



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

**“ANÁLISIS COMPUTACIONAL DE LOS FUNCIONALES
MINNESOTA EN LOS SISTEMAS MOLECULARES ORGÁNICOS
CT-7 ($C_{33}H_{31}IN_2O_2$), CT-500 ($C_{43}H_{59}IN_2O_4$) y CT-525($C_{40}H_{41}IN_2O_2$)
PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES”**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIA Y TECNOLOGIA DEL MEDIO AMBIENTE**

Presenta:

Ing. Jesús Iván Gómez Arras

Directores de Tesis:

Dr. Daniel Glossman Mitnik

Dra. Norma Rosario Flores Holguín

Chihuahua, Chih., al 24 de Mayo del 2013

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Mario Daniel Glossman Mitnik y la Dra. Norma Rosario Flores Holguín por su dirección y paciencia, su dedicación y amor a su profesión fue su primera enseñanza. Gracias.

A mis padres por su apoyo incondicional, mis logros y lo que hoy soy se los debo a ustedes, gracias por siempre estar ahí para levantar mis manos.

A mi esposa y mi hija por ser mi motivación en los momentos más difíciles, su amor es mi inspiración para seguir adelante. Las Amo

A mis compañeros de Nanocosmos gracias por los consejos y palabras de aliento, por compartir su experiencia y dedicar tiempo para escucharme, es algo que atesorare toda mi vida.

A los docentes del CIMAV por su pasión para enseñar y a CONACYT por la beca económica para poder realizar mi maestría.

INDICE GENERAL

I.	RESUMEN	6
II.	SUMMARY	7
III.	INTRODUCCIÓN	8
	3.1 Hipótesis.....	10
	3.2 Objetivo General.....	11
	3.3 Objetivos Particulares.....	11
	3.4 Justificación.....	11
IV.	FUNDAMENTOS TEORICOS	12
	4.1 Celdas Fotovoltaicas.....	14
	4.2 Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante.....	14
	4.3 Colorantes o Sensibilizadores.....	16
	4.4 Química Teórica.....	19
	4.4.1 Aproximación Born-Oppenheimer.....	21
	4.4.2 Método Hartree-Fock.....	23
	4.4.3 Método Post Hartree-Fock.....	25
	4.4.4 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).....	26
	4.4.5 Funcionales híbridos de gradiente meta-generalizado.....	28
	4.4.6 Conjuntos de Base.....	28
	4.5 Propiedades Físicoquímicas.....	29
	4.5.1 Optimización de Geometría.....	30
	4.5.2 Espectro de Absorción.....	30
	4.5.3 Gap de energía.....	31
	4.5.4 Momento Dipolar.....	31
	4.5.5 Polarizabilidad e Hiperpolarizabilidad.....	31
V.	DISEÑO EXPERIMENTAL	32
	5.1 Equipo y Software.....	32
	5.1.1 Gaussian 09 W.....	32
	5.1.2 GaussView 5.0.8.....	33

	4
5.2	Estructuras Moleculares.....34
5.3	Metodología.....35
VI.	RESULTADOS Y DISCUSION.....36
6.1	Optimización de Geometría.....36
6.1.1	Cálculo del Espectro de Absorción.....37
6.2	Cálculo de Polarizabilidad y Momento Dipolar.....40
6.3	Cálculo de Energía en Orbitales Frontera.....41
VII.	CONCLUSIONES.....42
7.1	Conclusión General.....42
7.2	Conclusiones Particulares.....42
VIII.	BIBLIOGRAFÍA.....43
IX.	ANEXOS.....46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Funcionamiento de una celda solar.....16
Figura 2.	Principales familias de colorantes orgánicos.....18
Figura 3.	Pantalla de Gaussian 09 W.....32
Figura 4.	Pantalla de GaussView 5.0.8.....33
Figura 5.	Estructura de la molécula CT-7 (C ₃₃ H ₃₁ IN ₂ O ₂).....34
Figura 6.	Estructura de la molécula CT-500 (C ₄₃ H ₅₉ IN ₂ O ₄).....34
Figura 7.	Estructura de la molécula CT-525 (C ₄₀ H ₄₁ IN ₂ O ₂).....34
Figura 8.	Ruta de Investigación empleada en las tres moléculas.....35
Figura 9.	Estructuras Moleculares optimizadas de las cianinas.....36
Figura 10.	Espectro de absorción de la estructura CT-7 (C ₃₃ H ₃₁ IN ₂ O ₂) obtenido con los funcionales M05, M05-2X, M06, M06-2X, M06-HF Y M06-L/6-31G.....37
Figura 11.	Espectro de absorción de la estructura CT-500 (C ₄₃ H ₅₉ IN ₂ O ₄) obtenido con los funcionales M05, M05-2X, M06, M06-2X, M06-HF Y M06-L/6-31G.....38
Figura 12.	Espectro de absorción de la estructura CT-525(C ₄₀ H ₄₁ IN ₂ O ₂) obtenido con los funcionales M05, M05-2X, M06, M06-2X, M06-HF Y M06-L/6-31G.....39

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Desviación Estándar de los espectros UV- visibles.....	40
Tabla 2. Polarizabilidad, Hiperpolarizabilidad y Momento Dipolar.....	41
Tabla 3. Energía Gap de las tres estructuras moleculares.....	41

ANEXOS

Anexo 1. Propiedades Fisicoquímicas de la molécula CT-7 ($C_{33}H_{31}IN_2O_2$).....	59
Anexo 2. Propiedades Fisicoquímicas de la molécula CT-500 ($C_{43}H_{59}IN_2O_4$).....	59
Anexo 2. Propiedades Fisicoquímicas de la molécula CT-500 ($C_{40}H_{41}IN_2O_2$).....	59

I. RESUMEN

Las celdas solares sensibilizadas por colorante se presentan como una importante alternativa para la producción de energía, ya que estos dispositivos foto electroquímicos permiten aprovechar la luz solar y convertirla en energía eléctrica. El desarrollo de estos dispositivos a gran escala aún requiere de la comprensión de su funcionamiento para lograr mayores eficiencias de conversión y mejorar su estabilidad, por lo que es necesario el estudio de los colorantes y sus propiedades.

Empleando cálculos computacionales con métodos de estructura electrónica así como teoría de funcionales de densidad (DFT), utilizando los funcionales M05, M05-2X, M06-2X, M06-L y M06-HF, desarrollados en la universidad de Minnesota, se determinaron las propiedades de las moléculas CT-7 ($C_{33}H_{31}IN_2O_2$), CT-500 ($C_{43}H_{59}IN_2O_4$) y CT-525 ($C_{40}H_{41}IN_2O_2$) ,proporcionados por la empresa Cyanine Technologies, para determinar con los resultados la metodología que más se aproxime a los datos experimentales.

Las propiedades que se analizaron son el espectro de absorción UV-visible, polarizabilidad, hiperpolarizabilidad, momento dipolar, reactividad química y funciones de Fukui, los resultados más apegados a los experimentales respecto al UV-visible se obtuvieron con el funcional M05, es importante destacar que al aumentar la fracción de Hartree-Fock los funcionales presentan una mayor diferencia con respecto a los datos experimentales.

II. SUMMARY

The dye-sensitized solar cells are presented as an important alternative for energy production, as these devices allow photo electrochemical harness sunlight and convert it into electricity. The development of these devices scale still requires an understanding of its operation to achieve higher conversion efficiencies and to improve its stability, so it is necessary to study the dyes and their properties.

Using computer calculations with electronic structure methods and density functional theory (DFT) using the M05, M05-2X, M06-2X, M06-L and M06-HF functional, developed at the University of Minnesota, were determined properties of molecules CT-7 (C33H31N2O2), CT-500 (C43H59N2O4) and CT-525 (C40H41N2O2), provided by the company Cyanine Technologies, to determine the methodology results closest to the experimental data.

The properties to be analyzed are the spectrum of UV-visible absorption, polarizability, hyperpolarizability, dipole moment, chemical reactivity and functions Fukui, more attached results regarding the experimental UV-visible were obtained with the M05 functional is important to note that increasing the fraction of the Hartree-Fock exhibit greater difference from the experimental data.

III. INTRODUCCION

En la actualidad la mayor parte de la energía utilizada proviene de los combustibles fósiles, se estima que se consumen alrededor de 87,9 millones de barriles diarios en el mundo⁽¹⁾, lo que presenta una problemática a nivel mundial ya que conforme aumenta la población la demanda energética es mayor, además el uso de hidrocarburos tiene un fuerte impacto en el medio ambiente esto debido a la emisión de gases que dañan la capa de ozono y contribuyen al efecto invernadero, por lo que se reduce la calidad de vida de los seres vivos del planeta.

La crisis energética es un problema de interés común ya que a todos nos afecta, un ejemplo es el incremento en el precio de los combustibles. Debido a esto el interés por optimizar el uso de la energía y/o crear nuevas fuentes ha ido en aumento. Torres y Gómez (2006) afirman que las energías renovables representan una respuesta importante a la demanda generalizada de un modelo sustentable de progreso que no afecte a las generaciones futuras⁽²⁾.

Existen diferentes tipos de energía renovable que pueden ser aprovechadas como: solar, eólica, mareomotriz, geotérmica. Además de sistemas que permiten aprovechar los desperdicios vegetales y/o animales a través de biodigestores. La conversión directa de la radiación solar destaca por ser la más distribuida en el planeta, por lo que se considera como inagotable. La energía fotovoltaica mediante el uso de las celdas solares, reviste gran importancia futura y resulta muy atractiva⁽³⁾.

Son varios los países que empiezan a invertir en investigación y desarrollo de la energía solar, el gobierno de Estados Unidos a través del departamento de energía ha invertido recientemente \$60 millones de dólares para mejorar los sistemas solares actuales⁽⁴⁾.

Dentro de los programas de la Secretaria de Comunicaciones y Obras públicas del estado de Chihuahua se tiene contemplado la instalación de paneles solares para el alumbrado público y posteriormente la instalación en fraccionamientos ecológicos⁽⁵⁾.

