



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

**ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE CARGA EN
DENDRÍMEROS UTILIZANDO DFT.**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIA DE MATERIALES
Presenta:
I.Q. Rocío Margarita Gutiérrez Pérez**

Director
Dra. Norma Rosario Flores Holguín

Director externo
Dra. Luz María Rodríguez Valdez

CHIHUAHUA, CHIH.

Febrero, 2013

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABLAS.....	viii
AGRADECIMIENTOS.....	ix
RECONOCIMIENTOS.....	x
RESUMEN.....	xi
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Justificación.....	2
1.2 Hipótesis.....	2
1.3 Objetivo general.....	2
1.4 Objetivos específicos.....	2
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	4
2.1 Materiales orgánicos.....	4
2.1.1 Semiconductores orgánicos.....	5
2.1.1.1 Ventajas de los semiconductores orgánicos.....	7
2.1.1.2 Aplicaciones de semiconductores orgánicos.....	8
2.2 Celdas solares orgánicas.....	9
2.2.1 Funcionamiento.....	10
2.2.1.1 Absorción de fotones.....	11
2.2.1.2 Formación de excitones.....	12
2.2.1.3 Migración de excitones.....	12
2.2.1.4 Disociación de excitones.....	13
2.2.1.5 Transporte de carga.....	13
2.2.1.6 Colección de carga.....	14
2.3 Química computacional.....	14
2.3.1 Aproximación Born-Oppenheimer.....	16
2.3.2 Métodos de estructura electrónica.....	17
2.3.2.1 Funcionales DFT.....	18
2.3.2.2 Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT).....	19
2.3.3 Conjuntos de base.....	19

2.3.3.1	Conjuntos de base tipo Pople.....	20
2.3.3.2	Bases extendidas.....	21
2.4	Propiedades moleculares.....	21
2.4.1	Optimización de geometría molecular.....	22
2.4.2	Cálculo de frecuencias.....	22
2.4.3	Gap de energía.....	23
2.4.4	Momento dipolar.....	23
2.4.5	Espectro de absorción.....	23
2.4.6	Energía de reorganización.....	24
2.4.7	Poder electrodonador y electroceptor.....	24
3.	DISEÑO EXPERIMENTAL.....	26
3.1	Equipo y programas.....	26
3.2	Metodología computacional.....	26
3.3	Sistemas moleculares estudiados.....	30
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
4.1	Cálculo de validación de los modelos teóricos con parámetros estructurales.....	31
4.2	Optimización geométrica.....	34
4.3	Energía HOMO-LUMO Gap.....	41
4.4	Mapeo de orbitales HOMO y LUMO.....	44
4.5	Momento dipolar.....	48
4.6	Espectro de absorción.....	49
4.7	Análisis de transiciones.....	55
4.8	Energía de reorganización.....	57
4.9	Poder electrodonador y electroceptor.....	59
5.	CONCLUSIONES.....	60
6.	RECOMENDACIONES.....	61
7.	REFERENCIAS.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a) Polipirrol, b) Politiofeno y c) Polianilina.	5
Figura 2. Diagrama de energía de un enlace molecular. Orbitales de enlace ocupados de menor energía (σ y π) y orbitales antienlace desocupados de mayor energía (σ^* y π^*).	6
Figura 3. El proceso fotovoltaico.	11
Figura 4. Comparación entre los orbitales Gaussianos y los Slater.	20
Figura 5. Energías de reorganización del proceso de intercambio de carga.	27
Figura 6. Ruta de investigación utilizada con cada dendrímero.	29
Figura 7. Estructura del dendrímero TPA-derivado pirrólico.	30
Figura 8. Estructura del dendrímero TPA-antraceno.	30
Figura 9. Molécula de TPA analizada para validar los modelos teóricos empleados.	32
Figura 10. Estructura dendrítica TPA-Pirrol optimizada. A) M05-2X/6-31G**, B) PBE0/6-31G** y C) B3LYP/6-31G**.	35
Figura 11. Estructura dendrítica TPA-antraceno optimizada. A) M05-2X/6-31G**, B) PBE0/6-31G** y C) B3LYP/6-31G**.	36
Figura 12. Posiciones de distancias de enlace, ángulos y ángulos diedros medidos en la estructura TPA-derivado pirrólico.	37
Figura 13. Posiciones de distancias de enlace, ángulos y ángulos diedros medidos en la estructura TPA-antraceno.	39
Figura 14. Niveles de transporte de la estructura dendrítica TPA-derivado pirrólico.	43
Figura 15. Niveles de transporte de la estructura dendrítica TPA-antraceno.	43
Figura 16. Isosuperficie de los orbitales HOMO y LUMO para la estructura dendrítica TPA-derivado pirrólico (isovalor 0.02).	45
Figura 17. Isosuperficie de los orbitales HOMO y LUMO para el estructura dendrítica TPA-antraceno.	47
Figura 18. Espectros de absorción calculados con TD-DFT para la estructura TPA-derivado pirrólico.	50
Figura 19. Espectros de absorción calculados con TD-DFT para la estructura TPA-antraceno.	51
Figura 20. Estructura 1	53

