

# CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.

POSGRADO

# Análisis químico computacional en colorantes CT3S, CT300 y CT325 utilizados en celdas solares sensibilizadas.

Tesis que como requisito para obtener el Grado de Maestría en Ciencias y Tecnología Ambiental presenta:

Ing. Eduardo González Ochoa

Director de tesis: Dr. Daniel Glossman Mitnik

Codirector de tesis: Dra. Norma Rosario Flores Holguin

Chihuahua, Chih., al 15 de Julio del 2012

#### Agradecimientos

El éxito no se logra sólo con cualidades especiales. Es sobre todo un trabajo de constancia, de método y de organización.

Quiero dedicar y agradecer a mi familia, porque gracias a ellos pude llegar hasta aquí y seguir avanzando cada día en mi vida, A mis padres, hermana y a mi novia, por siempre apoyarme en las decisiones que tomo, en las buenas ayudándome a disfrutar de mis éxitos, y en las malas siempre ayudando a levantarme.

A mi novia, que gracias a ella siempre tengo una razón para seguir superándome y llegar más lejos cada vez.

Agradecerles a mis compañeros en el CIMAV, que siempre me ayudaron y me hicieron disfrutar y pasar un tiempo muy agradable en esta institución.

Por ultimo pero no menos importantes, a mis directores de Tesis, Dra. Norma Flores y al Dr. Daniel Glossman por recibirme en el laboratorio, orientarme, brindarme soporte y sobre todo, por su amistad.

¡ Gracias !

# Índice

<b>I</b> .	Resumen	6
II.	Summary	7
III.	. Introducción	8
3.3	1 Hipótesis	8
3.2	2 Objetivos Generales	8
3.2	2 Objetivos Específicos	8
IV.	Fundamentos Teóricos	9
4.:	1 Celdas solares	9
4.:	1 Celdas solares sensibilizadas por colorante	11
4	4.3.1 Funcionamiento	12
	4.3.2 Últimos avances	13
4.4	4 Colorantes	14
4	4.4.1 Cianinas	14
4	4.4.2 Catalogo de la empresa Cyanine Technology	15
4.	5 Química computacional	15
	4.5.1 Ecuación de Schrodinger	16
]	$\hat{H}\Psi(r,R) = E\Psi(r,R) \dots$	16
	4.5.2 Aproximación de Bohn Oppenheimer	17
	4.5.3.1 Modelo de electrones independientes	19
	4.5.3.2 Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)	19
، ۱	4.5.3.4 Teoría de Funcionales de la Densidad dependiente del tiempo (TD-DFT)	20
4.6	6 Propiedades Calculadas	21
	4.6.1 Optimización de geometría Molecular	21
4	4.6.2 Espectro Infrarrojo	21
4	4.6.3 Espectro de Absorcion	22
	4.6.4 Propiedades eléctricas	23

4.6.4.1 Momento Dipolar	23
4.6.4.2 Polarizabilidad e Hiperpolarizabilidad	23
4.6.5 Energía de solvatación	24
4.6.6 Afinidad electrónica	24
4.6.7 Potencial de ionización	24
4.6.8 Electronegatividad	25
4.6.9 Funciones de Fukui condensadas	25
V. Diseño Experimental	26
5.1 Equipo y paquetes Computacionales	26
5.1.1 Gauss View 5.0.8	26
5.1.2 Gaussian 09	27
5.1.3 Origin Pro 7	27
5.2 Estructuras Analizadas	28
5.3 Detalles computacionales	30
5.4 Metodología	
VI. Resultados y discusión	32
6.1 Costo Computacional	32
6.2 Espectro de Absorción	35
6.3 Espectro de Infrarrojo	56
6.4 Análisis de Orbitales de Frontera	63
	63
6.5 Sitios Reactivos	66
6.6 Propiedades de Reactividad	70
6.7 Análisis de las diferentes metodologías	71
VII. Conclusiones	72
VIII. Bibliografía	73

# Lista de Tablas

	Pag.
Tabla 4.4.1 Grupos principales de colorantes	14
Tabla 6.1.1 Costo Computacional CT3S	32
Tabla 6.1.2 Costo Computacional C1300	33
Tabla 6.1.3 Costo Computacional CI 325	33
Tabla 6.1.4 Costo Computacional Final	34
Tabla 6.2.1 Transiciones del Espectro de Absorción, CT3S, funcional BLYP	36
Tabla 6.2.2 Transiciones del Espectro de Absorcion, CT3S, funcional B3LYP	3/
Tabla 6.2.3 Transiciones del Espectro de Absorción, CT3S, funcional PBE	38
Tabla 6.2.4 Transiciones del Espectro de Absorción, CT3S, funcional PBEU	39
Tabla 6.2.5 Transiciones del Espectro de Absorción, CT3S, funcional TPSS	40 41
Tabla 6.2.7 Transiciones del Espectro de Absorción, CT300, funcional RIVE	41 42
Tabla 6.2.8 Transiciones del Espectro de Absorción, CT300, funcional B31VP	42 43
Tabla 6.2.9 Transiciones del Espectro de Absorción, CT300, funcional PBE	43 44
Tabla 6.2.10 Transiciones del Espectro de Absorción, CT300, funcional	45
PBE0	10
Tabla 6.2.11 Transiciones del Espectro de Absorción, CT300, funcional	46
TPSS	-
Tabla 6.2.12 Transiciones del Espectro de Absorción, CT300, funcional	47
TPSSh	
Tabla 6.2.13 Transiciones del Espectro de Absorción, CT325, funcional BLYP	48
Tabla 6.2.14 Transiciones del Espectro de Absorción, CT325, funcional	49
B3LYP Table C 2.15 Transisiones del Feneratus de Absensión, CT225, funcional DDF	ГO
Tabla 6.2.15 Transiciones del Espectro de Absorción, CT325, funcional PBE	50
	51
Tabla 6 2 17 Transiciones del Espectro de Absorción (CT325, funcional	50
TPSS	JZ
Tabla 6.2.18 Transiciones del Espectro de Absorción, CT325, funcional	53
TPSSh	
Tabla 6.2.19 Errores Absolutos por Funcional	54
Tabla 6.4.1 Valores HOMO-LUMO, calculados para la molécula CT3S	64
Tabla 6.4.2 Valores HOMO-LUMO, calculados para la molécula CT300	64
Tabla 6.4.3 Valores HOMO-LUMO, calculados para la molécula CT325	65
Tabla 6.6.1 Propiedades de reactividad química	70

# Lista de Figuras

	Pag.
Fig. 4.3.1 Diagrama celda DSSC	12
Fig. 4.4.2 Imágenes tomadas del catalogo	15
Fig. 5.1.1 Vista de la pantalla con el programa GaussView	26
Fig. 5.1.2 Captura de la pantalla con el programa Gaussian 09	27
Fig. 5.1.3 Vista de pantalla el programa Origin Pro 7	27
Fig. 5.2.1 Estructura molecular del tinte CT3S	28
Fig. 5.2.2 Estructura molecular del tinte CT300	29
Fig. 5.2.3 Estructura molecular del tinte CT325	29
Fig. 6.2.1 Espectro de Absorción, funcional BLYP, Molécula CT 3S	36
Fig. 6.2.2 Espectro de Absorción, funcional B3LYP, Molécula CT 3S	37
Fig. 6.2.3 Espectro de Absorción, funcional PBE, Molécula CT 3S	38
Fig. 6.2.4 Espectro de Absorción, funcional PBEO, Molécula CT 3S	39
Fig. 6.2.5 Espectro de Absorción, funcional TPSS, Molécula CT 3S	40
Fig. 6.2.6 Espectro de Absorción, funcional TPSSh, Molécula CT 3S	41
Fig. 6.2.7 Espectro de Absorción, funcional BLYP, Molécula CT 300	42
Fig. 6.2.8 Espectro de Absorción, funcional B3LYP, Molécula CT 300	43
Fig. 6.2.9 Espectro de Absorción, funcional PBE, Molécula CT 300	44
Fig. 6.2.10 Espectro de Absorción, funcional PBE0, Molécula CT 300	45
Fig. 6.2.11 Espectro de Absorción, funcional TPSS, Molécula CT 300	46
Fig. 6.2.12 Espectro de Absorción, funcional TPSSh, Molécula CT 300	47
Fig. 6.2.13 Espectro de Absorción, funcional BLYP, Molécula CT 325	48
Fig. 6.2.14 Espectro de Absorción, funcional B3LYP, Molécula CT 325	49
Fig. 6.2.15 Espectro de Absorción, funcional PBE, Molécula CT 325	50
Fig. 6.2.16 Espectro de Absorción, funcional PBE0, Molécula CT 325	51
Fig. 6.2.17 Espectro de Absorción, funcional TPSS, Molécula CT 325	52
Fig. 6.2.18 Espectro de Absorción, funcional TPSSh, Molécula CT 325	53
Fig. 6.3.1 Espectro IR, Molécula CT 3S	57
Fig. 6.3.2 Espectro IR, Molécula CT 300	58
Fig. 6.3.3 Espectro IR, Molécula CT 325	59
Fig. 6.3.4 Espectro IR, Molécula CT 3S, Funcional TPSSh	60
Fig. 6.3.5 Espectro IR, Molécula CT 300, Funcional TPSSh	61
Fig. 6.3.6 Espectro IR, Molécula CT 325, Funcional TPSSh	62
Fig. 6.4.1 Transferencia de electrones en una celda DSSC	63
Fig. 6.5.1 Sitio de reacción para un ataque nucleofílico, Molécula CT3S	66
Fig. 6.5.2 Sitio de reacción para un ataque nucleofílico, Molécula CT300	67
Fig. 6.5.3 Sitio de reacción para un ataque nucleofílico, Molécula CT325	67
Fig. 6.5.4 Sitio de reacción para un ataque electrofílico, Molécula CT3S	68
Fig. 6.5.5 Sitio de reacción para un ataque electrofílico, Molécula CT300	68
Fig. 6.5.6 Sitio de reacción para un ataque electrofílico, Molécula CT325	69

# I. Resumen

La química computacional es una gran herramienta que nos ayuda predecir propiedades moleculares de una manera rápida, económica y ecológica; estas predicciones son muy utilizadas en el área de las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) para saber cuales colorantes pueden ser mas eficientes en estos sistemas. En el presente trabajo se realizo una comparación entre diferentes metodologías de Química computacional, con las cuales se analizaron y estudiaron tres colorantes utilizados en celdas solares sensibilizadas por colorante. Se encontró que la metodología del funcional hibrido PBE0 (desarrollada por Perdew, Burke y Ernzerhof) fue la que reprodujo de manera mas exacta el espectro de absorción experimental. Tomando en cuenta esta metodología se caracterizaron los parámetros de estructura molecular, espectro infrarrojo y el espectro de absorción, momento dipolar, energía aniónica, iónica y neutra, Polarizabilidad, energía libre de solvatación y los sitios reactivos, de los diferentes sistemas moleculares.

# **II.** Summary

Computational chemistry is a great tool that helps us to predict molecular properties quickly, economically and ecologically; these predictions are widely used in the field of dye-sensitized solar cells (DSSC) to know which dyes can be more efficient in these systems. This paper shown a comparison between different methods of computational chemistry, with which were analyzed and studied three dyes used in dye-sensitized solar cells. It was found that the hybrid functional PBE0 methodology (developed by Perdew, Burke and Ernzerhof) was the more the experimental accurately reproducing absorption spectrum. Considering this methodology were characterized molecular structure parameters, and infrared absorption spectrum, dipole moment, energy anionic, ionic and neutral, polarizability, free energy of solvation and the reactive sites of the different molecular systems.

# III. Introducción

# 3.1 Hipótesis

Existe una diferencia significativa entre los resultados teóricos obtenidos al utilizar diferentes metodologías de análisis. Esta diferencia nos ayudara a identificar la mejor Química modelo para la caracterización de sistemas moleculares similares a las moléculas estudiadas.

# 3.2 Objetivos Generales

Analizar las moléculas de los colorantes mediante un programa especializado en simulación química computacional para determinar las estructuras y sus propiedades moleculares, para poder hacer una comparación entre resultados teóricos contra experimentales.