Los primeros dispositivos nacen en la década de los 50's los cuales hoy conocemos como celdas solares, las cuales se componen de silicio y materiales cristalinos y basan su funcionamiento en el principio fotoeléctrico, el cual ocurre cuando los fotones provenientes de la luz inciden en un material semiconductor y provocan la liberación de electrones los cuales tienen una energía mayor que el *band gap* del semiconductor, en donde los electrones se encuentran disponibles para el flujo, generando así una corriente eléctrica⁽⁶⁾.

Las celdas solares formadas por silicio son actualmente las más comunes en el mercado ya que existe una falta de investigación y desarrollo de nuevos materiales a nivel global, su costo es alto en comparación con sus prestaciones ya que según Sánchez (2010) estos dispositivos formados por uniones de células de silicio se acercan al límite de su eficiencia calculada teóricamente, esta es entre el 31% y el 41% los cuales cuentan con un periodo de amortización de 5 a 7 años⁽¹⁾.

De acuerdo con O'Reagan y Grätzel (1991) las llamadas celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC) constituyen una variante mucho menos costosa, en comparación con las ya tradicionales de silicio o de estado sólido en general⁽⁷⁾, para la conversión fotovoltaica y cobran cada vez mayor importancia debido a los altos niveles de eficiencia al menos a nivel teórico.

Estos dispositivos tienen la ventaja de poder construirse sobre superficies flexibles y con diseños personalizados, coloreados o semitransparentes, esto con el fin de ser parte de las

estructuras arquitectónicas como piezas decorativas que al mismo tiempo generen electricidad.

Las eficiencias a nivel teórico rondan el 11% y alrededor del 7% en módulos industriales, por lo cual hay una gran área de oportunidad en la investigación y desarrollo de colorantes para mejorar los porcentajes de conversión y reducir su costo de producción.

3.1 Hipótesis.

Al comparar las propiedades obtenidas mediante simulación computacional con las calculadas de manera experimental es posible identificar cual funcional presenta mayor aproximación y poder así diseñar una metodología base que permita definir las propiedades que sean de utilidad para el desarrollo y mejora de futuras moléculas para su aplicación como colorantes en celdas solares.

3.2 Objetivo General.

Determinar la mejor metodología comparando los resultados obtenidos por los funcionales Minnesota M05,M05-2x,M06,M06-2x,M06-L y M06-HF, con los datos experimentales de UV-visible de las moléculas CT-7 ($C_{33}H_{31}IN_2O_2$), CT-500 ($C_{43}H_{59}IN_2O_4$) y CT-525($C_{40}H_{41}IN_2O_2$) de la empresa Cyanine Technologies.

3.3 Objetivos Particulares.

- Determinar la estructura de mínima energía: Se busca resolver la ecuación de Schrödinger molecular para diferentes posiciones fijas de los núcleos y analizar la variación de la energía molecular con estos parámetros. Los valores de estas magnitudes que den la menor energía del sistema constituyen la estructura molecular de mínima energía ⁽⁸⁾.
- Calcular teóricamente el espectro de absorción UV-visible de las moléculas propuestas, donde se muestra la fracción de la radiación electromagnética incidente que el colorante absorbe dentro de un rango de frecuencia, así como las propiedades de Polarizabilidad, Hiperpolarizabilidad, momento dipolar y reactividad química, esto para caracterizar las moléculas para futuras investigaciones.

3.4 Justificación.

La química computacional permite evaluar los materiales y conocer los efectos que ocurren en un material conocido, además de modificar su estructura o alguno de sus componentes, por lo que es una valiosa herramienta en el desarrollo de tecnología, además de ser amigable con el ambiente ya que no es necesario utilizar reactivos para hacer la parte experimental y minimizar los tiempos de elaboración de los colorantes.

IV. FUNDAMENTOS TEORICOS

El físico francés Edmund Becquerel fue el primero en notar el efecto fotoeléctrico en 1839, al exponer ciertos materiales a la luz estos generaban pequeñas cantidades de corriente eléctrica. Charles Fritts fue el primero en construir una celda solar fotovoltaica, en 1884, la cual estaba conformada por selenio cubierto de una capa fina de oro y su eficiencia era cercana al 1%⁽⁹⁾. Posteriormente en 1905 Albert Einstein consolidó las bases de efecto fotoeléctrico y la naturaleza de la luz, investigación que le valdría años después el premio nobel de Física, dando origen a las celdas solares.

La industria espacial fue de las primeras en utilizar la tecnología solar, lo que impulsó la investigación de los dispositivos fotovoltaicos, desde entonces la investigación en celdas solares ha ido en aumento, mostrando grandes avances. Las celdas solares de primera generación, constituidas por silicio, constituyen cerca del 85% del mercado y su costo total se determina por el costo de sus materiales por lo que es difícil reducir costos en la producción. Su eficiencia teórica⁽¹⁰⁾ se estima entre el 31% y el 41 % con un periodo de amortización de 5 a 7 años.

La llamada segunda generación de materiales fotovoltaicos tiene su aparición en los 80's la cual consiste en la sustitución de las obleas de silicio, por delgadas capas de semiconductor. Esta película se ha desarrollado usando materiales como telurio de cadmio (CdTe), silicio amorfo (a-Si), seleniuro de cobre-indio (CIS) y seleniuro de cobre-galio-indio (CIGS). Estas celdas reducen su costo total ya que solo se aplica una fina capa de este material sobre un sustrato como vidrio o cerámica, sin embargo su límite de eficiencia teórica continua siendo igual que sus predecesoras. Se espera que en futuras investigaciones se aumente su eficiencia teórica con el desarrollo de nuevos materiales y tecnologías⁽¹¹⁾, pero de momento su presencia en el mercado es reducida.

De acuerdo a las leyes termodinámicas el límite teórico para convertir la luz solar en electricidad es superior al 90%, por lo tanto si se desea progresar en esta área es necesario lograr eficiencias de conversión mayores al 35% que actualmente presentan estas celdas de primera y segunda generación. Estos datos permiten plantear que el rendimiento de las celdas aún puede aumentarse entre 2 y 3 veces, esto si se logra la comprensión de los conceptos fundamentales para optimizarlos y obtener un producto de bajo costo con un alto rendimiento, logrando un gran impacto en el sector energético y la economía.

Las llamadas celdas solares de tercera generación son aquellas que permiten eficiencias de conversión superiores a las actuales y con un costo de producción más bajo. Estas aún se encuentran en fase de investigación con el fin de aumentar significativamente su eficiencia. Existen diversas estrategias para lograr estos resultados, por ejemplo las celdas multiunión las cuales se construyen apilando celdas de unión simple con semiconductores con distinto band gap para conseguir una conversión de fotones en un rango de longitudes de onda más amplio. Otra línea de investigación se enfoca en las celdas de banda intermedia, las cuales permiten una absorción de fotones de energía inferior al band gap, esto gracias a una banda intermedia situada en el seno del mismo. Existen además celdas termoelectricas, celdas construidas con materiales orgánicos y celdas sensibilizadas por colorantes.

4.1 Celdas Fotovoltaicas

Las celdas solares o fotovoltaicas son sistemas que tienen su origen en el efecto fotoeléctrico y en el desarrollo de los materiales semiconductores, ya que convierten parte de la luz solar en electricidad, se componen en su forma más simple de un ánodo y un cátodo cubierto de un material fotosensible. La luz al incidir en el cátodo libera electrones que son atraídos hacia el ánodo, de carga positiva, dando lugar a un flujo de corriente el cual es proporcional a la intensidad de la radiación⁽¹²⁾.

4.2 Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante

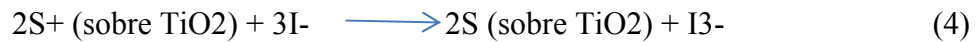
Son celdas de tercera generación y se basan en la fotosíntesis, ya que se emplean colorantes orgánicos para aumentar la absorción de la luz solar dentro de la celda. Este modelo fue propuesto en 1991 por Grätzel⁽¹³⁾ el cual consiste en la adsorción de un colorante sobre la superficie de un semiconductor (TiO₂) el cual actúa como captador de la energía solar. El principio de funcionamiento de una celda sensibilizada por colorante se da cuando la radiación incide sobre el fotoelectrodo y esta es absorbida por el colorante el cual pasa a su estado excitado:



A partir del estado excitado del colorante (S*) se produce la inyección electrónica hasta los estados en la banda de conducción del TiO₂, y a su vez los electrones difunden a través de las nanopartículas hasta el sustrato conductor:



El circuito se cierra externamente en el contraelectrodo donde los electrones reducen el I_3^- a I^- , especie que repondrá electrones al nivel desocupado en el colorante, cerrando el ciclo de corriente:



Durante el ciclo se producen procesos no deseados que suponen una pérdida de la eficiencia de la celda solar. Los electrones inyectados en la banda de conducción del TiO_2 pueden recombinarse con el colorante oxidado (ecuación 5) o con los iones I_3^- en la superficie del semiconductor (ecuación 6):



Los procesos de inyección (ecuación 2) y regeneración (ecuación 4) deben estar cinéticamente favorecidos con respecto a los procesos de recombinación (ecuaciones 5 y 6). En la figura 1 se muestra el esquema de funcionamiento de una celda solar sensibilizada por colorante⁽¹⁴⁾.