Figura 21. Espectros de absorción de la estructura 1. Experimental (arriba) y teóricos obtenidos con TD-DFT (abajo).54

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Ventajas de los semiconductores orgánicos.	7
Tabla 2. Valores teóricos y experimentales de la distancia de enlace N-C de TPA.	32
Tabla 3. Valores teóricos y experimentales de ángulos (en grados) de TPA.	33
Tabla 4. Valores teóricos de distancias de enlace, ángulos y ángulos diedros de la estructura TPA-derivado pirrólico.	38
Tabla 5. Valores teóricos de distancias de enlace, ángulos y ángulos diedros de la estructura TPA-antraceno.	40
Tabla 6. Energía HOMO-LUMO Gap obtenida teóricamente para las moléculas TPA-Pirrol y TPA-antraceno.	42
Tabla 7. Momento dipolar teórico obtenido teóricamente para las estructuras TPA-derivado pirrólico y TPA-antraceno.	49
Tabla 8. Valores de absorción electrónica para la estructura dendrítica TPA-derivado pirrólico, obtenidos con TD-DFT.	56
Tabla 9. Valores de absorción electrónica para la estructura dendrítica TPA-antraceno, obtenidos con TD-DFT.	57
Tabla 10. Energías de reorganización de los procesos de transporte de huecos y electrones para la molécula TPA-derivado pirrólico (eV).	58
Tabla 11. Energías de reorganización de los procesos de transporte de huecos y electrones para la molécula TPA-antraceno (eV).	58
Tabla 12. Poder electrodonador y electroaceptor de las estructuras TPA-derivado pirrólico y TPA-antraceno, obtenidos con DFT.	59

AGRADECIMIENTOS

A mi madre

Por su apoyo incondicional, sus consejos, sus valores que han hecho de mi una mujer de bien, por creer siempre en mi y sobre todo por su gran amor que es la fuerza que me ha impulsado a seguir todos mis ideales.

A mi padre

Por haberme inculcado con el ejemplo los valores de la perseverancia, responsabilidad y constancia, que me permitieron llegar hasta aquí, y por su gran amor y apoyo incondicional.

A mi futuro esposo

Por su apoyo y comprensión en cada momento, por todos sus consejos y críticas constructivas, y principalmente por su amor que me motiva cada día a seguir luchando por mis objetivos.

A mi familia

Por todo su cariño, por creer en mi e impulsarme a seguir creciendo como persona y profesionalmente.

A mis amigos

Por compartir conmigo tanto los buenos como los malos momentos. Especialmente a todos mis compañeros de NANOCOSMOS por sus consejos y gran ayuda brindada para la elaboración de esta Tesis.

RECONOCIMIENTOS

A mis directoras de Tesis

Dra. Norma Flores y Dra. Luz Ma. Rodríguez, muchas gracias por todo el tiempo que me regalaron en la dirección de esta tesis, por sus consejos, su guía, pero sobre todo por haber confiado en mí y brindarme la oportunidad de trabajar bajo su dirección.

CONACYT

Por la beca que me otorgó para la realización de mis estudios de maestría.