# **3.2 Objetivos Específicos**

Obtener datos y propiedades de cada colorante, tales como:

- Geometría de la estructura de las moléculas
- Espectros IR y UV- visible
- Polarizabilidad y hiperpolarizabilidad
- Momento dipolar
- Electronegatividad
- Afinidad electrónica
- Potencial de ionización
- Electrofilicidad
- Funciones de Fukui

# **IV. Fundamentos Teóricos**

# 4.1 Celdas solares

La investigación está dirigida hacia el uso de energías renovables, principalmente encaminada al uso de energía solar. El mundo debe de pasar de usar como fuente principal de energía el petróleo y sus derivados, y así lograr tener energías renovables como su primera alternativa para proveer energía, ya que este tipo de energía es amigable con el medio ambiente e infinita.

La energía solar es la más abundante y permanente fuente de energía en la tierra y está disponible para su uso directo (radiación solar) e indirecto (viento, biomasa, etc.). El sol emite energía a razón de 3.8x10^23 kW, de esta energía total solo una pequeña fracción, aproximadamente 1.8x10^14 kW es recibida por la tierra, la cual está localizada a 150 millones de km hasta el sol. Solo cerca del 60% de esta energía llega a la superficie terrestre, el resto es reflejado de regreso al espacio y absorbida por la atmosfera [1]. Sin embargo, si solo el 1% de esta energía pudiera ser convertida con una eficiencia del 10% tendríamos el equivalente a 4 veces la capacidad de producir energía que tenemos en el mundo, alrededor de 3000 GW.

Esto demuestra la insistencia de la comunidad científica en desarrollar investigación para crear dispositivos que tengan un mejor aprovechamiento de la energía solar.

La energía solar tiene diferentes formas de aprovecharse [2] y las podemos clasificar en:

• Energía solar pasiva: Esta aprovecha el calor del sol sin necesidad de mecanismos o sistemas mecánicos.

• Energía solar térmica: Para producir agua caliente de baja temperatura para uso sanitario y calefacción.

• Energía solar fotovoltaica: Produce electricidad mediante placas de semiconductores que se alteran con la radiación solar.

• Energía solar termoeléctrica: Genera electricidad con un ciclo termodinámico convencional a partir de un fluido calentado a alta temperatura (aceite térmico)

• Energía solar híbrida: Combina la energía solar con otra energía. Según la energía con la que se combine es una hibridación.

Como preámbulo de esta investigación se describirán brevemente las formas de aprovechar la energía solar fotovoltaica [3]. Existen tres tipos básicos de tecnologías fotovoltaicas, cada uno con requerimientos especiales de desarrollo:

• Tecnologías de oblea de silicio cristalino (c-Si). Dominan un 95% del mercado actual, con eficiencias estándares de 12-17%, y eficiencia récord de laboratorio de 25%, que está muy cerca del máximo posible para cualquier celda solar formada un único semiconductor. En las últimas tres décadas los precios de esta tecnología se han reducido en un 20% por el aumento de la capacidad instalada de producción.

• Tecnologías existentes de capa fina. Las células solares de capa fina se depositan directamente sobre un substrato de gran área, y tienen un gran potencial para reducir el costo, por la poca cantidad de material activo que emplean y su demostrada estabilidad a largo plazo. Registrando una máxima eficiencia de laboratorio de 19.5% están muy cerca de competir con la tecnología de oblea de silicio.

• Tecnologías nuevas y emergentes (tecnologías de 3ª generación). Constituyen una serie de nuevas propuestas de tecnologías fotovoltaicas que han tomado impulso en la última década, y persiguen dos objetivos básicos. Por un lado, estrategias de reducción de costos mediante rutas químicas de preparación que emplean materiales muy baratos y sólo una cantidad diminuta de componentes caros. Por otro lado, estrategias que aumenten la eficiencia muy por encima del límite de 25% que afecta a las configuraciones tradicionales. Las celdas totalmente orgánicas, y particularmente las celdas sensibilizadas por colorante (dye-sensitized solar cell, DSSC) constituyen uno de los componentes más prometedores de estas tecnologías de futuro.

## 4.1 Celdas solares sensibilizadas por colorante

La investigación esta enfocada a los tintes utilizados en celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC). Por esta razón, a continuación se describe su funcionamiento.

Las celdas solares sensibilizadas por colorante está compuesta de 2 electrodos, el ánodo y el cátodo, estos están elaborados de un vidrio transparente con una capa conductiva de óxido por uno de sus lados, esta es una capa delgado de óxido de flúor dopado que también es llamado FTO [4]. El sustrato transparente permite que entre la luz del sol a la celda mientras la capa conductiva recolecta las cargas.

El ánodo es la terminal negativa de la celda solar, es en esencia una red de nano partículas de dióxido de titanio, esta red porosa ofrece una superficie que es miles de veces mayor al tamaño del área plana y actúa como una esponja en donde la luz solar es atrapada.

El dióxido de titanio es un semiconductor blanco que no es sensible a la luz, las partículas de titanio son sensibilizadas por medio de una capa de colorante que absorba luz en el espectro visible. Algunos colorantes naturales pueden ser usados, pero los pigmentos más eficientes son sintetizados en base a una investigación científica.

La terminal positiva también llamada cátodo, es cubierta con un material catalizador para la transferencia de electrones, en la mayoría de los casos puede ser carbón o platino, y como solo se requiere una pequeña cantidad de estos materiales, la delgada capa sigue siendo transparente. El proceso de la transmisión de electrones en una celda DSSC se muestra en la figura 4.3.1.

#### 4.3.1 Funcionamiento



Fig. 4.3.1 Diagrama celda DSSC

El proceso de transferencia de electrones se puede explicar de la siguiente manera:

- 1. El compuesto fotosensibilizador absorbido en la superficie del fotoelectrodo absorbe el flujo de fotones incidentes
- 2. Los fotosensibilizadores son excitados desde el estado estacionario hasta el estado de excitación. Los electrones excitados son inyectados en la banda de conducción del fotoelectrodo de  $TiO_2$ produciendo la oxidación del fotosensibilizador
- 3. Los electrones inyectados en la banda de conducción del oxido, son transportados entre las nano partículas de  $TiO_2$  por difusión hacia el oxido conductor transparente (TCO), que recubre el sustrato de cristal, y en consecuencia alcanzan el contraelectrodo a través del cableado y la carga externa.
- El fotosensibilizador oxidado acepta electrones de los iones redox I-, regenerando el fotosensibilizador hasta el estado estacionario, y oxidando los iones I<sup>-</sup> hasta el estado oxidado I3<sup>-</sup>
- 5. El mediador redox oxidad,  $I3^-$ , se difunde hacia el contraelectrodo y es reducido de nuevo a iones  $I^-$ .

El rendimiento de una celda DSSC se basa fundamentalmente en cuatro niveles de energía de los componentes: el estado de excitación del fotosensibilizador (aproximadamente LUMO), el estado estacionario (HOMO) del fotosensibilizador, el nivel de Fermi del fotoelectrodo de TiO2, que está localizado cerca del nivel de la banda de conducción, y el potencial redox del mediador  $(I^- /I3^-)$  dentro del electrolito. La fotocorriente obtenida de una celda DSSC se determina por la diferencia de energía entre el nivel HOMO y el nivel LUMO del fotosensibilizador, análogamente a los gap de energía (Eg) para los materiales semiconductores inorgánicos. Cuanto menor es el gap de energía entre los niveles HOMO y LUMO, mayor será la fotocorriente, debido a que se operará en la región de larga longitud de onda del espectro solar. El gap de energía entre el nivel LUMO y el nivel de la banda de conducción del  $TiO_2$ ,  $\Delta E1$ , es importante, y el nivel de energía del LUMO debe ser suficientemente negativo con respecto a la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> para inyectar electrones eficazmente [5]. El nivel HOMO del compuesto debe ser suficientemente más positivo que el potencial del mediador redox  $(I^{-}/I3^{-})$  para aceptar electrones de forma efectiva ( $\Delta$ E2). Los gaps de energía  $\Delta E1$  y  $\Delta E2$  deben ser mayores de 200 mV aproximadamente para forzar que cada reacción de transferencia de electrones tenga lugar con una eficiencia óptima.

#### 4.3.2 Últimos avances

A la fecha el tipo de celda con más éxito ha sido las celdas DSSC desarrolladas por Gratzel y sus colaboradores, y son comúnmente conocidas como celdas de Gratzel. [6, 7] En estos dispositivos la parte superior del electrodo es elaborada de una pantalla imprimada de una capa de  $TiO_2$ . La superficie de  $TiO_2$  is bastante rugosa para aumentar considerablemente el área de la superficie y aprovechar al máximo la absorción de luz. El colorante usualmente consiste en un metal de transición complejo basado en Rutenio. El contra electrodo es elaborado de una película delgada de platino sobre un vidrio con un recubrimiento de óxido de Flúor dopado. El dispositivo está completo cuando se agrega un electrolito basado en una solución de Yodo entre los electrodos.

Según los resultados obtenidos de un estudio detallado de la estabilidad a largo termino realizado en estos dispositivos, se confirmó una eficiencia de 8.2% para una celda de un área de 2.36  $cm^2$  y 4.7 % para un módulo de 141.4  $cm^2$ . En otros trabajos han registrado hasta una eficiencia de 11% para una celda de área de 0.25  $cm^2$ . Estas celdas son en principio más económicas de producir, pero aún no está claro como competirán con las actuales tecnologías fotovoltaicas.

## 4.4 Colorantes

#### 4.4.1 Cianinas

Los colorantes estudiados son flavonoides del grupo de las antocianinas, carotinoide derivados de calcona, los colorantes son obtenidos en solución acuosa y esta extracción se usa directamente para teñir o pintar en frio o en caliente.

GRUPO	COLOR	PROCEDENCIA
Flavonol	Amarillo	Bidens
Flavonona	Crema amarillo	Perejil
Calcona	Rojo y amarillo	Cártamo
Antocianina	Rojo y violeta	Tinantía

#### Tabla 4.4.1 Grupos principales de colorantes

La mayoría de las flores rojas y azules deben su coloración a unos glucósidos denominados antocianinas: la parte no azucarada del glucósido se denomina antocianidina, depende, en parte del PH de la flor [8,9]. El color azul de las flores del aciano y el color rojo de las rosas se debe a la misma antocianina: la Cianina.

En las rosas rojas, la cianina se encuentra en forma fenólica. En las flores azules de aciano, la cianina se encuentra en forma aniónica, con uno de los grupos fenólicos como su protón.

#### 4.4.2 Catalogo de la empresa Cyanine Technology

Las moléculas que se analizaron en este trabajo son de la empresa Cyanine Technology, y podemos encontrar su descripción y algunas propiedades en el catalogo DSSC Dyes.



*Fig. 4.4.2 Imágenes tomadas del catalogo* <u>http://www.cyanine.com/sites/default/files/uploads/CT\_DSSC\_catalogue.pdf</u>

## 4.5 Química computacional

La química computacional es una rama de la química que utiliza computadoras para ayudar a resolver problemas químicos. Utiliza los resultados de la química teórica, incorporados en algún programa para calcular las estructuras y las propiedades de moléculas y cuerpos sólidos. Mientras sus resultados normalmente complementan la información obtenida en experimentos químicos, pueden, en algunos casos, predecir fenómenos químicos no observados a la fecha. La química computacional es ampliamente utilizada en el diseño de nuevos medicamentos y materiales. Los métodos empleados cubren situaciones estáticas y dinámicas. En todos los casos, el tiempo de cálculo aumenta rápidamente a medida que el tamaño del sistema estudiado crece. Este sistema puede ser una simple molécula, un grupo de éstas o un cuerpo sólido. Estos métodos, por lo tanto, se basan en teorías que van desde la alta precisión, pero apropiados para pequeños sistemas, a las buenas aproximaciones, pero apropiadas para grandes sistemas.

Los métodos más precisos son llamados métodos ab initio, los cuales están basados totalmente en la teoría de los primeros principios. Los menos precisos son llamados empíricos o semi-empíricos, debido a que son obtenidos de resultados experimentales, a menudo de átomos o moléculas relacionadas, se usan en conjunto a la teoría.