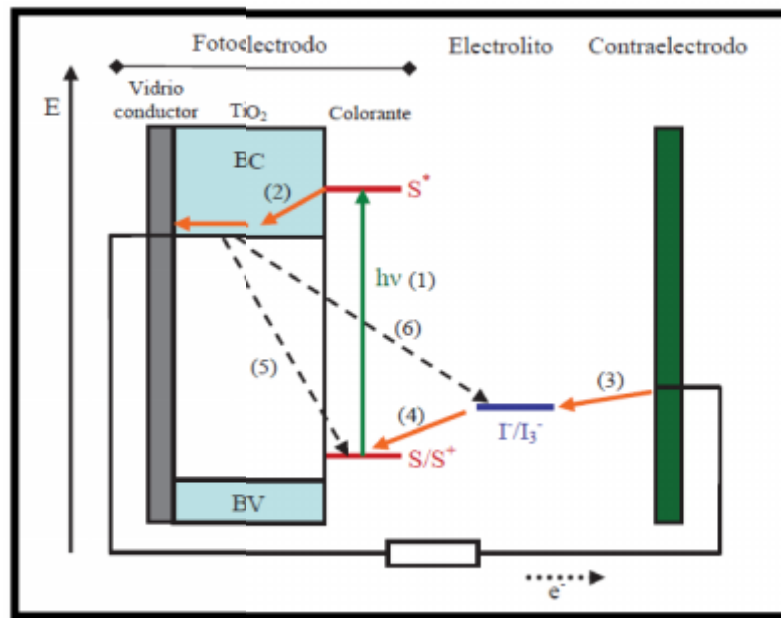


Figura 1. Los procesos que tienen lugar son: excitación (1), inyección (2), reducción del electrolito (3), regeneración del colorante (4). Durante el ciclo pueden producirse pérdidas de eficiencia por recombinación (5 y 6).

4.3 Colorantes o Sensibilizadores

Los colorantes pueden ser orgánicos e inorgánicos, hasta el momento las eficiencias más altas se han conseguido con complejos de rutenio ⁽¹⁵⁾. Sin embargo los colorantes puramente orgánicos como sensibilizadores cada vez cobran mayor importancia, se ha logrado sintetizar y estudiar diferentes familias de colorantes ⁽¹⁶⁾ con resultados prometedores (figura 2).

Los colorantes orgánicos destacan ya que es relativamente fácil sintetizarlos y modificarlos en comparación con otros complejos, además al agregar grupos funcionales a sus cadenas es posible modificar sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas hasta

alcanzar el nivel óptimo de eficiencia de la celda solar sensibilizada. Su coeficiente de extinción molar en la zona visible del espectro es alto en comparación con el del rutenio y otros metales raros, al ser colorantes que se encuentran fácilmente en la naturaleza su costo es bajo y no hay preocupación por agotarlos.

Para el diseño molecular de los colorantes orgánicos resulta indispensable tener en cuenta los siguientes requisitos:

- El colorante debe contener al menos un grupo de anclaje por el cual se absorba sobre la superficie del semiconductor (-COOH, -SO₃H, -PO₃H₂, -OH), entre más fuerte sea el enlace, por ejemplo un éster, la transferencia electrónica será mejor.
- Con el fin de hacer la inyección electrónica lo más eficiente posible, la energía del orbital LUMO del colorante debe estar por encima del límite inferior de la banda de conducción del semiconductor (TiO₂), así mismo para que la regeneración del colorante oxidado sea eficiente, la energía del orbital HOMO del colorante debe estar por debajo del potencial redox del par I³⁻/I⁽¹⁷⁾.
- Se debe buscar que los coeficientes de extinción molar sean elevados, para que la captación de energía sea lo más eficiente posible, cubriendo así una amplia zona del espectro de la luz solar.
- El colorante orgánico debe ser estable en el estado fundamental, en el estado excitado y durante las reacciones redox que se producen durante el ciclo de funcionamiento para que el tiempo de vida de la celda sea mayor.
- Debe suprimirse la recombinación de los electrolitos inyectados con el colorante oxidado o con el electrolito regenerador. Esta recombinación es posible reducirla cuando hay una

separación de carga eficiente (amplia separación espacial entre los grupos del colorante oxidado que portan la carga negativa y la superficie del TiO₂).

Esto es posible lograrse mediante modificaciones a la estructura de los colorantes que afecten sus propiedades electroquímicas y fotofísicas, como lo es el introducir grupos donadores y aceptores de electrones en su esqueleto y la adición de sustituyentes que aumenten la conjugación.

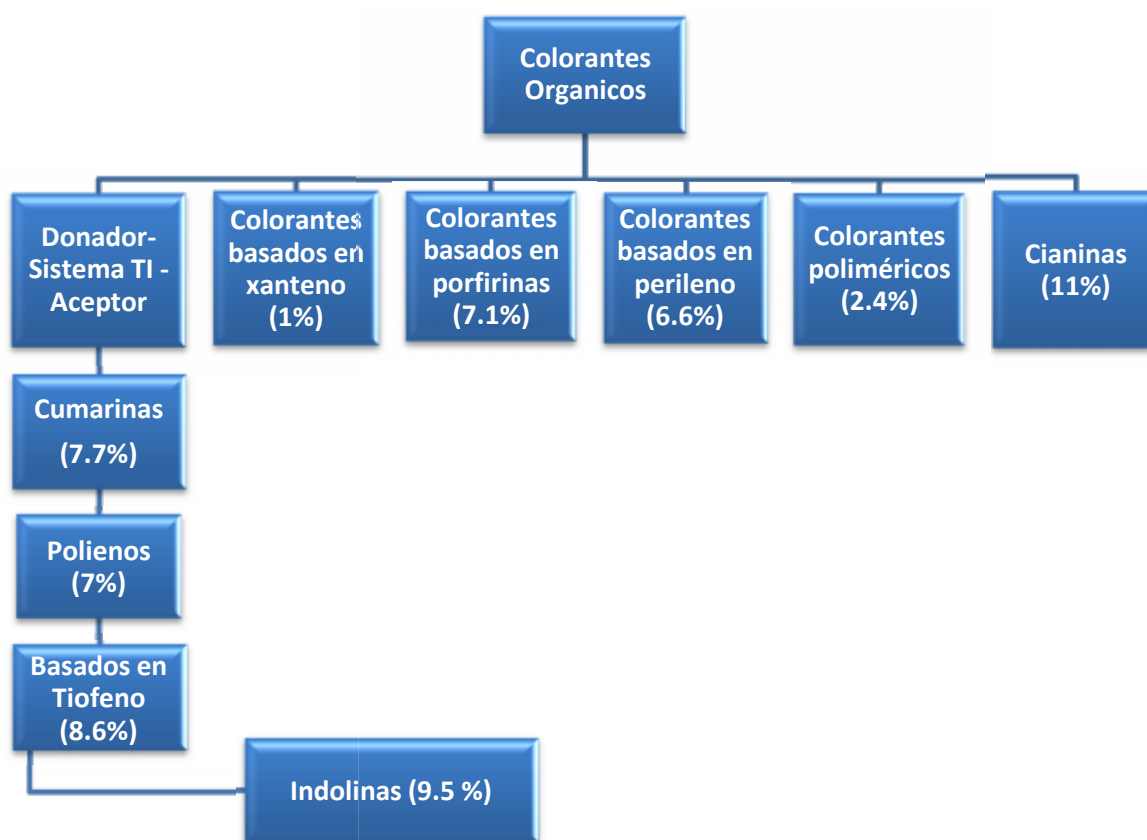


Figura 2. Principales familias de colorantes orgánicos y porcentaje de conversión calculado.

4.4 Química Teórica

Se le conoce como química teórica a la obtención de información estructural de sistemas químicos empleando cálculos matemáticos basados en leyes fundamentales de la física. Estos cálculos matemáticos se sustentan en fundamentos teóricos, sin embargo en la actualidad la única teoría capaz de dar una interpretación a las ecuaciones de movimientos de sistemas a nivel molecular es la Mecánica Cuántica, esto no descarta la posibilidad de utilizar ciertos modelos que utilicen cálculos basados en la Mecánica Clásica⁽¹⁸⁾.

Desde la formulación de la Mecánica Cuántica, se conoce formalmente la manera de obtener de forma exacta la información estructural que queramos de un sistema molecular; pero, como ya dijo *Dirac*, aunque formalmente conozcamos la teoría, las matemáticas necesarias para desarrollarla aún no están disponibles, y es preciso recurrir a diversas aproximaciones.

Esto hace que sea muy costoso el cálculo mecano-cuántico de los sistemas moleculares, por lo que se simplifica, y esas simplificaciones se pueden hacer dentro del formalismo de la Mecánica Cuántica, (métodos Semiempíricos) o aún más, podemos aproximar también los modelos y pasar a utilizar la Mecánica Clásica (Mecánica Molecular)⁽¹⁹⁾.

La determinación de la estructura electrónica y de las propiedades de un sistema a escala atómica en el contexto no relativista requiere la resolución de la ecuación de ondas de Schrödinger. La formulación general de dicha ecuación incluye la dependencia del sistema con el tiempo. Sin embargo, en presencia de un potencial independiente del tiempo, las fuerzas que actúan sobre el sistema son también independientes del tiempo y solamente dependen de las coordenadas de las partículas, por lo que el sistema puede

existir en un estado estacionario de energía constante y densidad de probabilidad independiente del tiempo. Por lo que la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se puede describir como:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (7)$$

Donde \vec{r} y \vec{R} se refieren a las coordenadas electrónicas y nucleares respectivamente, H es el operador Hamiltoniano del sistema cuyo valor propio E es la energía total del sistema y cuya función propia es la función de ondas del sistema. Para un sistema de N núcleos (de masas M_I y cargas Z_I) y n electrones, el Hamiltoniano en unidades atómicas ($\hbar=1$, $m_e=1$, $e=1$, $4\pi\epsilon_0=1$, donde m_e es la masa del electrón y e la carga del electrón) se escribe como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (8)$$

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \hat{\nabla}_I^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (9)$$

Siendo r_{iI} la distancia del electrón i al núcleo I , r_{ij} la distancia entre los electrones i y j , y R_{IJ} la distancia entre los núcleos I y J . En las expresiones (8) y (9) los dos primeros sumandos del miembro derecho representan las energías cinéticas de electrones y núcleos respectivamente, el tercer término representa la energía potencial debida a la atracción entre electrones y núcleos, y los dos últimos términos corresponden a la energía potencial debida a las repulsiones interelectrónica e internucleares respectivamente. Todas las propiedades de un sistema son calculables mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger (7) con el hamiltoniano definido anteriormente, encontrando las funciones propias (Ψ) y los valores propios (E) que satisfacen la ecuación. Sin embargo la ecuación es muy difícil de resolver incluso para el caso de sistemas muy pequeños, como la molécula H_2^+ . Por este motivo es necesario encontrar aproximaciones lo más precisas posibles que permitan resolver la ecuación de Schrödinger con un margen de error pequeño y conocido.