RESUMEN

En el presente trabajo, se realizó un estudio teórico químico-cuántico de las propiedades estructurales y electrónicas de dos dendrímeros, para establecer si pueden ser empleadas como materiales semiconductores en la construcción de dispositivos fotovoltaicos. Estas estructuras dendríticas están conformadas por un centro de trifenilamina (TPA, por sus siglas en inglés) unido de derivados pirrólicos y aceno.

Para la realización de este estudio se utilizó la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) y la Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT), así como los programas Gaussian 09W y Gauss View 5.0. Las propiedades analizadas fueron: la geometría molecular, energía HOMO-LUMO gap, momento dipolar, energía de reorganización, poder electrodonador y electroaceptor. Además, se determinó el espectro de absorción (UV), y se realizó un análisis de transiciones electrónicas y mapeo de orbitales HOMO-LUMO en ambos dendrímeros. Todas las propiedades se calcularon utilizando tres diferentes funcionales: M05-2X, PBE0 y B3LYP.

Se encontró que ambas estructuras dendríticas absorben energía solar dentro del rango UV-visible y además son transportadoras de huecos. Sin embargo, el dendrímero de mayor planaridad llamado TPA-antraceno es el que presenta menor energía de reorganización y momento dipolar, lo cual favorece el transporte de carga.

1. INTRODUCCIÓN

Los efectos contaminantes y el agotamiento de los combustibles fósiles, coloca a las energías renovables en un importante foco de interés en la investigación actual, puesto que proceden de fuentes naturales inagotables y son más respetuosas con el medio ambiente.

La energía renovable más abundante es la solar y se puede aprovechar a través de dispositivos fotovoltaicos, tales como las celdas solares fabricadas principalmente de silicio. Estas celdas convierten los fotones de la luz del sol directamente en energía eléctrica y exhiben buenos porcentajes de eficiencia, sin embargo, sus costos de producción suelen ser altos, por lo que recientemente se han diseñado dispositivos cuya base han sido estructuras orgánicas. Estos sistemas prometen disminuir substancialmente los costos de producción en contraste con las tradicionales celdas de silicio [1]. Por esta razón, actualmente, muchas investigaciones se centran en la búsqueda de nuevos compuestos orgánicos con posibles actividades semiconductoras, implementando para ello alteraciones a nivel molecular y orientando esfuerzos no solo hacia la síntesis de estos materiales, sino empleando como herramienta esencial, el desarrollo de estudios teóricos previos que apoyen en el esclarecimiento de ciertas propiedades de interés [2,3].

Los estudios teóricos resultan ser de gran contribución para la investigación y avances en el área de diseño, síntesis y fabricación de materiales para sensores químicos y biosensores, además de dispositivos electrónicos tales como: diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) y celdas solares, entre otros. El desempeño de los dispositivos antes mencionados depende en gran medida de las propiedades de transporte de carga de los materiales orgánicos seleccionados [4], por lo que una correcta comprensión y análisis de la relación entre la estructura molecular y las propiedades de transporte de cargas de un material, es uno de los puntos clave para el diseño de estos dispositivos [5].

1.1 Justificación

Investigaciones recientes han demostrado que estructuras dendríticas de trifenilamina unidas a anillos pirrólicos [6] y aceno [7], presentan propiedades electrónicas interesantes que hace a estos materiales dignos de ser investigados electrónicamente y estructuralmente. Razón por la cual, en el presente trabajo, se analizará la relación existente entre la energía que una molécula requiere para modificar su estructura cuando pasa de su estado neutro a un estado con carga o viceversa, es decir, la energía de reorganización y la habilidad del transporte de cargas con la estructura molecular de dichos materiales, empleando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).

1.2 Hipótesis

Un valor pequeño en la energía de reorganización conduce a un buen transporte de cargas en estructuras dendríticas derivadas de anillos pirrólicos y de aceno, donde este valor pequeño depende de la geometría planar de los enlaces π en dichos sistemas.

1.3 Objetivo general

Realizar un estudio químico-cuántico de la estructura y propiedades electrónicas, en estructuras dendríticas de trifenilamina unidas a anillos pirrólicos y aceno, empleando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), para determinar la energía de reorganización y su relación con el transporte de cargas y estructura molecular.