#### 4.5.1 Ecuación de Schrodinger

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 cargadas que forman dicho sistema. El sistema puede existir en un estado estacionario de energía constante y densidad de probabilidad independiente del tiempo [10]. Bajo estas condiciones la ecuación de Schrödinger se puede simplificar por separación de las variables coordenadas-tiempo dando lugar a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo que se puede escribir como:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},\vec{R}) = E\Psi(\vec{r},\vec{R})$$
(Ec.1)

donde  $\vec{r}$  y  $\vec{R}$  se refieren a las coordenadas electrónicas y nucleares respectivamente,  $\hat{H}$  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 ( $\hbar = 1, m_e = 1, e = 1, a\pi e_0 = 1$ , donde  $m_e$  es la masa del electrón y e la carga del electrón) se escribe como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$
(Ec.2)

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} \hat{V}_{i}^{2} - \sum_{I=1}^{N} \frac{1}{2M_{I}} \hat{V}_{i}^{2} - \sum_{i=1}^{n} \sum_{I=1}^{N} \frac{Z_{I}}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j>1}^{n} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^{N} \sum_{j>1}^{N} \frac{Z_{I}Z_{J}}{r_{IJ}}$$
(Ec.3)

Siendo  $R_{IJ}$  la distancia del electrón *i* al núcleo  $I \cdot r_{ij}$ , la distancia entre los electrones i, j y  $R_{IJ}$  la distancia entre los núcleos I y J. En las expresiones (*Ec.2*) y (*Ec.3*) 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 interelectrónicas e internucleares respectivamente.

Todas las propiedades de un sistema son calculables mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger con el hamiltoniano definido anteriormente (*Ec. 3*), encontrando las funciones propias ( $\Psi$ ) 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. Una de las más empleadas con este fin es la aproximación de Born-Oppenheimer.

#### 4.5.2 Aproximación de Bohn Oppenheimer

En la aproximación de Born-Oppenheimer, 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 nos permite considerar los núcleos fijos y estudiar el comportamiento de los electrones.

Considerar fijas las posiciones nucleares simplifica mucho la resolución de la ecuación de Schrödinger para un sistema poliatómico. Por una parte desaparece el término de energía cinética de los núcleos ( $T_N$ ). Por otro lado el término de energía potencial internuclear ( $\hat{V}_{NN}$ ) se hace constante para cada configuración de los núcleos [11]. Omitir este término del hamiltoniano no afecta a las funciones de onda y simplemente hará que cada valor propio de la energía ( E ) varíe en una constante. Así el hamiltoniano de un sistema poliatómico (*Ec. 3*) queda reducido a un Hamiltoniano electrónico y la ecuación de Shrödinder poliatómica a la ecuación de Shrödinger electrónica:

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E_e \Psi_e(\vec{r}; \vec{R})$$
(Ec.4)

$$\hat{\mathbf{H}}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \tag{Ec.5}$$

$$\hat{H}_{e} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} \hat{V}_{i}^{2} - \sum_{i=1}^{n} \sum_{I=1}^{N} \frac{Z_{I}}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j>1}^{n} \frac{1}{r_{ij}}$$
(Ec.6)

La función de onda por sí sola no tiene significado físico, pero su cuadrado representa la probabilidad de encontrar a los electrones 1, 2,...n simultáneamente en los elementos de volumen  $d\vec{X}_1, d\vec{X}_2, ..., d\vec{X}_n$ . Esta interpretación implica que la integral del cuadrado de  $\Psi(\vec{X}_i)$  extendida a todo el espacio es igual a uno, o lo que es lo mismo, que la función de onda esté normalizada.

$$\int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \dots \vec{x}_i, \dots \vec{x}_j, \dots \vec{x}_n)|^2 d\vec{X}_1 d\vec{X}_2 \dots d\vec{X}_n = 1$$
 (Ec. 7)

A partir de la función de onda electrónica podemos conocer el valor esperado de cualquier propiedad observable del sistema representando dicha propiedad mediante un operador adecuado  $\hat{O}$  y aplicando la siguiente expresión:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \dots \int \Psi^* \hat{O} \Psi \, d\vec{X}_1 d\vec{X}_2 \dots d\vec{X}_n = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \tag{Ec.8}$$

La expresión (*Ec.8*) indica que la propiedad  $\hat{O}$  es un funcional de la función de onda.

#### 4.5.3.1 Modelo de electrones independientes

Existen dos grandes conjuntos de métodos empleados principalmente en química computacional: los de primeros principios basados en el método Hartree-Fock y los basados en la Teoría del Funcional de la Densidad. En ambos se supone, en una primera aproximación, que los electrones no interactúan entre sí, para luego añadir correcciones a los modelos que den cuenta de estas interacciones [12]. Considerar un modelo de electrones independientes supone la eliminación del término del Hamiltoniano electrónico y, como consecuencia, el operador se descompone en términos que actúan sólo sobre las coordenadas de un electrón.

En estas condiciones podemos aproximar la función de onda electrónica del sistema poliatómico  $(\Psi'_e)$  como el producto de funciones de ondas monoelectrónicas, llamadas espín-orbitales.

Con el modelo de electrones independientes conseguimos transformar la ecuación de Schrödinger electrónica del sistema poliatómico en un conjunto de ecuaciones de Schrödinger monoelectrónicas que sí pueden resolverse.

## 4.5.3.2 Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

La DFT surge con el propósito de encontrar funciones que impliquen menos variables que la propia función de onda, y por tanto menos información, pero que puedan utilizarse para calcular la energía y otras propiedades de un sistema [13]. Se busca que la energía y propiedades del sistema pasen de ser funcionales de la función de onda a ser funcionales de otro observable.

Una función que responde a estas características es la densidad electrónica,  $\rho(\vec{r})$ , 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:

$$\rho(\vec{r}) = n \int ... \int |\Psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, ..., \vec{X}_3)|^2 d\sigma_1 d\vec{X}_2 ... d\vec{X}_n$$
 (Ec.9)

La densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  determina la probabilidad de encontrar un electrón cualquiera, de los n electrones del sistema dentro de un elemento de volumen  $d\vec{r}_1$ con una coordenada de espín arbitraria,

# 4.5.3.4 Teoría de Funcionales de la Densidad dependiente del tiempo (TD-DFT)

la teoría ha sido generalizada para incluir los efectos de perturbaciones dependientes del tiempo, conduciendo a la formulación que se conoce como Teoría del Funcional de la Densidad dependiente del tiempo (TD-DFT).

La interacción de una molécula con la luz se puede modelar como la interacción con un campo eléctrico que varía sinusoidalmente en el tiempo. El sistema, que inicialmente está en su estado fundamental, se somete a una perturbación dependiente del tiempo que modifica su potencial externo. Como en este caso no nos enfrentamos a un estado estacionario, el objetivo de la TD-DFT consistirá en resolver la ecuación

de Schrödinger dependiente del tiempo, que en el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer, se reduce a la ecuación de Schrödinger electrónica dependiente del tiempo:

$$\widehat{H}(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)$$
 (Ec.10)

# 4.6 Propiedades Calculadas

## 4.6.1 Optimización de geometría Molecular

Dos de las propiedades que se obtienen directamente de un cálculo son la energía y la geometría. Por lo general, un cálculo se inicia con una geometría de partida, construida con base en datos geométricos disponibles (tablas de longitudes de enlace o datos conseguidos a partir de determinaciones estructurales como difracción de rayos X o de neutrones) e intuición química [14]. Esta geometría de partida se optimiza de tal manera que se encuentra en un punto estacionario en la superficie de energía potencial.

Muchos problemas en química computacional se pueden resolver si se optimiza una función multidimensional. El proceso de optimización permite localizar puntos estacionarios en una función, por ejemplo, aquellos puntos donde la primera derivada de la función es cero. En un proceso de optimización de geometría generalmente se buscan puntos estacionarios de mínima energía, que se caracterizan porque todas sus segundas derivadas tienen signo positivo.

Debido a que los electrones son, por mucho, más ligeros que los núcleos, la parte electrónica de la función de onda puede responder en forma instantánea a cualquier movimiento nuclear. En la aproximación de born-Oppenheimer es posible tener una superficie de las energías potenciales obteniendo la energía electrónica para cada conjunto de arreglos nucleares.

## 4.6.2 Espectro Infrarrojo

Espectroscopia IR es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra. Esta se puede dividir según el tipo de la radiación que se analiza, en: Espectroscopia de infrarrojo cercano (14000-4000*cm*<sup>-1</sup>)

Espectroscopia de infrarrojo medio  $(4000-400cm^{-1})$ 

Espectroscopia de infrarrojo lejano (400-10*cm*<sup>-1</sup>)

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos .Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibracional asociado.

## 4.6.3 Espectro de Absorción

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV/VIS) es una espectroscopia de emisión de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética de las regiones visible, ultravioleta cercana e infrarroja cercana del espectro electromagnético. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda  $(\lambda)$  comprende entre 190 y 800 nm.

La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el visible así como en el UV, como es el caso del  $\beta$ -caroteno

#### 4.6.4 Propiedades eléctricas

#### 4.6.4.1 Momento Dipolar

Una Molécula es polar cuando el centro de la carga negativa no coincide con el de la positiva [15]. Tal molécula constituye un dipolo: dos cargas iguales y opuestas separadas en el espacio. La molécula tiene un momento dipolar  $\mu$  que es igual a la magnitud de la carga *e* multiplicada por la distancia *d* entre los centros de las cargas.

 $\mu = e \ x \ d$ 

#### 4.6.4.2 Polarizabilidad e Hiperpolarizabilidad

La Polarizabilidad molecular ( $\alpha$ ) es la tendencia de una molécula a ser polarizada, es decir, la facilidad con que se crea en ella un momento dipolar inducido ( $\mu$  inducido) a causa de campos eléctricos externos (E) producidos, por ejemplo, por moléculas vecinas. La Polarizabilidad en los átomos y moléculas se define de acuerdo con la fuerza que adquiere el momento dipolar inducido en el campo eléctrico, siendo una constante de proporcionalidad entre el campo externo y el momento inducido en la molécula no polar.

$$\mu$$
 inducido =  $\alpha E$ 

La polarizabilidad molecular es un tensor que puede representarse como una matriz 3x3 simétrica, de manera que posee únicamente seis componentes independientes.

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{\alpha}_{xx} & \boldsymbol{\alpha}_{xy} & \boldsymbol{\alpha}_{xz} \\ \boldsymbol{\alpha}_{xy} & \boldsymbol{\alpha}_{yy} & \boldsymbol{\alpha}_{yz} \\ \boldsymbol{\alpha}_{xz} & \boldsymbol{\alpha}_{yz} & \boldsymbol{\alpha}_{zz} \end{bmatrix}$$

Las polarizabilidades de todas las moléculas, excepto las de simetría esférica, son antisotrópicas y poseen diferentes valores en las distintas direcciones. En las moléculas lineales, sólo hay dos componentes independientes de polarizabilidad.

El momento dipolar de una molécula varía de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\mu \, efectivo = \mu + \frac{1}{2} \, \alpha E$$

donde  $\mu$  es el momento dipolar permanente, y  $\alpha$  y  $\beta$  la polarizabilidad e hiperpolarizabilidad (polarizabilidad no lineal) moleculares.

# 4.6.5 Energía de solvatación

La Energía de solvatación es la capacidad para formar enlaces fuertes con los iones disueltos [16]. La energía de solvatación no depende simplemente de un elevado momento dipolar, sino que tiene que ver con la naturaleza de los enlaces ion-dipolo formados.

## 4.6.6 Afinidad electrónica

La afinidad electrónica es la cantidad de energía absorbida por un átomo aislado en fase gaseosa para formar un ión con una carga eléctrica de -1 [17,18].

Si la energía no es absorbida, sino liberada en el proceso, la afinidad electrónica tendrá, en consecuencia, valor negativo tal y como sucede para la mayoría de los elementos químicos; en la medida en que la tendencia a adquirir electrones adicionales sea mayor, tanto más negativa será la afinidad electrónica

# 4.6.7 Potencial de ionización

El potencial o energía de ionización se define como la cantidad mínima de energía necesaria para expulsar (ionizar) un electrón de un átomo o una molecular, suponiendo el átomo en estado gaseoso y condiciones de presión y temperatura estándares [19].

En un átomo poli electrónico pueden ionizarse varios electrones; y en consecuencia, se pueden tener varias energías de ionización. La primera energía de ionización se define como la energía mínima necesaria para eliminar al electrón más externo, es decir, al menos atraído por el núcleo. La energía mínima necesaria para separar al siguiente electrón es llamada segunda energía de ionización, y así sucesivamente.