4.4.1 Aproximación Born-Oppenheimer

Para resolver la ecuación de Schrödinger se tiene en cuenta que la masa de los electrones es mucho menor que la de los núcleos, y por lo tanto su velocidad será mucho mayor. Esto permite considerar los núcleos fijos y estudiar el comportamiento de los electrones. Al considerar fijas las posiciones nucleares se simplifica la resolución de la ecuación de Schrödinger para un sistema poliatómico. Por una parte desaparece el término de energía cinética de los núcleos (T_N). Además el término de energía potencial internuclear (V_{NN}) se hace constante para cada configuración de los núcleos. Al omitir este término del hamiltoniano no afecta las funciones de onda y simplemente hará que cada valor propio

de la energía (E) varié en una constante. Así el hamiltoniano de un sistema poliatómico (9) queda reducido a un *hamiltoniano electrónico* y la ecuación de Schrödinger poliatómica a la ecuación de *Schrödinger electrónica*:

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E_e \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (10)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (11)$$

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (12)$$

Una vez establecida la aproximación de Born-Oppenheimer es necesario encontrar una forma de hallar de modo sistemático la energía y la función de onda del estado fundamental del sistema, esto con el fin de aplicar el *principio variacional*, el cual ocupa un papel fundamental en todos los métodos de la mecánica cuántica⁽²⁰⁾. Este principio establece que si aplicamos el operador Hamiltoniano H a una función prueba (Ψ) para obtener el valor esperado de la energía, el valor obtenido será siempre mayor o igual que la energía verdadera del estado fundamental E_0 :

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = E' \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (13)$$

Teniendo en cuenta el principio variacional, obtendremos la mejor aproximación posible a la función de onda exacta del sistema buscando la función que minimice la energía

4.4.2 Método Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock (HF) es una forma aproximada de las ecuaciones de mecánica cuántica para fermiones (es uno de los dos tipos básicos de partículas que existen en la naturaleza), utilizada en física y química (donde también se conoce como método de campo auto consistente). Esto se debe a que sus ecuaciones, basadas en orbitales de una partícula, son más accesibles computacionalmente que los métodos basados en funciones de onda de muchas partículas⁽²¹⁾.

La aproximación de Hartree-Fock es el equivalente, en física computacional, a la aproximación de orbitales moleculares, de enorme utilidad conceptual para los físicos. Este esquema de cálculo es un procedimiento iterativo para calcular la mejor solución monodeterminantal (determinante de Slater) a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, para moléculas aisladas, tanto en su estado fundamental como en estado excitados.

La interacción de un único electrón en un problema de muchos cuerpos con el resto de los electrones del sistema se aproxima promediándolo como una interacción entre dos cuerpos (tras aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer). De esta forma, se puede obtener una aproximación a la energía total de la molécula. Como consecuencia, calcula la energía de intercambio de forma exacta, pero no tiene en absoluto en cuenta el efecto de la correlación electrónica.

El punto de partida para el cálculo Hartree-Fock es un conjunto de orbitales aproximados. Para un cálculo atómico, estos son típicamente los orbitales de un átomo hidrogenoide (un átomo con una carga nuclear cualquiera pero con un sólo electrón). Para cálculos moleculares o cristalinos, las funciones de ondas iniciales son típicamente

una combinación lineal de orbitales atómicos. Esto da una colección de orbitales monoeléctricos, que por la naturaleza fermiónica de los electrones, debe ser antisimétrica, lo que se consigue mediante el uso del determinante de Slater. El procedimiento básico fue diseñado por Hartree, y Fock añadió el antisimetrizado.

Una vez se ha construido una función de ondas inicial, se elige un electrón. Se resume el efecto de todos los demás electrones, que se usa para generar un potencial, (por este motivo, se llama a veces a este método un procedimiento de campo promedio),

lo que da un electrón en un campo definido, para el que se puede resolver la ecuación de Schrödinger, dando una función de ondas ligeramente diferente para este electrón.

Entonces, el procedimiento se repite para cada uno de los otros electrones, hasta completar un paso del procedimiento. De esta forma, con la nueva distribución electrónica se tiene un nuevo potencial eléctrico. El procedimiento permanece constante, hasta alcanzar la convergencia (hasta que el cambio entre un paso y el siguiente es lo suficientemente pequeño).

Para facilitar el cálculo los espín-orbitales HF se expresan como una combinación de funciones llamadas funciones de base:

$$\Phi_a = \sum_j c_{ja} \theta_j \quad (10)$$

Si el conjunto de funciones de base empleado forma un conjunto completo, la energía y la función de onda del sistema que se obtienen son las exactas dentro del método HF. Estrictamente haría falta un conjunto infinito de funciones de base para formar un conjunto completo, sin embargo, escogiendo un conjunto finito apropiado de funciones

puede representarse de forma adecuada los espín-orbitales y se llega a resultados muy precisos.

Conforme mayor sea la base más completo será el conjunto de funciones y obtendremos mejores resultados en el cálculo, pero también será mayor el coste computacional. Es necesario llegar a un compromiso entre la precisión que se requiere para representar correctamente el sistema y el coste computacional necesario para ello⁽²²⁾.

4.4.3 Método Post Hartree-Fock

En el método Hartree-Fock las repulsiones interelectrónicas se tienen en cuenta de modo promediado, lo que conduce a una sobre estimación de las mismas. Como resultado de esto, la energía del modelo HF es siempre más alta que la energía exacta del sistema. Se define la energía de correlación como la diferencia entre la energía exacta no relativista del sistema y la obtenida utilizando HF:

$$E_{correl} = E_{exacta} - E_{HF} \quad (11)$$

Se suele distinguir entre dos contribuciones principales a la energía de correlación, conocidas como energías de correlación dinámica y estática. La correlación electrónica dinámica refleja la interacción interelectrónica de corto alcance y, por tanto, siempre está presente ya que deriva del hecho de construir la función polieletrónica a partir de funciones monoeléctricas. La correlación electrónica estática o de largo alcance aparece como consecuencia de la casi degeneración de las diferentes configuraciones electrónicas.

Se han desarrollado diferentes métodos para aproximar la energía de correlación y corregir la energía Hartree-Fock. En función de la estrategia utilizada para resolver las ecuaciones, los métodos se clasifican en variacionales y perturbacionales. Además, dependiendo de la función de onda tomada como punto de partida, se distingue entre métodos monoconfiguracionales y multiconfiguracionales⁽²³⁾.

4.4.4 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es el método más utilizado para realizar cálculos a gran escala que incluyen electrones interaccionantes. La DFT es conceptualmente más sencilla y requiere un menor coste computacional que algunos de los métodos post-Hartree-Fock descritos anteriormente. De esta manera resulta posible tratar sistemas de mayor tamaño que si se utilizaran aproximaciones tradicionales de la mecánica cuántica, lo que constituye una gran ventaja porque permite obtener resultados comparables con datos experimentales.

La DFT permite utilizar funciones que impliquen menos variables que la función de onda, por lo que la información también es menor, aun así se pueden aplicar para calcular la energía y otras propiedades básicas en un sistema molecular.

Una función que responde a estas características es la densidad electrónica, que constituye el parámetro clave de esta teoría. La densidad electrónica se define como la siguiente integral múltiple que se extiende sobre las coordenadas de espín de todos los electrones del sistema y sobre todas las coordenadas espaciales menos una:

$$\rho(\vec{r}) = n \int \cdots \int \left| \Psi(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2, \dots, \vec{\chi}_n) \right|^2 d\sigma_1 d\vec{\chi}_2 \dots d\vec{\chi}_n \quad (12)$$

La base teórica para la DFT fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes mostraron que la energía es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional. Sin embargo, el desarrollo más importante fue dado el año siguiente, cuando Kohn y Sham demostraron que a partir de la teoría del funcional de la densidad es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se obtiene la densidad.

En particular, Hohenberg y Kohn mostraron que la energía es un funcional de la densidad a través de la relación:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}), \quad (13)$$

donde $F[\rho]$ representa al funcional universal que contiene a la energía cinética, $T[\rho]$, y la interacción electrón-electrón, $V_{ee}[\rho]$.

Con un segundo teorema los mismos autores demostraron que la densidad electrónica del estado basal es aquella que minimiza al funcional de energía. Desde el punto de vista numérico, la función de onda es un objeto muy complejo de manipular, pues para N partículas es una función de $3N$ variables, mientras que la densidad es más fácil de

manejar pues es siempre una función de 3 variables, independientemente del número de partículas. El problema, es que no se conoce la forma exacta del funcional.

4.4.5 Funcionales híbridos de gradiente meta-generalizado

Los métodos HM-GGA ⁽²⁴⁾ representan una nueva clase de funcionales de la densidad y la investigación de los mismos se encuentra en desarrollo. Estos dependen de la energía de intercambio según HF, pero incorporan la densidad electrónica de espín, el gradiente de la densidad y la densidad de energía cinética. Esta última ha sido añadida de una forma balanceada en los funcionales de correlación e intercambio. En los últimos años se han desarrollado nuevos funcionales HM-GGA para el tratamiento de metales de transición, termoquímica e intercambio e interacciones no covalentes. El grupo del Prof. Truhlar, en la Universidad de Minnesota, donde los funcionales M05, M05-2X, M06, M06-2X, M06-HF y M06-L ⁽²⁵⁾ están siendo muy utilizados para resolver problemas de metales de transición y de interacciones no covalentes. El buen desempeño de estos funcionales en el tratamiento de las interacciones dispersivas se debe a una mejora en el funcional de correlación del mismo ⁽²⁶⁾.

4.4.6 Conjuntos de Base

Los datos experimentales sirven de orientación para la selección del modelo computacional, en lugar de entrar directamente en el procedimiento de cálculo. La introducción de conjuntos de base en los métodos *ab initio* permite representar los orbitales moleculares ⁽²⁷⁾. Existen 2 tipos de conjuntos de base utilizados en los cálculos de estructura electrónica: funciones tipo Gaussianas (GTO) y funciones tipo Slater (STO)⁽²⁸⁾.

