción y emisión se incrementan, con respecto al Índigo.
- ❖ Las probabilidades de que la transición de absorción y emisión se incrementan cuando se realiza la sustitución de Nitrógeno y su Hidrógeno por Azufre o Selenio.
- ❖ sensibilizador en una DSSC con dicho óxido metálico.

Las siguientes conclusiones son un resumen de las presentadas en el artículo: The Indigo Molecule Revisited Again: Assessment of the Minnesota Family of Density Functionals for the Prediction of Its Maximum Absorption Wavelengths in Various Solvents.

- Los funcionales de la familia Minnesota fueron evaluados para determinar su desempeño en la predicción de la longitud de onda máxima de absorción del Índigo en solventes con polaridad decreciente.
- Los resultados muestran que los funcionales M05 y M06, proveen mejores resultados para solventes con alto momento dipolar como el DMSO y el Etanol.
- Para solventes con momento dipolar medio como el TCE, los resultados muestran que los funcionales M05 y M06, funcionan mejor los demás.
- Para solventes con bajo momento dipolar como el Cloroformo y el Benceno, los resultados muestran que M05, M06, y M06L son suficientemente precisos para evaluar la longitud de onda máxima de absorción.
- Los resultados muestran claramente que la inclusión del intercambio de HF, como en los funcionales M05-2X, M06-2x y M06-HF, disminuye la precisión o subestima los valores de la longitud de onda máxima de absorción.
- Los resultados del estudio demostró que el desempeño de estos funcionales no solo es relativo al sistema de estudio y al conjunto de bases considerado, sino también al solvente en el cual la molécula está inmersa.

Las siguientes conclusiones son un resumen de las presentadas en el artículo: Density functional study of the effects of the Substituents on the chemical reactivity of the Indigo molecule.

- Los cálculos indican que la reactividad local fue afectada por la sustitución y según su posición. La distribución local fue principalmente alterada cuando el nitrógeno, con su Hidrógeno, fueron sustituidos por Boro, Carbono –Hidrógeno y metileno.
- Los cambios en la reactividad fueron significativos para la sustitución de N-H por S y Se, pero fueron observados pequeños cambios para las sustituciones de Hidrógeno por Cloro y Bromo.
- La zona molecular C=O es la más susceptible a ataques nucleofílicos y los sitios del N, son los más susceptibles a ataques electrofílicos.
- Los resultados, claramente muestran que la derivada discontinua asociada con el intercambio y correlación de cada funcional de la densidad, considerado en este estudio, no afecta las predicciones de la reactividad química obtenida, usando las funciones de Fukui y el descriptor $\Delta f(r)$.

Las siguientes conclusiones son un resumen de las presentadas en el artículo: A Brief Performance Test of the M06 Family of Density Functionals for the Prediction of the Maximum Absorption Wavelength of Thioindigo in Several Solvents.

- Los funcionales de la familia M06 fueron evaluados para determinar su desempeño en la predicción de la longitud de onda máxima de absorción del Thioíndigo en nueve solventes con polaridad decreciente.
- Los resultados indican que el funcional M06, puede reproducir con suficiente precisión los valores experimentales, para solventes con alto momento dipolar como el DMF y el Etanol.
- Los resultados muestran claramente, que la inclusión del intercambio de HF, como en los funcionales M06-2X y M06-HF, disminuye la precisión, desestimando los valores.
- Incluso cuando el PBE0 es más preciso, de acuerdo con el MAE, nosotros proponemos el M06 para el Thioíndigo en solventes con alto momento dipolar, debido a que computacionalmente hablando es más económico.
- Los orbitales de transición involucrados en la más alta fuerza del oscilador son HOMO-2 -> LUMO+0; para DMF y Etanol, la fuerza del oscilador más alta es alrededor de 0.3 y puede ser de utilidad, para algunas aplicaciones prácticas de química cuántica, en el diseño de tintes funcionales.
- Los resultados muestran que el funcional puede ser beneficioso para el estudio de espectros UV-Vis y potencialmente para otras propiedades moleculares relacionadas con moléculas del tipo Thioíndigo.

Las siguientes conclusiones son un resumen de las presentadas en el artículo: Density Functional Theory Study of Indigo and its Derivatives as Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells.

- ♠ Los cálculos muestran que todos los tintes pueden trabajar como sensibilizador para una DSSC con TiO_2 , debido a que todos los tintes tienen el LUMO menos negativo que el LUMO del TiO_2 , mientras ningún tinte tiene el HOMO menos negativo que el potencial de reducción del electrolito.
- ♠ Ningún tinte puede funcionar adecuadamente con ZnO , debido a que todos los tintes tienen el LUMO más negativo que el LUMO del ZnO .
- ♠ Solo el Índigo puede funcionar adecuadamente como sensibilizador en una DSSC con $(\text{ZnO})_{12}$, debido a que tiene el LUMO menos negativo que el LUMO del $(\text{ZnO})_{12}$, mientras el HOMO del Índigo no es menos negativo que el HOMO menos negativo que el potencial de reducción del electrolito.
- ♠ El Tetrabromoíndigo tiene el LHE más elevado de los tintes, por lo cual se recomienda como sensibilizador de DSSC con TiO_2 .

Referencias.

Asbury J. B., Wang Y. Q., Hao E., Ghosh H. N., Lian T. (2001). Evidences of hot excited state electron injection from sensitizer molecules to TiO₂ nanocrystalline thin films. *Research on Chemical Intermediates*. 27, 393-406.