#### 4.6.8 Electronegatividad

La Electronegatividad se define como la tendencia de un determinado átomo a atraer un electrón exterior [20]. En un átomo aislado, esta tendencia queda lógicamente bien reflejada por la afinidad electrónica del mismo. No obstante, este concepto adquiere una mayor dimensión e importancia en átomos enlazados entre si formando moléculas.

En las moléculas la electronegatividad de cada uno de sus átomos mide el grado de control de los electrones de la molécula por parte de los mismos; es decir, en que medida los electrones se localizan y permanecen bajo la influencia de distintos núcleos atómicos.

## 4.6.9 Funciones de Fukui condensadas

Las funciones de Fukui se pueden interpretas como una medida de la sensibilidad del potencial químico de un sistema ante un cambio en el potencial externo, o bien como una medida de como varia la densidad electrónica al aumentar el número de electrones del sistema. Las funciones de Fukui condensadas son números obtenidos por integración aproximada de las funciones de Fukui sobre las regiones atómicas [21,22]:

$$\begin{array}{ll} f_1^+ = q_1(N+1) - q_1(N) & \mbox{Para un ataque nucleofílico} \\ f_1^- = q_1(N) - q_1(N-1) & \mbox{Para un ataque electrofílico} \\ f_1^0 = \frac{1}{2} [q_1(N+1) - q_1(N-1)] & \mbox{Para un ataque por radical} \end{array}$$

Donde  $q_1$  es la carga bruta del átomo 1 en la molécula.

# V. Diseño Experimental

# 5.1 Equipo y paquetes Computacionales

## 5.1.1 Gauss View 5.0.8

El paquete computacional Gauss View 5 sirve para visualizar, modelar y construir digitalmente átomos y moléculas.



Fig. 5.1.1 Vista de la pantalla con el programa GaussView

#### 5.1.2 Gaussian 09

Gaussian 09 es un paquete computacional especializado para el cálculo de estructuras y propiedades químicas.



Fig. 5.1.2 Captura de la pantalla con el programa Gaussian 09

# 5.1.3 Origin Pro 7

Paquete computacional dedicado al análisis y graficas de datos.



Fig. 5.1.3 Vista de pantalla el programa Origin Pro 7

# **5.2 Estructuras Analizadas**

En este trabajo se analizaron y estudiaron tres moléculas de la familia de las Cianinas, las cuales son desarrolladas por la empresa Cyanine Technology, la misma que ha otorgado el nombre a las moléculas.

Ct3s es la molécula más pequeña en este trabajo, consta de 56 átomos, de entre ellos Carbono, Hidrogeno, azufre, Yodo y Nitrógeno.



Fig. 5.2.1 Estructura molecular del tinte CT3S

CT300 consta de 106 átomos, lo que la hace la molécula más grande en este estudio. Los elementos que la componen son: Carbono, Hidrogeno, Oxigeno, Yodo y Nitrógeno.



Fig. 5.2.2 Estructura molecular del tinte CT300

CT325 tiene 90 átomos de entre los cuales se encuentran Carbono, Hidrogeno, Oxigeno, Yodo y Nitrógeno.



*Fig. 5.2.3 Estructura molecular del tinte CT325* 

# **5.3 Detalles computacionales**

El Equipo computacional utilizado para los cálculos realizados por el software Gaussian 09 fue:

- Estación de trabajo de la marca Dell Precisión modelo 490 con un procesador de cuatro núcleos Intel Xeon, con cuatro GB de memoria RAM.
- Servidor Prometeo, con 24 procesadores de Cuatro núcleos y 12 GB de memoria RAM por procesador.

# 5.4 Metodología

La finalidad de este estudio es encontrar una metodología que nos brinde un mejor resultado para el análisis de moléculas parecidas a las estudiadas en este trabajo. Por eso la importancia de aclarar las metodologías utilizadas, así como sus diferencias.

Basados en una revisión bibliográfica de artículos relacionados con simulación computacional y química teórica, se decidió realizar los cálculos computacionales basándose en la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT). Esta teoría nos permite realizar varios ajustes, entre ellos la selección de un conjunto base y grupos de funcionales.

Según lo indicado en la Bibliografía revisada, la mejor opción para el conjunto base seria 6-31G(d), para los átomos: Carbono, Hidrogeno, Oxigeno, Nitrógeno y Azufre, y 3-21G\* (polarizada) para los átomos de Yodo. Estos conjuntos base son seleccionados por su buen funcionamiento y por qué no incrementan demasiado el tiempo de cálculo, ya que el trabajo de esta tesis tiene un tiempo finito, nos seria imposible utilizar conjuntos base que ocupen demasiado tiempo en los cálculos.

La variación en las metodologías de este estudio, reside principalmente en el uso de diferentes Funcionales, estos fueron seleccionados en base a la revisión de la literatura por ser los mas usados y registran muy buenos grados de aproximación [23.24]. Dentro de los funcionales escogidos se decidió utilizar el funcional original y el funcional hibrido por separado, para poder observar las diferencias entre ellos. Los funcionales aplicados a esta investigación son:

- BLYP [25,26,27] (funcional de intercambio de Becke y funcional de correlación de Lee, Yang y Parr)
- B3LYP [28] (funcional híbrido de intercambio de Becke y el de correlación de Lee, Yang y Parr)
- PBE [29,30] (funcional de intercambio y correlación de Perdew, Burke y Ernzerhof)
- PBE0 o PBE1PBE [31] (este funcional emplea el 25% de intercambio y el 75% de correlación)
- TPSS [32] (funcional de intercambio de Tao, Perdew, Staroverov y Scuseria)
- TPSSh [33] (funcional híbrido utilizando TPSS)

A continuación se describe la metodología utilizada:

- 1. Modelado molecular mediante el programa GaussView 5
- 2. Se realizo un primer cálculo como primer aproximación y con el objetivo de acortar el tiempo de cálculo final, este cálculos fue con un método semiempírico con un conjunto base AM1.
- Con los seis diferentes funcionales seleccionados, se realizaron los cálculos de Espectro IR, Espectro UV-Visible, Energías (carga aniónica, catiónica y neutra), y polarizabilidad, para cada molecular.



# VI. Resultados y discusión

# **6.1 Costo Computacional**

La palabra Costo, en química computacional se refiere al tiempo utilizado por la computadora para poder realizar los cálculos de las propiedades buscadas. Para poder realizar un análisis completo entre los diferentes funcionales, es necesario conocer los tiempos de cada cálculo y compararlos entre sí, y así conocer y tener en cuenta las diferencias en los costos computacionales de cada funcional.

En las siguientes graficas, se muestran los costos computacionales de los funcionales en cada molécula y por cada propiedad calculada. Podemos observar la gran diferencia de tiempo entre los cálculos de Espectro de Absorción y las demás propiedades.



Tabla 6.1.1 Costo Computacional CT3S



Tabla 6.1.2 Costo Computacional CT300



Tabla 6.1.3 Costo Computacional CT325

En la Molécula CT3S, para el cálculo del espectro UV el funcional BLYP muestra un exceso de tiempo de 460 horas por encima del promedio de los demás funcionales, teniendo un tiempo total de 570.45 horas, mientras el funcional B3LYP completa el mismo Cálculo en tan solo 53.5 horas.

En la Molécula CT300, vemos que el funcional PBE es el más lento, con un costo computacional de 600 horas para el cálculo del espectro UV, 471 horas por encima del menor tiempo que fue de 128 horas con el funcional BLYP.

En la molécula CT325 podemos apreciar unos resultados mas estables con una diferencia de solo 149 horas, entre el tiempo mas alto para el cálculo de espectro UV, que fue el del funcional B3LYP, y el menor tiempo que fue de 79.2 horas con el funcional BLYP

Cuando sumamos todos los costos computacionales de cada molécula y los agrupamos por funcionales, tenemos que en total, el funcional con mayor costo computacional fue el PBE con 956.5 horas, mientras que los funcionales con menor costos fueron TPSS con 581.9 horas y TPSSh con 588.4 horas. En la tabla 6.1.4 se muestran los costos totales por molécula con cada funcional.



Tabla 6.1.4 Costo Computacional Final

# 6.2 Espectro de Absorción

Con la finalidad de hacer una validación, se muestran los valores de las longitudes de onda de máxima absorción ( $\lambda$  max) calculados para las 3 moléculas, los cuales se comparan con los resultados obtenidos y mostrados por la empresa Cyanine Technolgy. Los espectros UV-Vis fueron simulados con TD-DFT con solvente de etanol y estudiadas con los niveles de teoría, BLYP, B3LYP, PBE, PBE0, TPSS y TPPSh, todos con los conjuntos base 6-31G(d) y 3-21G\* para el Yodo, utilizando el modelo de solvatación IEF PCM.

Las ecuaciones han sido resueltas para 20 estados excitados, sin embargo, por cuestión de simplificación solo se mostrarán los primeros 10 estados, debido a que estos tienen la mayor contribución, a excepción de los casos donde la máxima fuerza del oscilador no esté en los primero 10 estados.

Se han incluido además de las figuras, las tablas con los resultados de cálculo del TD-DFT empleando los funcionales de esta investigación, donde se muestran las transiciones electrónicas de estado, las correspondientes longitudes de onda (en nm), las energías (en eV), la fuerza del oscilador y las asignaciones en términos de los orbitales involucrados en las transiciones.


Fig. 6.2.1 Espectro de Absorción, funcional BLYP, Molécula CT 3S

Transiciones del Espectro de Absorción, Molécula CT3S, funcional BLYP											
Numero	v	nm	f	Asignaci	ones, HOI	MO=142	2, LUMO=143				
Numero	^		-	(porcent	aje aporta	ado)					
1	0.4335	2853.70	0.0000	142 ->	143 (	70%	)				
2	0.5153	2405.91	0.0001	141 ->	143 (	70%	)				
3	0.6014	2061.54	0.0063	140 ->	143 (	70%	)				
4	2.0499	604.82	0.0000	142 ->	144 (	70%	)				
5	2.0691	599.23	0.0000	142 ->	145 (	70%	)				
6	2.1318	581.60	0.0002	141 ->	144 (	70%	)				
7	2.1503	576.60	0.0000	141 ->	145 (	70%	)				
8	2.1734	570.45	0.0001	140 ->	144 (	70%	)				
9	2.1931	565.33	0.0003	140 ->	145 (	70%	)				
10	2.2359	554.52	0.0000	142 ->	147 (	70%	)				
11	2.3017	538.67	0.0000	142 ->	147 (	70%	)				
12	2.3176	534.96	0.0001	141 ->	146 (	70%	)				
13	2.3576	525.90	0.0122	140 ->	146 (	70%	)				
14	2.3827	520.36	0.0009	141 ->	147 (	70%	)				
15	2.4294	510.36	0.0024	140 ->	147 (	70%	)				
16	2.4717	501.62	0.0002	142 ->	149 (	70%	)				
17	2.4917	497.58	0.0000	142 ->	149 (	70%	)				
18	2.5273	490.59	1.2053	139 ->	143 (	66%	) 141 ->	149 (	16%	)	
				140 ->	148 (	13%	) 139 ->	143 (	13%	)	
19	2.5529	485.66	0.0019	141 ->	148 (	70%	)				
20	2.5760	481.31	0.0761	139 ->	143 (	14%	) 141 ->	149 (	68%	)	
				140 ->	148 (	11%	)				

Tabla 6.2.1 Transiciones del Espectro de Absorción, CT3S, funcional BLYP



Fig. 6.2.2 Espectro de Absorción, funcional B3LYP, Molécula CT 3S

Transiciones del Espectro de Absorción, Molécula CT3S, funcional B3LYP															
Numero	eV	nm	f	Asig	nac	iones	, H	OMO=142	2, L	UMO	)=14	13			
				(por	cen	taje a	ро	rtado)							
1	2.7206	455.72	1.4699	139	->	143	(	-36%	)						
				142	->	143	(	0.60%	)	<b>142</b>	<-	143	(	-10%	)
2	2.3384	530.22	0.0005	140	->	143	(	-28%	)	141	->	143	(	64%	)
3	2.3403	529.78	0.0026	140	->	143	(	64%	)	141	->	143	(	28%	)
4	2.3308	531.94	0.0163	139	->	143	(	60%	)	142	->	143	(	36%	)
5	3.8398	322.89	0.0085	137	->	143	(	67%	)	142	->	145	(	18%	)
6	3.8609	321.13	0.0236	136	->	143	(	60%	)	142	->	144	(	17%	)
				138	->	143	(	-28%	)	142	->	146	(	10%	)
7	3.9538	313.58	0.0027	136	->	143	(	30%	)	142	->	144	(	-15%	)
				138	->	143	(	59%	)	142	->	146	(	13%	)
8	4.2250	293.46	0.0355	137	->	143	(	-18%	)	142	->	145	(	64%	)
				139	->	145	(	-12%	)	142	->	147	(	-13%	)
9	4.2432	292.19	0.0201	136	->	143	(	-12%	)	142	->	144	(	62%	)
				138	->	143	(	19%	)	142	->	146	(	16%	)
10	4.2646	290.73	0.0095	139	->	147	(	-22%	)	142	->	147	(	63%	)
				142	->	145	(	14%	)	142	->	148	(	-13%	)