Las funciones GTO tienen la forma:

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{2n-2l-1}e^{-\xi r^2} \quad (14)$$

Estas funciones son ortogonales, pero su convergencia no es tan rápida como lo es en las funciones STO, y muestran unas características que hacen su uso más simple al momento de efectuar integrales multicéntricas.

Las funciones STO presentan esta forma:

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\xi r} \quad (15)$$

Donde N es una constante de normalización, Y es una función armónica esférica. Estas funciones presentan una convergencia muy rápida, pero no son ortogonales.

Los conjuntos de base utilizados son de la serie 6-31G los cuales fueron desarrollados por Pople y colaboradores⁽²⁸⁾ los cuales describen el número de Gaussianas usadas para describir la capa interna y la capa de valencia electrónica, los orbitales del núcleo son una contracción de 6 PGTOs (GTOs primitivas), la capa externa de los orbitales de valencia es una contracción de 3 PGTOs y la capa externa de valencia está representada por un PGTO⁽²⁹⁾.

4.5 Propiedades Físicoquímicas

Con el fin de caracterizar las estructuras moleculares de los colorantes CT-7,CT-500 y CT-525 es necesario calcular sus propiedades fisicoquímicas teniendo como punto de partida la optimización de geometría para comprobar que se encuentre en su estado de mínima energía.

4.5.1 Optimización de Geometría

Es importante iniciar con una optimización de geometría de las moléculas ya que el archivo de salida es el punto de partida para los cálculos posteriores. La forma en que varía la energía con pequeños cambios en la estructura molecular está dado por la superficie de energía potencial, por tanto la superficie de energía potencial se conoce como la relación matemática entre la estructura molecular y la energía resultante. La optimización de geometría intenta localizar un mínimo de energía en la superficie de energía potencial, y así conseguir la estructura de equilibrio de un sistema molecular. Por lo que se busca que el gradiente de energía sea cero. Los algoritmos de optimización calculan el gradiente de energía, hasta conseguir un punto estable y luego calculan la segunda derivada para hallar la matriz de las constantes de fuerza (matriz Hessiana).

4.5.2 Espectro de Absorción

El espectro electrónico es el resultado de transiciones electrónicas entre estados electrónicos los cuales se producen al incidir sobre la materia radiación electromagnética de luz ultravioleta y su interpretación presenta requerimientos computacionales mayores a los obtenidos mediante técnicas de IR. Su importancia radica en el hecho de que se indica el rango de fotones que se convierten en energía de los rayos solares incidentes⁽³⁰⁾

4.5.3 Gap de Energía

El band gap en un sistema molecular hace referencia a la diferencia de los valores de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción ⁽³¹⁾. La anchura del gap determina la conductividad eléctrica de un material semiconductor, por lo que es importante para identificar los materiales que pueden ser utilizados en las celdas solares fotovoltaicas.

4.5.4 Momento Dipolar

Es causado por la diferencia de electronegatividades entre los átomos que forman esa unión. Es directamente proporcional a esta diferencia e indica cuan distorsionada esta la nube electrónica entorno al enlace, el átomo más electronegativo de la unión atraerá los electrones con más fuerza, produciéndose así un dipolo en el enlace, al conocer que lugares de la molécula poseen mayor o menor densidad electrónica permite predecir los centros electrofilicos y nucleofilicos ⁽³²⁾.

4.5.5 Polarizabilidad e Hiperpolarizabilidad

La polarizabilidad, es la tendencia relativa de una distribución de cargas, a ser distorsionada de su forma normal por un campo eléctrico externo, que puede ser causado por la presencia de un ion cercano o un dipolo ⁽³³⁾.

Mientras que la hiperpolarizabilidad son los términos adicionales que aparecen cuando el momento dipolar inducido presenta contribuciones no lineales ⁽³⁴⁾.

La constante dieléctrica se obtiene en función de la polarizabilidad en proporción directa, la cual sirve como referencia para identificar los materiales que pueden ser utilizados como semiconductores.

5.1.2 GaussView 5.0.8

GaussView 5.0.8 ⁽³⁶⁾ es una interfaz gráfica empleada para diseñar las moléculas como se muestra en la figura4 y analizar los resultados obtenidos en Gaussian 09.

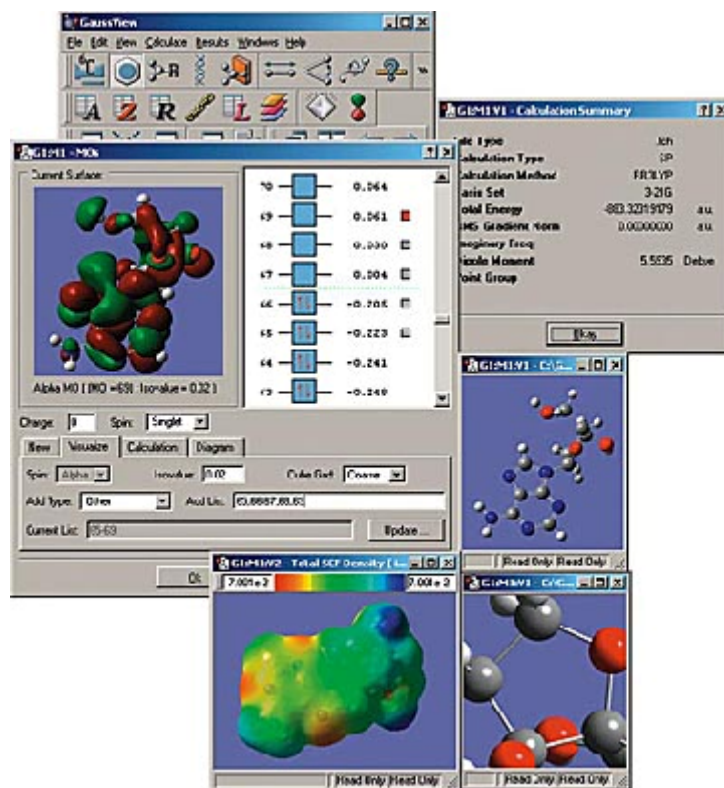


Figura 4. Pantalla de GaussView 5.0.8

5.2 Estructuras Moleculares

Se caracterizaron las moléculas orgánicas CT-7 ($C_{33}H_{31}IN_2O_2$) figura5, CT-500 ($C_{43}H_{59}IN_2O_4$) figura 6 y CT-525($C_{40}H_{41}IN_2O_2$) figura 7, proporcionadas por la empresa Cyanine Technologies, las cuales ya son utilizadas como sensibilizadores de celdas solares.

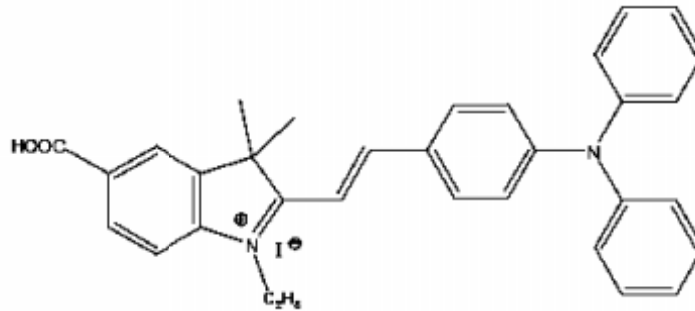


Figura 5. Estructura de la molécula CT-7 ($C_{33}H_{31}IN_2O_2$)

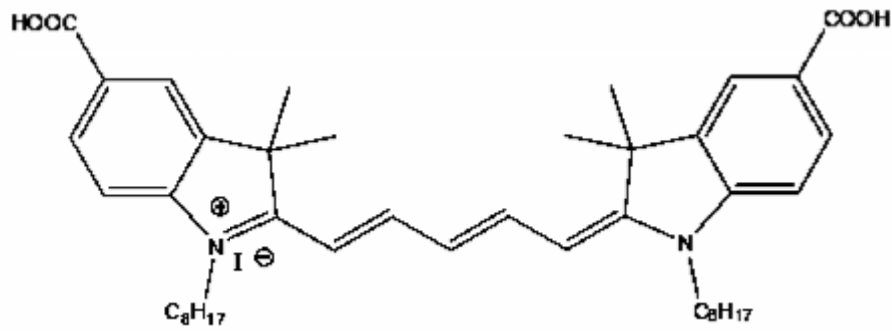


Figura 6. Estructura de la molécula CT-500 ($C_{43}H_{59}IN_2O_4$)

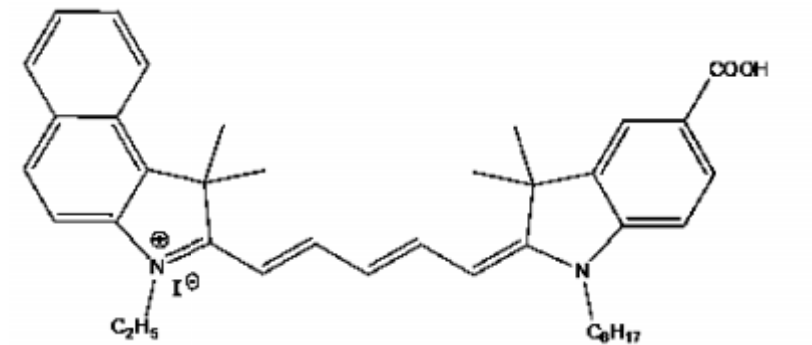


Figura 7. Estructura de la molécula CT-525 ($C_{40}H_{41}IN_2O_2$)

5.3 Metodología

En la *figura 8* se muestra la ruta utilizada para el desarrollo de este trabajo, repitiendo el procedimiento para cada una de las moléculas, una vez comprobado el método de cálculo más cercano a los datos experimentales se procede a realizar los cálculos de las propiedades fisicoquímicas de las moléculas.