Chiba Y., Islam A., Watanabe Y., Komiya R., Koide N. y Han L. Y. (2006). Dyesensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2—Letters and Express Letters*. 45, 638–640.

Flores-Hidalgo M. A., Barraza-Jimenez D., Glosmman-Mitnik D. (2011). Effects of sulfur substitutional impurities on (ZnO)_n clusters (n = 4–12) using density functional theory. *Computational and Theoretical Chemistry*. 965, 154-162.

Guillaumont D. y Nakamura S. (2000). Calculation of the absorption wavelength of dyes using time-dependent density-functional theory (TD-DFT). *Dyes and Pigments*. 46, 85-92.

Ikegami M. y Arai T. (2003). Photoisomerization and fluorescence properties of hemiindigo compounds having intramolecular hydrogen bonding. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 76, 1783-1792.

Jacquemin D., Perpète E. A., Laurent A. D. y André JM. (2007). Hemi-indigo photochroms: A theoretical investigation. *Chemical Physics Letters*. 436, 84–88.

Jacquemin, D., Preat, J., Wathélet, V., Fontaine, M. y Perpète, E. (2006). Thioindigo Dyes: Highly Accurate Visible Spectra with TD-DFT. *Journal of the American Chemical Society*. 128, 2072.

Jacquemin, D., Preat, J., Wathelet, V., Fontaine, M. y Perpète, E. (2005). Theoretical investigation of the absorption spectrum of thioindigo dyes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 731, 67–72.

Ji HF., Shen L. (2009). Density functional theory study of the photosensitization mechanisms of indigo. *Central European Journal of Chemistry*. 7, 505-507.

Li B., Wang L., Kang B., Wang P. y Qiu Y. (2005). Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells Solar Energy Materials and Solar Cells*. 90, 549-573.

Mori S. y Yanagida S. (2006). Capítulo 7, TiO₂-Based Dye-Sensitized Solar Cell. Soga T. *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion*: Elsevier.

Nénon S., Méreau R., Salman S., Castet F., Van Regemorter T., Clima S., Beljonne D., Cornil J. (2012). Structural and Electronic Properties of the TTF/ZnO(10–10) Interface: Insights From Modeling. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 3, 58-63.

Perpète E. A. y Jacquemin D. (2009). TD-DFT benchmark for indigoïd dyes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 914, 100-105.

Serrano-Andrés L. y Roos B. O. (1997). A Theoretical Study of the Indigoid Dyes and Their Chromophore. *Chemistry – A European Journal*. 3, 717–725.

Travasso M. I. G. M. G., Santos P. C. S., Oliveira-Campos A. M. F., Raposo M. M. M. y Prasitpan N. (2003). Indigo revisited. *Advances in Colour Science and technology*. 6, 95-99.

Referencias

Cramer C. J. (2004). Capítulo 14: Excited Electronic States. *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*. John Wiley & Sons, Inc.

Fukui K. (1975). Theory of Orientation and Stereoselection. *Accounts of Chemical Research*.

Fukui K., Yonezawa T. y Shingu H. (1952). A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Chemical Physics*. 20,722-725.

Glossman-Mitkin D., Flores-Hidalgo M. A. y Barraza-Jiménez D. (2011). Effects of sulfur substitutional impurities on (ZnO)_n clusters (n = 4–12) using density functional theory; *Computational and Theoretical Chemistry*. 965,154–162.

Gorelsky S. I. (2010). AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis; University of Ottawa. <http://www.sg-chem.net/>

Gorelsky S. I. (2010). AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis; University of Ottawa. <http://www.sg-chem.net/>

Gorelsky S. I. (2011). SWizard program. Ottawa, Canada: University of Ottawa; 2011. Available from <http://www.sg-chem.net/>.

Gorelsky S. I. y Lever A. B. P. (2001). *J. Organomet. Chem.* 635, 187-196.

Gorelsky S. I. y Lever A. B. P. (2001). *J. Organomet. Chem.* 635, 187-196.

Guillaumont D. y Nakamura S. (2000). Calculation of the absorption wavelength of dyes using time-dependent density-functional theory (TD-DFT). *Dyes and Pigments*. 46, 85-92.

Ikegami M. y Arai T. (2003). Photoisomerization and fluorescence properties of hemiindigo compounds having intramolecular hydrogen bonding. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 76, 1783-1792.

Jacquemin D., Preat J., Wathelet V. y Perpète E. A. (2005). Theoretical investigation of the absorption spectrum of thioindigo dyes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 731, 67-72.

Ji HF., Shen L. (2009). Density functional theory study of the photosensitization mechanisms of indigo. *Central European Journal of Chemistry*. 7, 505-507.

Klopman G. (1975). *Chemical reactivity and reaction paths*. John Wiley & Sons, Inc.

Makedonas C. y Mitsopoulou C. A. (2006). An Investigation of the Reactivity of [(diimine)(dithiolato)M] Complexes Using the Fukui Functions Concept. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2006, 590-598.

Perpète E. A. y Jacquemin D. (2009). TD-DFT benchmark for indigoïd dyes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 914, 100-105.

Süsse P. y Wfische R. (1978). Parallel Molecular Arrangement in the Crystal Structure of 6,6'-Dichloro-Indigo. *Naturwissenschaften*. 65,157.

Süsse P., Kunz G. y Lüttke W. (1973). Zur Kristallstruktur des Selenoindigos. *Naturwissenschaften*. 60, 49-50.

Süsse P., Steins M. y Kupcik V. (1988). Índigo: Crystal structure refinement based on synchrotron data. *Zeitschrift für Kristallographie*. 184, 269–273.