Tabla 6.2.2 Transiciones del Espectro de Absorción, CT3S, funcional B3LYP



Fig. 6.2.3 Espectro de Absorción, funcional PBE, Molécula CT 3S

Transiciones del Espectro de Absorción , Molécula CT3S, funcional PBE												
Numero	eV	nm	f	Asignaciones, HOMO=142, LUMO=143 (porcentaje aportado)								
1	0.9929	1248.65	0.0008	141 -> 143 ( 35% ) 141 <-	) )							
2	0.9517	1302.77	0.0002	141 -> 143 ( 35% ) 141 <-	) )							
3	1.0749	1153.45	0.0043	140 -> 143 ( 70% )								
4	2.5026	495.42	0.0082	142 -> 144 ( 70% )								
5	2.5232	491.37	0.0010	142 -> 145 ( 70% )								
6	2.5435	487.46	0.4553	139 -> 143 ( 42% ) 141 -> 145 ( 13% 141 -> 144 ( -53% )	)							
7	2.5475	486.68	0.6942	139 -> 143 ( 51% ) 141 -> 145 ( 18% 141 -> 144 ( 44% ) 139 <- 143 ( -10%	) )							
8	2.5665	483.08	0.1504	139 -> 143 ( -22% ) 141 -> 145 ( 66%	)							
9	2.6055	475.86	0.0150	140 -> 144 ( 70% )								
10	2.6253	472.27	0.0002	140 -> 145 ( 70% )								

Tabla 6.2.3 Transiciones del Espectro de Absorción, CT3S, funcional PBE



Fig. 6.2.4 Espectro de Absorción, funcional PBEO, Molécula CT 3S

Transiciones del Espectro de Absorción, Molécula CT3S, funcional PBE0															
Numero	eV	nm	f	Asignaciones, HOMO=142, LUMO=143 (porcentaje aportado)											
1	2.7963	443.39	1.3050	139	->	143	(	-27%	)	141	->	143	(	-17%	)
				140	->	143	(	28%	)	<b>142</b>	->	143	(	55%	)
2	2.5866	479.33	0.0032	139	->	143	(	55 <b>%</b>	)	141	->	143	(	-19 <b>%</b>	)
				140	->	143	(	38 <b>%</b>	)						
3	2.6132	474.46	0.0006	140	->	143	(	36 <b>%</b>	)	141	->	143	(	60 <b>%</b>	)
4	2.5511	486.01	0.1605	139	->	143	(	-32 <b>%</b>	)	141	->	143	(	-25 <b>%</b>	)
				140	->	143	(	36 <b>%</b>	)	142	->	143	(	43 <b>%</b>	)
5	40542	305.82	0.0066	137	->	143	(	64 <b>%</b>	)	142	->	145	(	24 <b>%</b>	)
6	4.0800	303.88	0.0213	136	->	143	(	55 <b>%</b>	)	142	->	144	(	24 <b>%</b>	)
				138	->	143	(	-28 <b>%</b>	)	142	->	146	(	12 <b>%</b>	)
7	4.1605	298.00	0.0013	136	->	143	(	32 <b>%</b>	)	142	->	144	(	-16 <b>%</b>	)
				138	->	143	(	57 <b>%</b>	)	142	->	146	(	13 <b>%</b>	)
8	4.3732	283.51	0.0520	137	->	143	(	-25 <b>%</b>	)	142	->	145	(	60 <b>%</b>	)
				142	->	144	(	-21 <b>%</b>	)						
9	4.3936	282.19	0.0232	136	->	143	(	-17 <b>%</b>	)	142	->	145	(	21 <b>%</b>	)
				138	->	143	(	23 <b>%</b>	)	142	->	146	(	11 <b>%</b>	)
				142	->	144	(	57 <b>%</b>	)						
10	4.4688	277.45	0.0052	142	->	147	(	53 <b>%</b>	)	142	->	148	(	42 <b>%</b>	)

Tabla 6.2.4 Transiciones del Espectro de Absorción, CT3S, funcional PBE0



Fig. 6.2.5 Espectro de Absorción, funcional TPSS, Molécula CT 3S

	Transic	iones del	Espectro	de Ak	osor	ción,	Μ	olécula C <sup>.</sup>	T39	i, fun	cion	al TP	SS		
Numero	eV	nm	f	Asig	naci	iones,	, <b>H</b>	OMO=14	2, L	UMC	)=14	13			
				(por	cen	taje a	ро	rtado)							
1	1.8466	671.43	0.0481	139	->	143	(	47 <b>%</b>	)	141	->	143	(	-14 <b>%</b>	)
				140	->	143	(	23 <b>%</b>	)	142	->	143	(	44 <b>%</b>	)
2	1.8666	664.24	0.0014	139	->	143	(	13 <b>%</b>	)	141	->	143	(	69 <b>%</b>	)
3	1.8900	655.99	0.0059	139	->	143	(	-27 <b>%</b>	)	140	->	143	(	64 <b>%</b>	)
4	2.2207	558.32	1.8992	139	->	143	(	-42%	)	142	->	143	(	44%	)
				140	->	143	(	-13%	)				-		-
5	3.3222	373.20	0.0104	136	->	143	(	-11 <b>%</b>	)	138	->	143	(	23 <b>%</b>	)
				137	->	143	(	60 <b>%</b>	)	142	->	145	(	21 <b>%</b>	)
6	3.3316	372.15	0.0377	136	->	143	(	-38 <b>%</b>	)	138	->	143	(	45 <b>%</b>	)
				137	->	143	(	-25 <b>%</b>	)	142	->	144	(	26 <b>%</b>	)
7	3.4330	361.16	0.0004	135	->	143	(	26 <b>%</b>	)	142	->	144	(	18 <b>%</b>	)
				136	->	143	(	51 <b>%</b>	)	142	->	146	(	-17 <b>%</b>	)
				138	->	143	(	29 <b>%</b>	)						
8	3.4786	356.42	0.0164	135	->	143	(	-23 <b>%</b>	)	140	->	144	(	11 <b>%</b>	)
				138	->	143	(	-16 <b>%</b>	)	142	->	144	(	53 <b>%</b>	)
				139	->	144	(	28 <b>%</b>	)	142	->	145	(	-11 <b>%</b>	)
9	3.4931	354.94	0.0169	135	->	143	(	-10 <b>%</b>	)	140	->	145	(	11 <b>%</b>	)
				137	->	143	(	-15 <b>%</b>	)	142	->	145	(	59 <b>%</b>	)
				139	->	145	(	27 <b>%</b>	)						
10	3.5234	351.88	0.0001	141	->	144	(	78 <b>%</b>	)						

Tabla 6.2.5 Transiciones del Espectro de Absorción, CT3S, funcional TPSS



Fig. 6.2.6 Espectro de Absorción, funcional TPSSh, Molécula CT 3S

Transiciones del Espectro de Absorción, Molécula CT3S, funcional TPSSh															
Numero	eV	nm	f	Asig	naci	iones	, H	OMO=142	2, L	UMC	)=14	13			
				(por	cen	taje a	ро	rtado)							
1	2.1861	567.15	0.5672	139	->	143	(	26 <b>%</b>	)	141	->	143	(	16 <b>%</b>	)
				140	->	143	(	-32 <b>%</b>	)	142	->	143	(	54 <b>%</b>	)
2	2.2453	552.19	0.0086	139	->	143	(	-43 <b>%</b>	)	141	->	143	(	53 <b>%</b>	)
				140	->	143	(	-14 <b>%</b>	)						
3	2.2481	551.52	0.0033	139	->	143	(	32 <b>%</b>	)	141	->	143	(	39 <b>%</b>	)
				140	->	143	(	48 <b>%</b>	)						
4	2.3303	532.06	1.4046	139	->	143	(	-37%	)	141	->	143	(	-15%	)
				140	->	143	(	36%	)	142	->	143	(	44%	)
5	3.6447	340.18	0.0113	137	->	143	(	66 <b>%</b>	)	142	->	145	(	19 <b>%</b>	)
				138	->	143	(	-13 <b>%</b>	)						
6	3.6584	338.91	0.0530	136	->	143	(	46 <b>%</b>	)	138	->	143	(	-46 <b>%</b>	)
				137	->	143	(	-13 <b>%</b>	)	142	->	144	(	20 <b>%</b>	)
7	3.7535	330.31	0.0001	136	->	143	(	49 <b>%</b>	)	142	->	144	(	-10 <b>%</b>	)
				138	->	143	(	45 <b>%</b>	)	142	->	146	(	17 <b>%</b>	)
8	3.9115	316.97	0.0461	137	->	143	(	14 <b>%</b>	)	142	->	144	(	53 <b>%</b>	)
				138	->	143	(	13 <b>%</b>	)	142	->	145	(	-39 <b>%</b>	)
9	3.9189	316.38	0.0400	137	->	143	(	-12 <b>%</b>	)	142	->	144	(	38 <b>%</b>	)
				138	->	143	(	14 <b>%</b>	)	142	->	145	(	54 <b>%</b>	)
10	4.1107	301.66	0.0038	140	->	144	(	-28 <b>%</b>	)	142	->	146	(	-12 <b>%</b>	)
				141	->	144	(	62 <b>%</b>	)						

Tabla 6.2.6 Transiciones del Espectro de Absorción, CT3S, funcional TPSSh





Fig. 6.2.7 Espectro de Absorción, funcional BLYP, Molécula CT 300

T	ransiciones	del Espectro	de Absorció	n, Molécula	a CT30	0, fur	ncional B	BLYP	
Numero	eV	nm	f	Asignacio	nes, HO	омо	=201, LU	MO=202	
				(porcenta	je apoi	rtado	)		
1	1.1069	1120.13	0.0001	201 ->	202	(	70 <b>%</b>	)	
2	1.1149	1112.10	0.0009	200 ->	202	(	70 <b>%</b>	)	
3	1.1272	1099.90	0.0019	199 ->	202	(	70 <b>%</b>	)	
4	2.0687	599.35	1.8731	198 ->	202	(	<b>70%</b>	)	
5	2.5886	584.94	0.0001	201 ->	203	(	70 <b>%</b>	)	
6	2.2657	547.22	0.0004	200 ->	203	(	70 <b>%</b>	)	
7	2.2765	544.38	0.0006	199 ->	203	(	70 <b>%</b>	)	
8	2.4735	501.25	0.0000	201 ->	204	(	70 <b>%</b>	)	
9	2.4806	499.82	0.0001	200 ->	204	(	70 <b>%</b>	)	
10	2.4924	497.45	0.0001	199 ->	204	(	70 <b>%</b>	)	

Tabla 6.2.7 Transiciones del Espectro de Absorción, CT300, funcional BLYP



Fig. 6.2.8 Espectro de Absorción, funcional B3LYP, Molécula CT 300

	Transicio	ones del Es	pectro de	e Absorción, Molécula CT300, funcional B3LYP
Numero	eV	nm	f	Asignaciones, HOMO=201, LUMO=202
				(porcentaje aportado)
1	0.5909	2098.13	0.0000	201 -> 202 ( 70% )
2	0.6492	1909.75	0.0001	200 -> 202 ( 74% )
3	0.6609	1875.97	0.0008	199 -> 202 ( 70% )
4	2.0638	600.76	0.0000	201 -> 203 ( 70% )
5	2.1201	584.82	0.0000	200 -> 203 ( 69% )
6	2.1360	580.45	0.0030	199 -> 203 ( 69% ) 199 -> 204 ( -10% )
7	2.3296	532.21	0.0000	201 -> 204 ( 70% )
8	2.3857	519.70	0.0000	200 -> 204 ( 69% )
9	2.4014	516.29	0.0001	199 -> 203 ( 10% ) 199 -> 204 ( 69% )
10	2.6784	462.90	1.5489	198 -> 202 (   -70%   )
11	2.8194	439.75	0.0000	201 -> 205 ( 47% ) 201 -> 206 ( 51% )