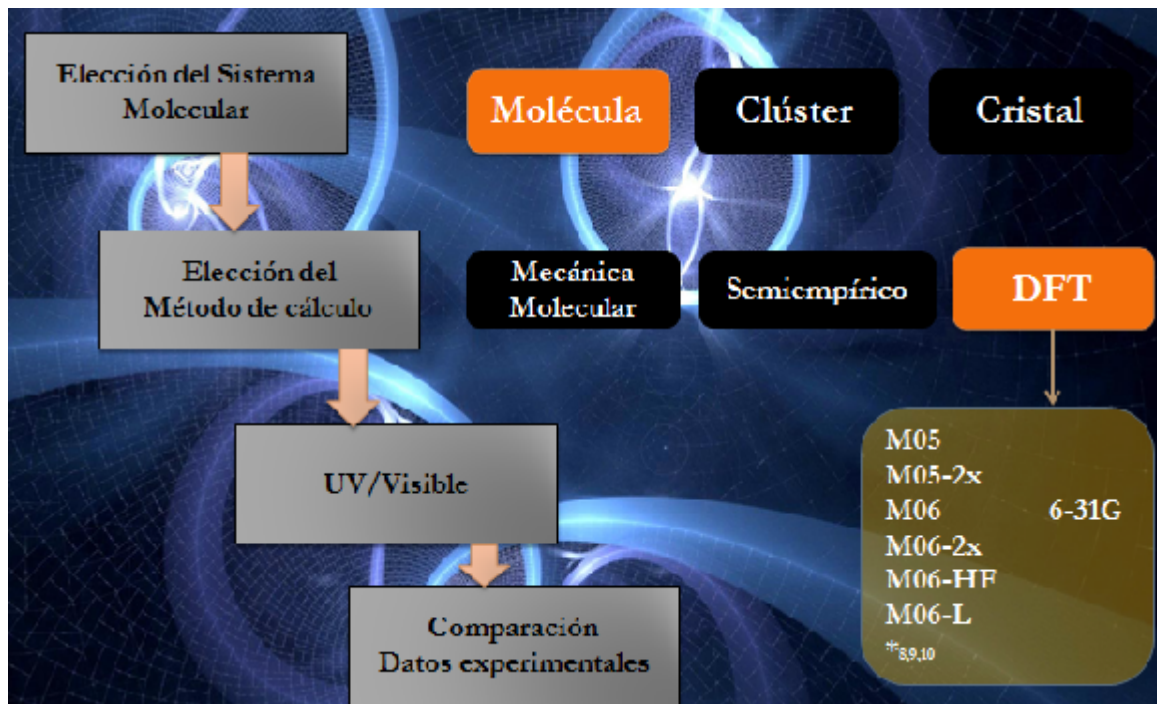


Figura 8. Ruta de Investigación empleada en las 3 moléculas.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Optimización de Geometría

Primeramente se diseñaron las estructuras moleculares CT-7 ($C_{33}H_{31}IN_2O_2$), CT-500 ($C_{43}H_{59}IN_2O_4$) y CT-525 ($C_{40}H_{41}IN_2O_2$) tomadas del catálogo de productos de la empresa Cyanine Technologies y posteriormente se realizó el cálculo de optimización de geometría empleando el programa Gaussian 09 W, así como la interfaz gráfica GaussView; se siguió la ruta de investigación mostrada en la *figura 8*, con lo que se definen los cambios de energía que se producen en las moléculas. En la *figura 9* se muestran las estructuras optimizadas.

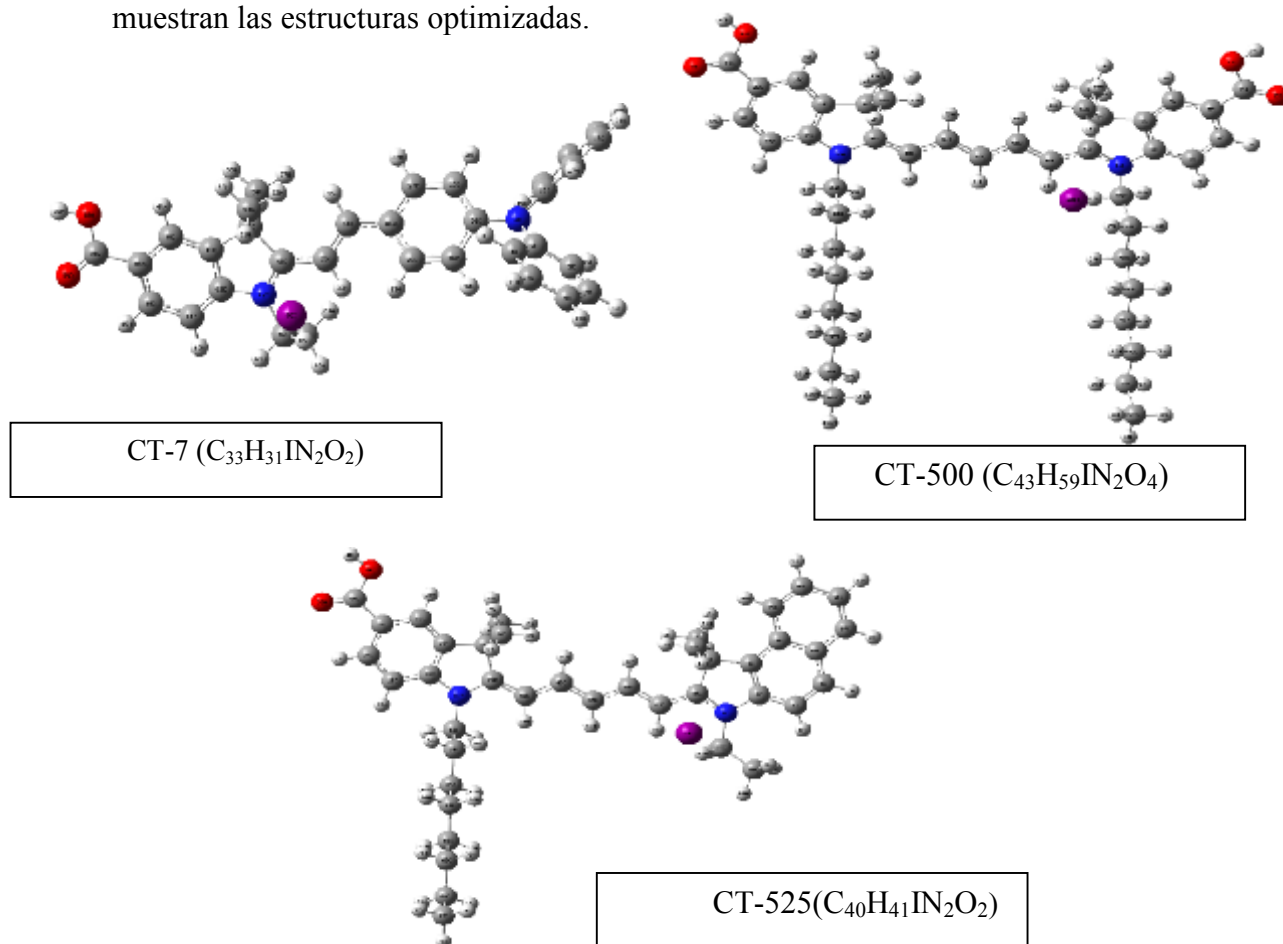


Figura 9. Estructuras Moleculares optimizadas de las cianinas.

6.1.1 Cálculo del Espectro de Absorción

Tomando el archivo de salida que se obtiene del cálculo de optimización de geometría de las moléculas CT-7 ($C_{33}H_{31}IN_2O_2$), CT-500 ($C_{43}H_{59}IN_2O_4$) y CT-525 ($C_{40}H_{41}IN_2O_2$), se realizó el cálculo de energía con los funcionales M05, M05-2X, M06, M06-2X, M06-HF Y M06-L, empleando el conjunto de base 6-31G, esto para cada una de las moléculas. Con los resultados se construyeron las gráficas de absorción para cada una de las estructuras. Al realizarse la comparación de las *figuras 10,11 y 12* con los datos experimentales se puede apreciar que el funcional que más se aproxima es el M05 y al ir aumentando el valor de intercambio Hartree-Fock mayor es la diferencia como se muestra en la *tabla 1*. En base a estos resultados se procedió a calcular las propiedades fisicoquímicas de las moléculas utilizando el funcional M05 para las tres moléculas.