Tabla 6.2.8 Transiciones del Espectro de Absorción, CT300, funcional B3LYP



Fig. 6.2.9 Espectro de Absorción, funcional PBE, Molécula CT 300

	Transic	iones del E	spectro d	e Absoro	ción , l	Mol	écula CT	30	0, fun	cio	nal PE	BE		
Numero	eV	nm	f	Asignad	iones	, HO	MO=20	1, L	UMC	)=20	)2			
				(porcen	taje a	por	tado)							
1	0.1395	8889.70	0.0000	201 ->	202	(	70 <b>%</b>	)						
2	0.2003	6189.78	0.0000	200 ->	202	(	70 <b>%</b>	)						
3	0.3623	3422.22	0.0096	199 ->	202	(	72 <b>%</b>	)	199	<-	202	(	-15 <b>%</b>	)
4	1.2666	978.85	0.0000	201 ->	203	(	70 <b>%</b>	)						
5	1.3275	933.94	0.0001	200 ->	203	(	70 <b>%</b>	)						
6	1.3743	902.19	0.0032	199 ->	203	(	70 <b>%</b>	)						
7	1.5165	817.58	0.0000	201 ->	204	(	70 <b>%</b>	)						
8	1.5773	786.04	0.0000	200 ->	204	(	70 <b>%</b>	)						
9	1.6254	762.81	0.0007	199 ->	204	(	70 <b>%</b>	)						
10	1.9093	649.36	0.0000	201 ->	205	(	70 <b>%</b>	)						
11	1.9701	629.34	0.0000	200 ->	205	(	70 <b>%</b>	)						
12	2.0133	615.82	0.0002	199 ->	205	(	70 <b>%</b>	)						
13	2.0294	610.95	0.0000	201 ->	206	(	70 <b>%</b>	)						
14	2.0914	592.82	0.0007	200 ->	206	(	70 <b>%</b>	)						
15	2.1330	581.27	0.0013	199 ->	206	(	70 <b>%</b>	)						
16	2.4155	513.28	1.3624	198 ->	202	(	<b>69%</b>	)	198	<-	202	(	-11%	)
				198 ->	204	(	11%	)						
17	2.7455	451.59	0.0002	201 ->	207	(	-70 <b>%</b>	)						
18	2.8068	441.72	0.0003	200 ->	207	(	-70 <b>%</b>	)						
19	2.8595	433.58	0.0437	199 ->	207	(	69 <b>%</b>	)						
20	2.9529	419.88	0.0221	197 ->	202	(	44 <b>%</b>	)	198	->	203	(	53 <b>%</b>	)

Tabla 6.2.9 Transiciones del Espectro de Absorción, CT300, funcional PBE



Fig. 6.2.10 Espectro de Absorción, funcional PBEO, Molécula CT 300

	Transiciones del Espectro de Absorción, Molécula CT300, funcional PBE0												
Numero	eV	nm	f	Asignaciones, HOMO=201, LUMO=202									
				(porcentaje aportado)									
1	0.0204	1215.03	0.0001	201 -> 202 ( -70% )									
2	1.0694	1159.35	0.0001	199 -> 202 ( 29% ) 200 -> 202 ( 63% )									
3	1.0762	1152.00	0.0023	199 -> 202 ( -63% ) 200 -> 202 ( 30% )									
4	2.5670	482.99	0.0000	201 -> 203 ( -64% ) 201 -> 204 ( 27% )									
5	2.6188	473.43	0.0009	200 -> 203 ( 64% ) 200 -> 204 ( -26% )									
6	2.6271	471.95	0.0002	199 -> 203 ( -63% ) 199 -> 204 ( 28% )									
7	2.7507	450.74	1.5833	198 -> 202 ( -78% )									
8	2.8577	433.86	0.0000	201 -> 203 ( 27% ) 201 -> 204 ( 69% )									
9	2.9086	426.27	0.0002	200 -> 203 ( 26% ) 200 -> 204 ( 64% )									
10	2.9191	424.74	0.0006	199 -> 203 ( -28% ) 199 -> 204 ( -64% )									

Tabla 6.2.10 Transiciones del Espectro de Absorción, CT300, funcional PBE0



Fig. 6.2.11 Espectro de Absorción, funcional TPSS, Molécula CT 300

	Transici	ones del E	Espectro d	le Absorción, Molécula CT300, funcional TPSS
Numero	eV	nm	f	Asignaciones, HOMO=201, LUMO=202
				(porcentaje aportado)
1	1.4091	879.89	0.0010	200 -> 202 ( 16% ) 201 -> 202 ( 68% )
2	1.4148	876.37	0.0027	200 -> 202 ( 68% ) 201 -> 202 ( -15% )
3	1.4173	874.78	0.0000	199 -> 202 ( 78% )
4	2.1441	578.27	1.9300	198 -> 202 ( 70% )
5	2.6030	476.32	0.0004	201 -> 203 ( 70% )
6	2.6079	475.43	0.0003	200 -> 203 ( 70% )
7	2.6118	474.72	0.0000	199 -> 203 ( 70% )
8	2.8367	437.07	0.0001	201 -> 204 ( 70% )
9	2.8416	436.32	0.0001	200 -> 204 ( 70% )
10	2.8454	435.73	0.0000	199 -> 204 ( 70% )

Tabla 6.2.11 Transiciones del Espectro de Absorción, CT300, funcional TPSS



Fig. 6.2.12 Espectro de Absorción, funcional TPSSh, Molécula CT 300

Transiciones del Espectro de Absorción, Molécula CT300, funcional TPSSh												
Numero	eV	nm	f	Asignaciones, HOMO=201, LUMO=202								
				(porcentaje aportado)								
1	1.8440	672.35	0.0088	201 -> 202 ( 69% )								
2	1.8552	668.31	0.0001	200 -> 202 ( 70% )								
3	1.8604	666.44	0.0001	199 -> 202 ( 70% )								
4	2.2741	545.20	1.9780	198 -> 202 ( 70% )								
5	3.1991	387.56	0.0015	200 -> 203 ( 13% ) 201 -> 203 ( 68%	)							
6	3.2066	386.65	0.0000	200 -> 203 ( 68% ) 201 -> 203 ( -13%	)							
7	3.2128	385.91	0.0000	199 -> 203 ( 69% )								
8	3.3989	364.78	0.0165	197 -> 202 ( 54% ) 198 -> 203 ( 44%	)							
9	3.4577	358.58	0.0002	201 -> 204 ( 69% )								
10	3.4651	357.81	0.0000	200 -> 204 ( 69% )								

Tabla 6.2.12 Transiciones del Espectro de Absorción, CT300, funcional TPSSh





Fig. 6.2.13 Espectro de Absorción, funcional BLYP, Molécula CT 325

	Transiciones del Espectro de Absorción, Molécula CT325, funcional BLYP													
Numero	eV	nm	f	Asignaciones, HOMO=179, LUMO=180										
				(porcentaje aportado)										
1	1.2252	1011.93	0.0004	179 -> 180 ( 70% )										
2	1.2345	1004.34	0.0005	177 -> 780 ( -14% ) 178 -> 180 ( 69% )										
3	1.2411	998.98	0.0024	177 -> 180 ( 69% ) 178 -> 180 ( 14% )										
4	1.9690	629.68	1.4376	175 -> 180 ( -12% ) 176 -> 180 ( 69% )										
5	2.2959	540.02	0.0000	179 -> 181 ( 70% )										
6	2.3049	537.91	0.0005	178 -> 181 ( 70% )										
7	2.3103	536.66	0.0001	177 -> 181 ( 70% )										
8	2.4303	510.05	0.0001	179 -> 182 ( 70% )										
9	2.4397	508.20	0.0007	178 -> 182 ( 70% )										
10	2.4453	507.04	0.0002	177 -> 182 ( 70% )										

Tabla 6.2.13 Transiciones del Espectro de Absorción, CT325, funcional BLYP



Fig. 6.2.14 Espectro de Absorción, funcional B3LYP, Molécula CT 325

	Transiciones del Espectro de Absorción, Molécula CT325, funcional B3LYP												
Numero	eV	nm	f	Asignaciones, HOMO=179, LUMO=180									
				(porcentaje aportado)									
1	0.8016	1546.73	0.0001	179 -> 180 ( -70% )									
2	0.8523	1454.69	0.0000	177 -> 180 ( -11% ) 178 -> 180 ( 69% )									
3	0.8700	1425.15	0.0026	177 -> 180 ( 69% ) 178 -> 180 ( 11% )									
4	2.1759	569.82	0.0000	179 -> 181 ( -68% ) 179 -> 182 ( 15% )									
5	2.2236	557.58	0.0000	179 -> 181 ( -68% ) 179 -> 182 ( 15% )									
6	2.2408	553.31	0.0004	177 -> 181 ( -68% ) 177 -> 182 ( 16% )									
7	2.3495	527.70	0.0000	179 -> 181 ( -15% ) 179 -> 182 ( -68% )									
8	2.3991	516.80	0.0000	178 -> 181 ( 15% ) 178 -> 182 ( 68% )									
9	2.4196	512.41	0.0002	177 -> 181 ( -16% ) 177 -> 182 ( -68% )									
10	2.5760	481.31	1.2349	176 -> 180 ( 69% )									

Tabla 6.2.14 Transiciones del Espectro de Absorción, CT325, funcional B3LYP



Fig. 6.2.15 Espectro de Absorción, funcional PBE, Molécula CT 325

	Transiciones del Espectro de Absorción, Molécula CT325, funcional PBE												
Numero	eV	nm	f	Asignaciones, HOMO=179, LUMO=180									
				(porcentaje aportado)									
1	0.4703	2636.02	0.0000	179 -> 180 ( -70% )									
2	0.5228	2371.57	0.0000	178 -> 180 ( 70% )									
3	0.5921	2093.98	0.0061	177 -> 180 ( 70% )									
4	1.5321	809.22	0.0000	179 -> 181 ( -70% )									
5	1.5853	782.07	0.0003	178 -> 181 ( 70% )									
6	1.6188	765.89	0.0003	177 -> 181 ( 70% )									
7	1.6665	744.00	0.0000	179 -> 182 ( -70% )									
8	1.7191	721.21	0.0001	178 -> 182 ( -70% )									
9	1.7537	706.97	0.0002	177 -> 182 ( -70% )									
10	2.1818	568.27	0.0000	179 -> 183 ( -70% )									
11	2.2289	556.25	0.7459	175 -> 180 ( -30% ) 176 -> 180 ( 62% )									

Tabla 6.2.15 Transiciones del Espectro de Absorción, CT325, funcional PBE



Fig. 6.2.16 Espectro de Absorción, funcional PBEO, Molécula CT 325

Transiciones del Espectro de Absorción, Molécula CT325, funcional PBEO												)			
Numero	eV	nm	f	Asig	nac	iones	, H	OMO=17	'9, I	LUMC	)=18	80			
				(por	cen	taje a	ро	rtado)							
1	2.6569	466.65	1.2601	176	->	180	(	<b>-50</b> %	)	178	->	180	(	<b>14</b> %	)
				177	->	180	(	<b>-15</b> %	)	179	->	180	(	<b>43</b> %	)
2	2.4474	506.59	0.0010	176	->	180	(	16%	)	178	->	180	(	-66%	)
				177	->	180	(	17%	)						
3	2.4493	506.20	0.0020	176	->	180	(	-18%	)	178	->	180	(	12%	)
				177	->	180	(	66%	)						
4	2.4059	515.32	0.0186	176	->	180	(	42%	)	179	->	180	(	-54%	)
				178	->	180	(	-14%	)						
5	3.3166	373.83	0.2258	175	->	180	(	68%	)						
6	3.7818	327.84	0.1238	174	->	180	(	24%	)	179	->	181	(	55%	)
				175	->	180	(	-12%	)	179	->	182	(	-26%	)
				176	->	181	(	-12%	)						
7	3.8276	323.92	0.0162	174	->	180	(	-25%	)	178	->	181	(	33%	)
				176	->	181	(	39%	)	178	->	182	(	-15%	)
				176	->	182	(	-21%	)	179	->	181	(	26%	)
				177	->	181	(	10%	)						
8	3.8528	321.80	0.0001	174	->	180	(	-13%	)	177	->	182	(	-10%	)
				176	->	181	(	19%	)	178	->	181	(	-53%	)
				176	->	182	(	-10%	)	178	->	182	(	19%	)
				177	->	181	(	25%	)	179	->	181	(	15%	)
9	3.8589	321.30	0.0003	176	->	181	(	-21%	)	177	->	182	(	-21%	)
				176	->	182	(	10%	)	178	->	181	(	17%	)
				177	->	181	(	59%	)						-
10	3.8852	319.12	0.0441	177	->	180	(	-47%	)	179	->	181	(	19%	)
				176	->	181	(	-42%	)	179	->	182	(	16%	)

Tabla 6.2.16 Transiciones del Espectro de Absorción, CT325, funcional PBE0



Fig. 6.2.17 Espectro de Absorción, funcional TPSS, Molécula CT 325

	Transiciones del Espectro de Absorción, Molécula CT325, funcional TPSS														
Numero	eV	nm	f	Asigr	Asignaciones, HOMO=179, LUMO=180										
				(porc	(porcentaje aportado)										
1	1.5408	804.67	0.0004	178	->	180	(	67%	)	179	->	180	(	22%	)
2	1.5423	803.87	0.0061	176	->	180	(	10%	)	179	->	180	(	66%	)
				178	->	180	(	-22%	)						
3	1.5522	798.75	0.0007	177	->	180	(	70%	)						
4	2.0548	603.38	1.5200	175	->	180	(	<b>-10</b> %	)	179	->	180	(	<b>-10</b> %	)
				176	->	180	(	<b>68</b> %	)						
5	2.6062	475.73	0.2184	174	->	180	(	-11%	)	176	->	181	(	-12%	)
				175	->	180	(	60%	)	179	->	181	(	30%	)
6	2.6313	471.20	0.0002	178	->	181	(	70%	)						
7	2.6332	470.86	0.0562	176	->	180	(	-26%	)	179	->	181	(	63%	)
				176	->	181	(	13%	)						
8	2.6425	469.18	0.0028	177	->	181	(	70%	)						
9	2.7829	445.52	0.0013	179	->	182	(	69%	)						
10	2.7854	445.12	0.0000	178	->	182	(	70%	)						

Tabla 6.2.17 Transiciones del Espectro de Absorción, CT325, funcional TPSS



Fig. 6.2.18 Espectro de Absorción, funcional TPSSh, Molécula CT 325

	Transiciones del Espectro de Absorción, Molécula CT325, funcional TPSSh													
Numero	eV	nm	f	Asignaciones, HOMO=179, LUMO=180										
				(porcentaje aportado)										
1	1.9628	631.67	0.0225	176 -> 180 (	24%	) 179 -> 180 ( 66%	)							
2	1.9788	626.58	0.0004	178 -> 180 (	70%	)								
3	1.9833	625.15	0.0001	177 -> 180 (	70%	)								
4	2.2081	561.49	1.6530	176 -> 180 (	<b>65</b> %	) 179 -> 180 ( -23%	)							
5	2.9171	425.03	0.2044	175 -> 180 (	68%	) 176 -> 181 ( -11%	)							
6	3.1891	388.77	0.0138	176 -> 181 (	16%	) 179 -> 181 ( 67%	)							
7	3.2039	386.91	0.0002	178 -> 181 (	69%	)								
8	3.2100	386.25	0.0006	177 -> 181 (	70%	)								
9	3.3266	372.71	0.2550	175 -> 180 (	12%	)								
				176 -> 181 (	66%	) 179 -> 181 ( -15%	)							
10	3.3859	366.18	0.0045	174 -> 180 (	17%	) 179 -> 182 ( 67%	)							

Tabla 6.2.18 Transiciones del Espectro de Absorción, CT325, funcional TPSSh

Solo en los siguientes casos: Molécula CT3S, funcionales: BLYP, PBE, PBE0, TPSS y TPSSh; Molécula CT325, funcionales: B3LYP,PBE0, TPSS y TPSSh, La señal observada corresponde a la transición HOMO-LUMO.

A continuación, en la Tabla 6.2.19, se muestra una tabla con los valores de las longitudes de onda de máxima absorción, calculadas y el valor experimental de cada molécula. Se indica además el error absoluto entre los valores calculados contra el valor real.

			UV C	T3S			
	B3LYP	BLYP	PBE0	PBE	TPSSh	TPSS	EXPERIMENTAL
Long. De onda Max. (nm)	531.9	491.6	486	490.7	567.15	551.4	556
Error Absoluto (nm)	24.1	64.4	70	65.3	11.15	4.6	
Error Relativo (%)	4.3	11.5	12.6	11.7	2.0	0.8	
			UV CI	5300			
	<b>B3LYP</b>	BLYP	PBE0	PBE	TPSSh	TPSS	EXPERIMENTAL
Long. De onda Max. (nm)	462.9	599.1	451.4	512.7	530.7	561.4	496
Error Absoluto (nm)	33.1	103.1	44.6	16.7	34.7	65.4	
Error Relativo(%)	6.7	20.7	8.9	3.4	6.9	13.1	
			UV CI	325			
	<b>B3LYP</b>	BLYP	PBE0	PBE	TPSSh	TPSS	EXPERIMENTAL
Long. De onda Max. (nm)	482.5	612.8	515.3	557.2	561.5	587	566
Error Absoluto (nm)	83.5	46.8	50.7	8.8	4.5	21	
Error Relativo(%)	14.7	8.2	8.9	1.5	0.7	3.7	
Error relativo Promedio (%)	8.5	13.46	24.4	5.5	3.2	5.9	

Tabla 6.2.19 Errores Absolutos por Funcional

Como se aprecia en la tabla anterior, para la molécula CT3S, el valor calculado mas cercano fue el del funcional TPSS, con una error absoluto de 4.6 nm. En el caso de la molécula CT300 el valor mas cercano al dato experimental fue el del funcional PBE con un error absoluto de 16.7 nm. El funcional TPSSh fue el mas acertado para la molécula CT325 con un error absoluto de 4.5 nm.

El error relativo es el porcentaje obtenido al dividir el error absoluto entre el valor real (o experimental) y es la mejor opción para comparar resultados entre diferentes familias de datos. Al analizar los resultados de los valores calculados para los espectros UV, vemos que el funcional mas acertado y con menor error relativo promedio (3.2%) fue el funcional TPSSh.

## 6.3 Espectro de Infrarrojo

Los espectros infrarrojos de las moléculas estudiadas fueron calculados con las 6 diferentes metodologías para cada molécula. Es importante mencionar que todos los espectros IR obtenidos son muy parecidos entre si y no presentan datos con valor negativo o frecuencias imaginarias.

Se pueden apreciar algunos picos que aparecen en todos los Espectro infrarrojos calculados, entre ellos el pico atribuido al movimiento de pistón C=O del grupo carboxilo entre los 1780 y 1830 nanometros; y entre los 3000 y 3100 nanometros se observa el pico del estiramiento simétrico C-H de los grupos radicales.

En la figuras 6.3.1, 6.3.2 y 6.3.3 se muestran los espectros IR agrupados por molécula y es donde se puede apreciar la similitud entre ellos.



Fig. 6.3.1 Espectro IR, Molécula CT 3S



Fig. 6.3.2 Espectro IR, Molécula CT 300







Fig. 6.3.4 Espectro IR, Molécula CT 3S, Funcional TPSSh

A continuación se detallan algunas de las vibraciones características utilizando los resultados obtenidos con el funcional TPSSh.

El espectro IR nos proporciona información de los grupos funcionales presentes en la molécula. A continuación se describen los picos de frecuencia y las vibraciones características para la molécula CT3S:

Frecuencia	Vibración
$509.92cm^{-1}$	Estiramiento simétrico C-S
$690.53cm^{-1}$	Flexión de balanceo C-H en la cadena del grupo carboxilo
$757.91cm^{-1}$	Vibraciones C-H fuera del plano
$1153.52cm^{-1}$	Aleteo C-H en la cadena del grupo carboxilo
$1354.84cm^{-1}$	Estiramiento simétrico C-N
$1450.33cm^{-1}$	Estiramiento asimétrico C-N
$1580.07cm^{-1}$	Aleteo C-H de los grupos radicales (Etano)
$1827.06 cm^{-1}$	Movimiento de pistón C=O del grupo carboxilo
$\frac{1827.06 \ cm^{-1}}{3075.9 cm^{-1}}$	Movimiento de pistón C=O del grupo carboxilo Estiramiento Simétrico C-H de los grupos radicales

En la figura *6.3.5* se muestra el espectro infrarrojo para el colorante CT300. Se detallan algunas vibraciones características calculados bajo el nivel de teoría TPSSh.

Frecuencia	Vibración
569.74 <i>cm</i> <sup>-1</sup>	Estiramiento de balanceo C-C en los anillos aromáticos
690.53 <i>cm</i> <sup>-1</sup>	Estiramiento simétrico C-C en átomos cercanos al I
$1191.21 cm^{-1}$	Estiramiento Simétrico C-O del grupo carboxilo
$1444.3 cm^{-1}$	Balanceo C-H en los anillos aromáticos
1625.01 <i>cm</i> <sup>-1</sup>	Estiramiento asimétrico C-C grupos aromáticos
1799.22 <i>cm</i> <sup>-1</sup>	Movimiento de pistón C=O del grupo carboxilo
$3032.14 cm^{-1}$	Estiramiento Simétrico C-H de los grupos radicales



Fig. 6.3.5 Espectro IR, Molécula CT 300, Funcional TPSSh

En la figura *6.3.6* se muestra el espectro infrarrojo para el colorante CT325. A continuación se detallan algunas vibraciones características utilizando los resultados obtenidos bajo el nivel de teoría TPSSh.

Frecuencia	Vibración
74.89 <i>cm</i> <sup>-1</sup>	Movimiento de pistón I-N
631.76 <i>cm</i> <sup>-1</sup>	Vibraciones fuera del plano C-H en los anillos aromáticos
1195.80 <i>cm</i> <sup>-1</sup>	Estiramiento Simétrico C-O del grupo carboxilo
$1466.51 cm^{-1}$	Balanceo C-H en los anillos aromáticos
$1622.34 cm^{-1}$	Estiramiento asimétrico C-C grupos aromáticos
1795.60 <i>cm</i> <sup>-1</sup>	Movimiento de pistón C=O del grupo carboxilo
$3032.00 cm^{-1}$	Estiramiento Simétrico C-H de los grupos radicales



Fig. 6.3.6 Espectro IR, Molécula CT 325, Funcional TPSSh

# 6.4 Análisis de Orbitales de Frontera

Para que la molécula de un colorante funcione en una celda solar sensibilizada común, con Dióxido de Titanio y un electrolito de  $I^-/I_3^-$ , debe de tener los valores de HOMO y LUMO dentro de rangos determinados [34], para poder crear el flujo de electrones.



Orbitales de frontera

Fig. 6.4.1 Transferencia de electrones en una celda DSSC

En base a la bibliografía se sabe que los valores de la banda de conducción y de valencia para el Dióxido de Titanio son -4eV y -7eV, respectivamente, y el potencial Redox del Electrolito  $I^-/I_3^-$  es de -4.80 eV. Con estos valores se deduce que el HOMO del colorante debe de estar entre -4.8eV y -7.0eV, y los valores para LUMO deben de ser menores de -4.0eV, de lo contrario no se daría la transferencia de electrones.

A continuación en las tablas 6.4.1, 6.4.2 y 6.4.3 se muestran graficas con los valores de HOMO y LUMO para cada molécula, la zona de color rojo muestra los valores que no permiten la transferencia de electrones en la celda solar, por lo que los valores que están dentro de esta zona serian incorrectos.