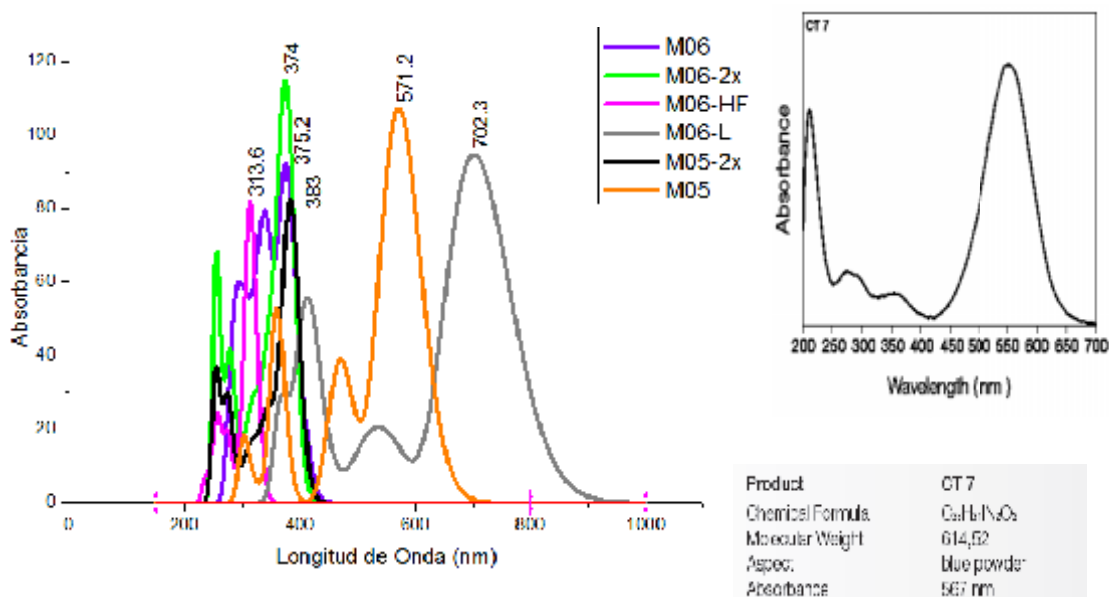
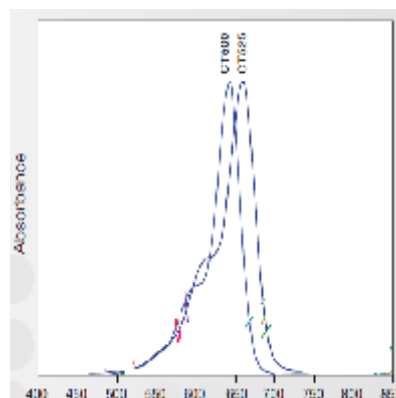
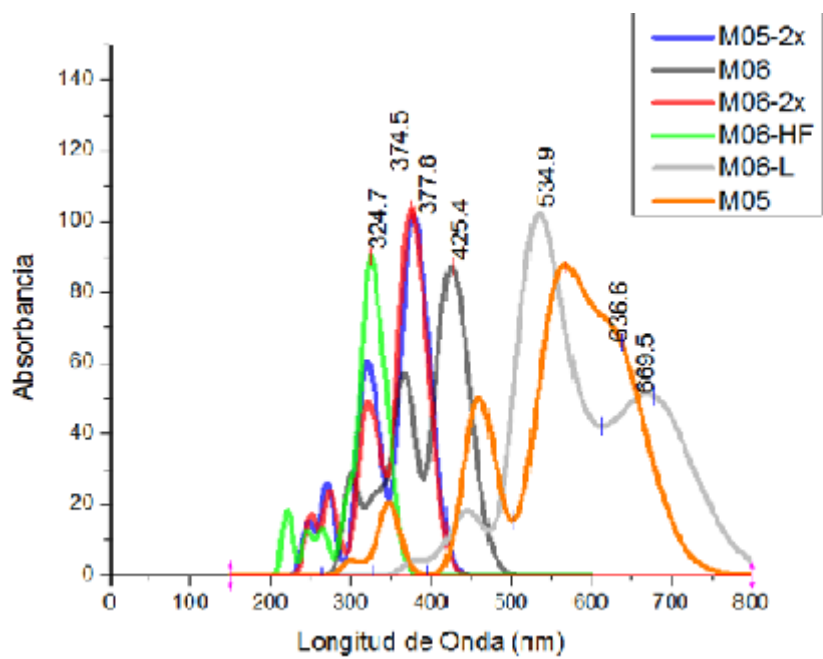


Figura 10. Espectro de absorción de la estructura CT-7 ($C_{33}H_{31}IN_2O_2$) obtenido con los funcionales M05, M05-2X, M06, M06-2X, M06-HF Y M06-L/6-31G



Product	CT 500
Chemical Formula	$C_{43}H_{59}N_2O_4$
Molecular Weight	791,84
Aspect	dark blue powder
Absorbance/Emission	642/688 nm

Figura 11. Espectro de absorción de la estructura CT-500 ($C_{43}H_{59}N_2O_4$) obtenido con los funcionales M05, M05-2X, M06, M06-2X, M06-HF Y M06-L/6-31G

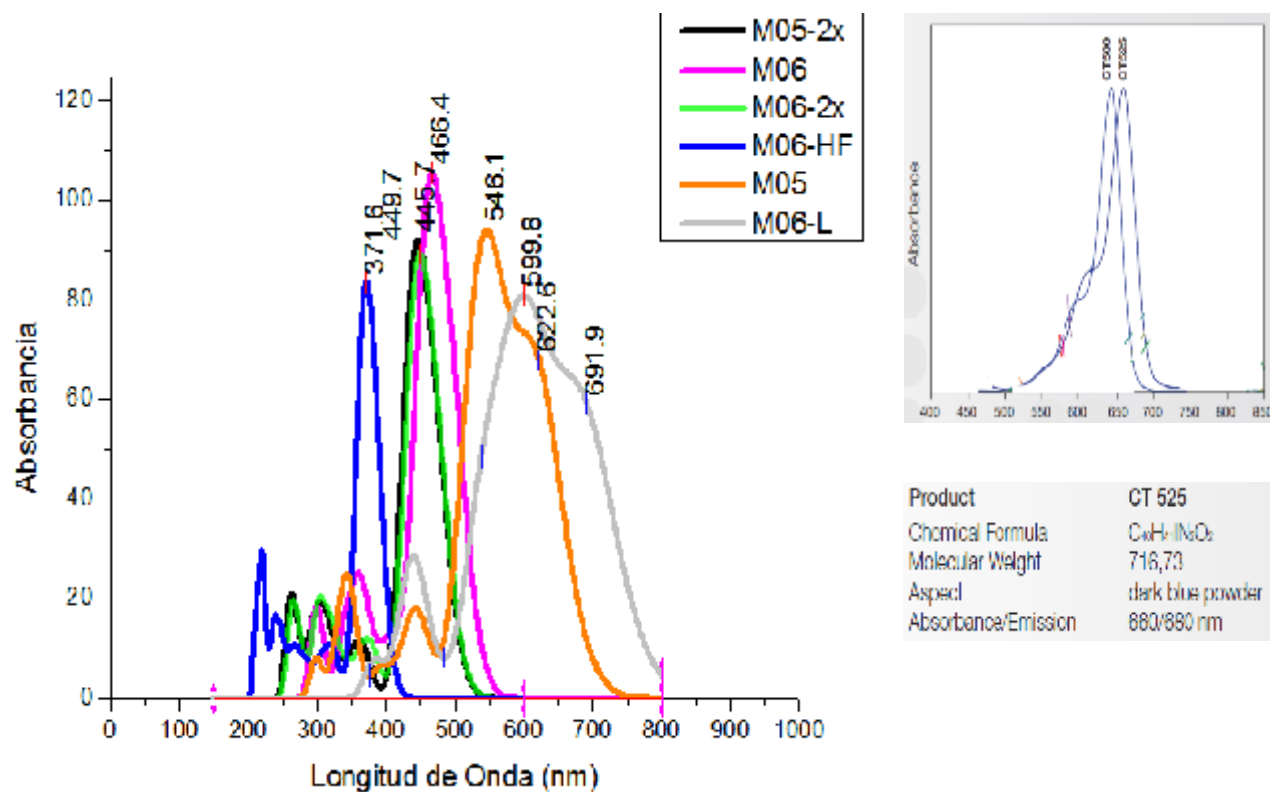


Figura 12. Espectro de absorción de la estructura CT-525 ($C_{40}H_{41}N_2O_2$) obtenido con los funcionales M05, M05-2X, M06, M06-2X, M06-HF Y M06-L/6-31G

Con los valores de UV-visible se obtuvo la desviación estándar de cada uno de los funcionales para cada molécula en comparación con los datos experimentales, el funcional M05 fue el más cercano con una desviación de 21.95 y el funcional M06-HF presentó mayor diferencia con un valor de 287.55 como se muestra en la *tabla 1*.

Tabla 1: Desviación Estándar de los espectros UV-visibles aplicando funcionales Minnesota

MOLECULA	VALORES UV (nm)						VALOR EXPERIMENTAL
	M05	M05-2X	M06	M06-2X	M06-HF	M06-L	
CT 7	571,2	383	375,2	374	313,6	702,3	567
CT-500	636,6	377,8	425,4	374,5	324,7	669,5	642
CT-525	622,6	445,7	466,1	449,7	371,6	691,9	660
DESVIACION ESTANDAR UV							
MOLÉCULA	M05	M05-2x	M06	M06-2x	M06-HF	M06-L	
CT-7	17.64	33856	36787.24	37249	64211.56	18306.09	
CT-500	29.16	69801.64	46915.56	71556.25	100679.29	756.25	
CT-525	1398.76	45924.49	37480.96	44226.09	83174.56	1017.61	
ST=	1445.56	149582.13	121183.76	153031.34	248065.41	20079.95	
SY=	21.9512	223.295119	200.984046	225.854924	287.556029	81.8127	
	1	4	3	5	6	2	

6.2 Cálculo de Polarizabilidad y Momento Dipolar

Se empleó el programa Gaussian 09W con el método 6-31G/M05 como química modelo para calcular la polarizabilidad de las estructuras. En la *tabla 1* se muestran los valores obtenidos de polarizabilidad, hiperpolarizabilidad y momento dipolar. Los valores obtenidos podrán ser comparados en futuras investigaciones o en adiciones a las cadenas moleculares de las cianinas, si el valor de la polarizabilidad aumenta se puede predecir un aumento en la constante dieléctrica⁽³⁷⁾

Tabla 2: Polarizabilidad, Hiperpolarizabilidad y Momento Dipolar para cada una de las cianinas

MOLECULA	POLARIZABILIDAD	HIPERPOLARIZABILIDAD	MOMENTO DIPOLAR(Debye)
CT-7 (C33H31N2O2)	445,99	6661,62	10,1404
CT-500 (C43H59N2O4)	676,87	3634,372	9,2628
CT-525(C40H41N2O2)	649,91	2661,389	9,499

6.3 Cálculo de Energía en Orbitales Frontera

La energía de los orbitales frontera es de gran utilidad, ya que se desea un valor pequeño de energía gap en las propiedades de los semiconductores⁽³⁸⁾. Este es la diferencia entre la energía del ultimo orbital molecular ocupado (E_{HOMO}) y el primer orbital virtual o desocupado (E_{LUMO}) lo que da como resultado la energía gap ($E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) como se puede apreciar en la *tabla 2*.

Tabla 2: Energía Gap de las tres estructuras moleculares.

MOLECULA	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ENERGIA GAP (eV)
CT-7 (C33H31N2O2)	-4,72	-2,52	2,1976
CT-500 (C43H59N2O4)	-4,38	-2,59	1,78
CT-525(C40H41N2O2)	-4,27	-2,44	1,83

Los resultados muestran valores de energía gap pequeños los cuales eran los esperados ya que son moléculas semiconductoras presentes en el mercado, se requerirán estudios posteriores haciendo cambios en las cadenas moleculares para observar el comportamiento de la energía gap y ver cómo se pueden disminuir esos valores para hacer más eficientes los colorantes.