	HOMO - LUMO, Molécula CT3S														
		-eV	,		BLYP		<b>B3LYP</b>		PBE		PBE0		TPSS	TPSSh	
	0.00	а	-2.19												
	-2.20	а	-2.39					_							
L	-2.40	а	-2.59				-2.5				-2.43				
U	-2.60	а	-2.79		-2.77									-2.69	
м	-2.80	а	-2.99						-2.97				-2.9		
0	-3.00	а	-3.19												
	-3.20	а	-3.39												
	-3.40	а	-3.59												
	-3.60	а	-3.79												
	-3.80	а	-3.99												
	-4.00	а	-4.19												
	-4.20	а	-4.39		-4.33										
	-4.40	а	-4.59												
	-4.60	а	-4.79						-4.6				-4.62		
	-4.80	а	-4.99											-4.93	
Н	-5.00	а	-5.19				-5.18								
0	-5.20	а	-5.39					-							
М	-5.40	а	-5.59								-5.41				
0	-5.60	а	-5.79									-			
	-5.80	а	-7.00												

Tabla 6.4.1 Valores HOMO-LUMO, calculados para la molécula CT3S

				НОМ	0 - LUMO,	М	olécula C	T300	)				
		-eV	,	BLYP	<b>B3LYP</b>		PBE	Ρ	BEO	TPSS		TPSSh	
	0.00	а	-2.19					-	1.42				
	-2.20	а	-2.39										
L	-2.40	а	-2.59		-2.56		-2.48					-2.58	
U	-2.60	а	-2.79										
М	-2.80	а	-2.99	-2.95						-2.87	1		
0	-3.00	а	-3.19										
	-3.20	а	-3.39										
	-3.40	а	-3.59	-3.59									
	-3.60	а	-3.79										
	-3.80	а	-3.99										
	-4.00	а	-4.19							-4.17	J		
	-4.20	а	-4.39										
	-4.40	а	-4.59		-4.52		-4.53						
	-4.60	а	-4.79									-4.66	
	-4.80	а	-4.99										_
Н	-5.00	а	-5.19										
0	-5.20	а	-5.39					-	5.39				
М	-5.40	а	-5.59										
0	-5.60	а	-5.79										
	-5.80	а	-7.00										

Tabla 6.4.2 Valores HOMO-LUMO, calculados para la molécula CT300



Tabla 6.4.3 Valores HOMO-LUMO, calculados para la molécula CT325

De acuerdo con los valores de HOMO y LUMO de los colorantes, podemos decir que los funcionales que dan resultados aceptables para la transmisión de electrones en una celda DSSC son:

Para la Molécula CT3S: B3LYP, PBE0 y TPSSh; para la molécula CT300: PBE0; y para la molécula CT325: B3LYP, PBE0 y TPSSh.

Se puede apreciar que los funcionales Híbridos (B3LYP, PBE0 y TPSSh) dan mejores resultados en la aproximación de los valores de las bandas de energía para los colorantes.

#### 6.5 Sitios Reactivos

Las funciones de Fukui fueron utilizadas para predecir los sitios reactivos para ataques Nucleofílicos y Electrofílicos. Los sitios para ataque nucleofílico fueron aquellos átomos que produjeron una carga positiva y donde la función de Fukui fue un máximo.

En el caso de las tres moléculas, todos los funcionales definen los mismos sitios reactivos, en la figura 6.5.1 se muestran los sitios para ataque nucleofílico para la molécula CT3S, los cuales se encontraron en los átomos de Azufre.



Fig. 6.5.1 Sitio de reacción para un ataque nucleofílico, Molécula CT3S

Las figuras 6.5.2 y 6.5.3 muestran los sitios para ataque nucleofílico para las moléculas CT300 y CT325 respectivamente, en el caso del colorante CT300 el sitio encontrado fue en el Nitrógeno situado del lado opuesto al átomo de Yodo. Para el CT325 los sitios reactivos están situados en el carbono 20 y el carbono 32, los dos sitios se encuentran en el lado de la molécula donde no se ubica el átomo de Yodo.



Fig. 6.5.2 Sitio de reacción para un ataque nucleofílico, Molécula CT300



*Fig. 6.5.3 Sitio de reacción para un ataque nucleofílico, Molécula CT325* 

En los tres colorantes, los sitios para ataque electrofílico y por radical, se encontraron en los átomos de Yodo y se pueden apreciar gráficamente en las figuras 6.5.4, 6.5.5 y 6.5.6.



Fig. 6.5.4 Sitio de reacción para un ataque electrofílico, Molécula CT3S



Fig. 6.5.5 Sitio de reacción para un ataque electrofílico, Molécula CT300



Fig. 6.5.6 Sitio de reacción para un ataque electrofílico, Molécula CT325

## 6.6 Propiedades de Reactividad

Las propiedades de reactividad química se muestran en las Tabla 6.6.1 para los colorantes CT3S, CT300 y CT325. Las propiedades mostradas son bajo el nivel de teoría TPSSh, se utiliza esta metodología porque es el funcional que reproducido mejores resultados de acuerdo con los datos experimentales existentes.

СТЗЅ		
Afinidad electrónica	1.36	eV
Potencial de ionización	5.98	eV
Electronegatividad	3.67	eV
Dureza química	2.31	eV
Índice de electrofilicidad	2.92	eV
СТ300		
Afinidad electrónica	1.42	eV
Potencial de ionización	3.87	eV
Electronegatividad	1.22	eV
Dureza química	2.65	eV
Índice de electrofilicidad	0.28	eV
СТ325		
Afinidad electrónica	1.06	eV
Potencial de ionización	5.82	eV
Electronegatividad	3.44	eV
Dureza química	2.37	eV
Índice de electrofilicidad	2.49	eV

Tabla 6.6.1 Propiedades de reactividad química

### 6.7 Análisis de las diferentes metodologías

Con la finalidad de poder determinar cual de las metodologías es la mejor para el tipo de moléculas estudiadas, se realiza un análisis comparando los resultados de las diferentes propiedades obtenidas con las metodologías utilizadas.

Los resultados de los cálculos de Espectro IR nos dieron muy buena concordancia entre si, y no mostraron frecuencias imaginarias, por lo que no podemos descartar ningún funcional. Los cálculos de energía utilizados para determinar los sitios Reactivos también nos mostraron una muy buena concordancia al predecir los sitios de ataque nucleofílico y electrofílico.

Los resultados de los orbitales de frontera, nos muestran una muy clara tendencia de los funcionales híbridos (B3LYP, PBE0 y TPSSh) para predecir con valores más reales los valores de HOMO y LUMO, con lo que podemos decir que son mejores sobre los funcionales puros.

Con los cálculos de los espectros UV, los mejores resultados en promedio los obtuvo el funcional hibrido TPSSh, teniendo el resultado mas cercano al valor real en el caso de la molécula CT325, el segundo valor mas cercano para la molécula CT3S, y el tercero para la molécula CT300.
## **VII.** Conclusiones

Se logro identificar una metodología que da mejores resultados, con diferencias significativas, para los cálculos de las propiedades químicas. Llegando a la conclusión que para los cálculos de frecuencias y energías (utilizados para determinar los sitios reactivos) no se encuentra una diferencia significativa, y todos los resultados muestran valores acertados y con mucha similitud entre si.

En el caso de los cálculos para determinar las bandas de energía y los valores de HOMO y LUMO, los funcionales híbridos (B3LYP, PBE0 y TPSSh) son mejores para predecir dichos valores. El funcional hibrido TPSSh mostro los mejores resultados en promedio para la predicción del espectro UV-Visible.

El funcional TPSSh, es el funcional con el segundo costo computacional promedio mas bajo. Tomando en cuenta el buen desempeño de este funcional lo consideramos como la mejor opción para predecir propiedades en moléculas semejantes a las estudiadas.

## VIII. Bibliografía

[1] T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya. 2011. Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. Solar Energy 85 (2011) 1580–1608.

[2] Jean-Baptiste Lesourd. 2001. Solar photovoltaic systems: the economics of a renewable energy resource. Environmental Modelling & Software 16 (2001) 147–156.

[3] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta. 2011. Solar cell efficiency tables. Prog. Photovolt: Res. Appl. 2011; 19:84–92.

[4] Michael Grätzel. 2003. Dye-sensitized solar cells. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 4 (2003) 145–153.

[5] K. Nithyanandam, R. Pitchumani. 2011. Analysis and design of dyesensitized solar cell. Solar Energy 86 (2011) 351–368.

[6] A. Hinsch, et al., 2001. Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, 22 (2001) 995-1000.

[7] B. O'Regan, M. Gratzel. 1991. Sensitized solar cells. Nature 235 (1991) 737-740.

[8] Shirata Yoshiko. 1996. Colorantes Naturales. Biblioteca Nacional de Antropologia e Historia (INAH), Mexico 1996 57-66.

[9] Pine, S.H., 1987. Organic Chemistry. 5th ed., McGraw-Hill. New York 1987.

[10] Casida, M.E. 2009. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2009, 914, 3.

[11] Grimme, S. 2004. Reviews in Computational Chemistry, John Wiley & sons, Inc. 2004 20.

[12] Roos B.O., 1987. Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II, K.P. Lawley ed., John Wiley & Sons Ltd., 1987 399.

[13] Gross, E.K.U., Ulrich, C.A. Gossman, U.J., 1996. Density Functional Theory. Plenum Press, New York, 1996 337.

[14] Cuevas G., Cortes F., 2003, Geometría molecular. Introducción a la química computacional. Fondo de la cultura económica. México pag. 114.

[15] Morrison R. Boyd R. 1998. Estructura y propiedades físicas, Química Orgánica. Pearson Addison Wesley. EUA pag. 26.

[16] Morrison R. Boyd R. 1998. Función del disolvente, Química Orgánica. Pearson Addison Wesley. EUA pag. 226.

[17] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford. 1998. Química Bioinorganica. Química Orgánica. Volumen 2. Editorial Reverte. España Pag. 848.

[18] J.C. Gispet. 2007. Propiedades atómicas periódicas. Estructura Atómica y Enlace Químico. Editorial Reverte, España, Pag. 86.

[19] J.C. Gispet. 2007. Propiedades atómicas periódicas. Estructura Atómica y Enlace Químico. Editorial Reverte, España, Pag. 82.

[20] J.C. Gispet. 2007. Propiedades atómicas periódicas. Estructura Atómica y Enlace Químico. Editorial Reverte, España, Pag. 88.

[21] I. Nebot-Gil, J.M. Ugalde. 2000. Teoria de funcionales de la Densidad. Química Teórica y Computacional. Juan Andres, Juan Beltran editores, España Pag. 132.

[22] Ma. I. Nicolas, E. Marin, F. M. Castro, R. Miranda. 2006. Metodos de correlacion electrónica. Algunos aspectos básico de la química computacional. Facultad de estudios superioes Cuatitlan. Mexico, Pag. 49.

[23] S. Karaca, N. Elmaci. 2011. A computational study on the excited state properties of a cationic cyanine dye: TTBC. Computational and Theoretical Chemistry 964 (2011) 160–168.

[24] Cai-Rong Zhang, Zi-Jiang Liu, Yu-Hong Chen, Hong-Shan Chen e, You-Zhi Wua, WangJun Feng, Dao-Bin Wang. 2010. DFT and TD-DFT study on structure and properties of organic dye sensitizer TA-St-CA. Current Applied Physics 10 (2010) 77–83.

[25] A. D. Becke, 1988. Density - functional exchange - energy approximation with correct asymptotic-behavior," Phys. Rev. A, 38 (1988) 3098-100.

[26] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. 1988. Development of the Colle -Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B, 37 (1988) 785-89

[27] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss. 1989. Results obtained with the correlation-energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. Chem. Phys. Lett., 157 (1989) 200-06.

[28] T. Yanai, D. Tew, and N. Handy.2004 A new hybrid exchangecorrelation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). Chem. Phys. Lett., 393 (2004) 51-57

[29] G. A. Petersson, D. K. Malick, W. G. Wilson, J. W. Ochterski, J. A. Montgomery Jr., and M. J. Frisch. 1998. Calibration and comparison of the Gaussian-2, complete basis set, and density functional methods for computational thermochemistry. J. Chem. Phys., 109 (1998) 10570-79.

[30] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. 1997. Errata: Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., 78 (1997) 1396.

[31] C. Adamo and V. Barone. 1999. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. J. Chem. Phys., 110 (1999) 6158-69.

[32] J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria. 2003. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. Phys. Rev. Lett., 91 (2003) 146401. [33] J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria. 2003. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. Phys. Rev. Lett., 91 (2003) 146401.

[34] Y. Jiao, F. Zhang. S. Meng. 2011. Dye Sensitized Solar Cells Principles and New Design, Solar

Cells - Dye-Sensitized Device., Prof. Leonid A. Kosyachenko (Ed.), ISBN: 978-953-307-735-2.