VII. CONCLUSIONES

7.1 Conclusión General

Se ha comparado el desempeño de los diferentes funcionales Minnesota M05, M05-2X, M06, M06-2X, M06-HF Y M06-L, empleando el conjunto de base 6-31G respecto al UV/visible experimental, descartando los que presentan mayor diferencia. El funcional que presenta mejores resultados comparado con los espectros experimentales es el M05, no obstante al incrementar la fracción de HF en los funcionales estos presentan mayor diferencia al dato experimental. En base a los resultados se caracterizaron las propiedades de las moléculas orgánicas CT-7, CT-500 Y CT-525 utilizando el funcional M05 para futuras comparaciones.

7.2 Conclusiones Particulares

- Se caracterizaron las propiedades fisicoquímicas así como la energía gap de las moléculas con resultados esperados para un compuesto orgánico semiconductor.
- Se identificó a los funcionales que presentan desviaciones considerables con respecto al espectro UV visible experimental.
- Se aporta información importante de las características que debe tener un material semiconductor (Anexo 1, 2 y 3) y se presenta una metodología base para la optimización de futuras moléculas como semiconductores, empleando la química computacional, como una alternativa limpia y ecológica para la investigación de los colorantes orgánicos.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Samrana Kazim, M. Zulfequar, M. Mazharul Haq, P.K. Bhatnagar, M. Husain, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 1462–1466.
- 2.- O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films. Nature 1991;353(6346):737e40
- 3.- Economía y Finanzas <http://www.economiafinanzas.com/2010/08/13/crece-el-consumo-de-petroleo-en-el-mundo> (Accedido el 7 de Septiembre del 2012)
- 4.- Sánchez A., Del Rocio M., Tesis Doctoral Celdas sensibilizadas por colorantes, Departamento de Química-Física, Sevilla 2010
- 5.- Xu, J.; Zhang, H, Liang, G, Wang, L Serb. Chem. Soc. 2010, 75, 259
- 6.- Labat, F, Ciofini, I, Hratchian, H.P., Frisch, M, .Am. Chem. Soc. 2009, 131, 14290
- 7.- Inti Z., Sergilus D., Gonzalez B., Elena Vigil, Studies Performed to Optimize Sensitized Solar Cells 2006 (DSSC) ,<http://www.cubasolar.cu/biblioteca/Ecosolar/Ecosolar16/HTML/articulo01.htm>
- 8.-U.S. Department of Energy, Office of Science, Basic Energy Sciences, <http://www.science.energy.gov/bes/EFRC/CENTERS/UNC/efrc UNC.html>. Tomado el viernes 18 de Noviembre del 2012.
- 9.-Secretaría de Comunicaciones y Obras Públicas http://www.chihuahua.gob.mx/scop/Contenido/plantilla5.asp?cve_canal=937&Portal=scop Tomado el viernes 18 de Noviembre del 2012.
- 10.- Robertson, N. , Optimizing Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. Angewandte Chemie International Edition,(2006) 45: 2338–2345
- 11.- W.L. Wang, H. Lin, J. Zhang, X. Li, A. Yamada, M. Konagai, J.B. Li,(2010) Experimental and simulation analysis of the dye sensitized solar cell/Cu(In,Ga)Se₂ solar cell tandem structure, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 94, Issue 10, October 2010, Pages 1753-1758

12. - GaussView, Version 5, Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009. Gaussian 09, revision C.02. Wallingford, CT: Gaussian, Inc.; 2004.
- 13.- Química y Reactividad Química. 5ª ed. J. C. KOTZ, P.M. TREICHEL. Ed. Paraninfo-Thomson Learning. Madrid. 2003
14. - Suzuki, H. (1967), Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules: an Application of Molecular Orbital
15. - Dr. S. C. Liew. «Electromagnetic Waves». Centre for Remote Imaging, Sensing and Processing. Consultado el 27 de Noviembre del 2012.
16. Tomado de <http://www.pucpr.edu/facultad/itorres/Quimica%20fisica%20402/Polarizabilidad,presentacion.pdf>
17. - Zhihua Xu, Huidong Zang, Bin Hu. 2008. Solar Energy-Conversion Processes in Organic Solar Cells. Materials and Coatings, 60:49-53
- 18.- Leroy G. Wade, Jr. "Química Orgánica", 5ª Edición, Pearson Educación, 2004. (Leroy G. Wade, Jr. "Organic Chemistry", 6ª Ed., Pearson International, 2005).
- 19.- Joan Bertran Rusca, Vicenç Branchadell Gallo, Miquel Moreno Ferrer, Mariona Sodupe Roure, Química cuántica: fundamentos y aplicaciones computacionales, Síntesis, Madrid, 2000
- 20.-Bertolli, M; "Solar Cell Materials", Course: Solid State II; Department of Physics; University of Tennessee; septiembre 17, 2012
- 21.- Green, M.A. Physica E 2002, 14, 65.
- 22.- Shockley, W.; Queisser, H. J. J. App. Phys. 1991, 32, 510.
- 23.- Brown, G. F.; Junquiao, W. Laser & Photonics Reviews 2009, 4, 394.
- 24.-Karif O; "Solar Cells: The New Light Fantastic", Business Week Online, 28 de Agosto del 2012
25. - O'Regan, B.; Grätzel, M. Nature 1991, 353, 737
- 26.- Nazeeruddin, M.K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R. Müller, E.; Liska, P. Vlachopolous, N.; Grätzel, M. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6382.
27. - Mishra, A.; Fischer, M.K.R.; Bäulere, P. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 2474
- 28.- Longo, C; De Paoli M.A., "Dye-Sensitized solar cells: A succesful Combination of materials", J. Braz. Chem. Soc., 14 (6), 2003, 889-901

- 29.- Grätzel, M. Nature 2001, 414, 338.
- 30.- M. J. Frisch, A. B. Nielsen, and A.E. Frisch, "Gaussian 98 Programmer's Reference", 2/e, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1998.
- 31.- http://www.izt.uam.mx/cosmosecm/QUIMICA_TEORICA.html 20 de octubre 2012
- 32.- F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry (John Wiley & Sons, West Sussex, 2002).
- 33.- D. Young, Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems (Wiley-Interscience, New York, 2001).
- 34.- Roos B.O. Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II, (K.P. Lawley, ed.), John Wiley & Sons Ltd., 1987, 399.
- 35.- "Modern Quantum Chemistry", de A. Szabo y N. S. Ostlund,
- 36.- Kohn, W.; Sham, L. J. Physical Review 1965, 140, 1133.
- 37.-Gross, E.K.U.;Ulrich, C.A.; Gossman, U.J. Density Functional Theory, edited by E.K.U. Gross and R.M. Dreizler, NATO ASI, Ser. B, Vol. 337 (Plenum Press, New York, 1996).
- 38.-Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Density functionals with broad chemistry;Acc.Chem. Res.2008,41, 157-167.

IX. ANEXOS

polarizabilidad a	445.9923			
hiperpolarizabilidad de primer orden b	bx	19089.3312		
	by	-27009.6673		
	bz	-3937.63389		
	bvec	6661.620379		
Momento dipolar	10.1404			
Energia 0	-8425.02	hartrees	-229258	eV
Energia 1	-8424.81	hartrees	-229253	eV
Energia -1	-8425.08	hartrees	-229260	eV
afinidad electrónica A	1.673258			
potencial de ionización	5.705168			
Dureza h	2.015955			
Electronegatividad c	3.689213			
Electrofilicidad w	3.375643			
Homo	-0.17349	hartrees	-4.72094	eV
Lumo	-0.09273	hartrees	-2.52333	eV
Gap	0.08076	hartrees	2.197609	eV
Quimica modelo DFT				
M05	6-31G	C,H,O,N,S		
	3-21G*	I		

ANEXO 1. Propiedades Físicoquímicas de la molécula CT-7 ($C_{33}H_{31}IN_2O_2$)

polarizabilidad a	676.8739		
hiperpolarizabilidad de primer orden b	bx	4282.689	
	by	-14992.3	
	bz	-9333.05	
	bvec	3634.372	
Momento dipolar	9.2628		
Energia 0	-8973.03	hartrees	-244171 eV
Energia 1	-8972.84	hartrees	-244165 eV
Energia -1	-8973.1	hartrees	-244172 eV
afinidad electrónica A	1.846223		
potencial de ionización	5.37105		
Dureza h	1.762414		
Electronegatividad	3.608636		
Electrofilicidad w	3.694438		
Homo	-0.16105	hartrees	-4.38243 eV
Lumo	-0.09527	hartrees	-2.59245 eV
Gap	0.06578	hartrees	1.789979 eV
Quimica modelo DFT			
M05	6-31G	C,H,O,N,S	
	3-21G*	I	

ANEXO 2. Propiedades Fisicoquímicas de la molécula CT-500 (C₄₃H₅₉IN₂O₄)

polarizabilidad a	649.9132			
hiperpolarizabilidad de primer orden b	bx	6664.23		
	by	-9380.97		
	bz	-6682.83		
	bvec	2661.389		
Momento dipolar	9.499			
Energia 0	-8702.37	hartrees	-236805	eV
Energia 1	-8702.18	hartrees	-236800	eV
Energia -1	-8702.43	hartrees	-236807	eV
afinidad electrónica	1.677456			
potencial de ionizaci	5.341215			
Dureza h	1.831879			
Electronega- tividad	3.509336			
Electrofilicidad w	3.361421			
Homo	-0.15725	hartrees	-4.27902	eV
Lumo	-0.0897	hartrees	-2.44088	eV
Gap	0.06755	hartrees	1.838144	eV
Quimica modelo DFT				
M05	6-31G	C,H,O,N,S		
	3-21G*	I		

ANEXO 3. Propiedades Físicoquímicas de la molécula CT-500 (C₄₀H₄₁IN₂O₂)