1.4 Objetivos específicos

- Construir teóricamente estructuras moleculares de dendrímeros de trifenilamina unidos a anillos pirrólicos y aceno para efectuar un estudio químico cuántico sobre éstos, empleando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).

- Determinar propiedades electrónicas de interés tales como: energía de reorganización, momento dipolar, HOMO-LUMO gap, etc., mediante el empleo de diferentes metodologías de cálculo para proporcionar una guía en el diseño y selección de materiales semiconductores orgánicos.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Materiales orgánicos

Los materiales orgánicos son compuestos que basan su estructura en átomos de carbono, los cuales tienen la capacidad de unirse entre sí hasta niveles que resultan imposibles para átomos de cualquier otro elemento. Además de carbono, este tipo de materiales pueden contener otros elementos en menor proporción como: hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, nitrógeno, azufre y fósforo. Actualmente, existen más de 30 millones de compuestos orgánicos y éste número aumenta en medio millón cada año [8].

La estructura sólida de estos materiales está basada en componentes moleculares individuales débilmente ligados entre sí, es decir, los enlaces entre moléculas adyacentes están gobernados por fuerzas de Van der Waals. Por ello presentan mayor flexibilidad y un menor punto de fusión comparado con los materiales inorgánicos [9].

Hasta los años 70's este tipo de materiales, debido a sus características eléctricas pobres, sólo se utilizaban como materiales aislantes y de soporte. Pero en 1977, Shirakawa y colaboradores, descubrieron que cuando una película de poli acetileno es expuesta a vapor de yodo, cloro o bromo, el halógeno se absorbe y la conductividad de la película se incrementa hasta en siete órdenes de magnitud [10]. Gracias a este descubrimiento, en el año 2000 Shirakawa, Heeger y MacDiarmid se hicieron acreedores al premio Nobel de Química por haber descubierto y desarrollado el primer polímero sintético semiconductor.

Hasta la fecha, estos materiales orgánicos semiconductores siguen siendo objeto de muchas investigaciones y desarrollos. Entre los polímeros más investigados desde 1980, se presentan el polipirrol, politiofeno y polianilina (Figura 1).

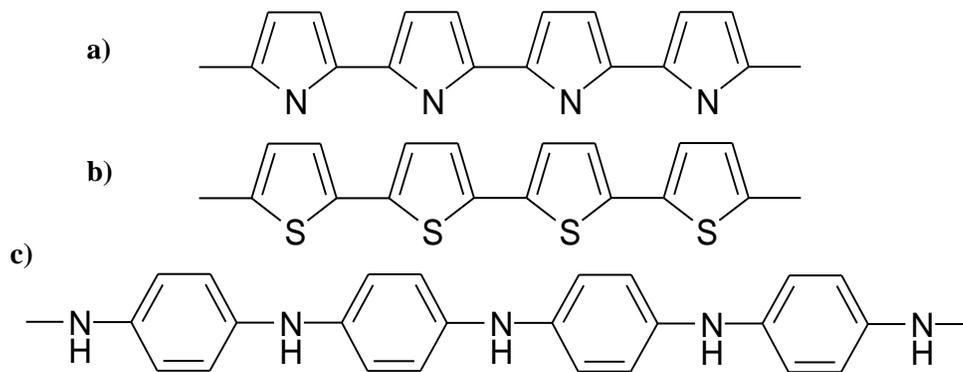


Figura 1. a) Polipirrol, b) Politiofeno y c) Polianilina.

2.1.1 Semiconductores orgánicos

Los semiconductores orgánicos deben sus características semiconductoras a que son estructuras conjugadas, es decir, presentan enlaces alternados sencillos y dobles a lo largo de toda la molécula o en su gran mayoría.

Cabe recordar que los enlaces sencillos corresponden a enlaces covalentes σ y los enlaces dobles están constituidos por un enlace σ y un enlace π , por lo que cada átomo de carbono en un sistema conjugado tiene tres vecinos más cercanos con los que forma tres enlaces σ equivalentes, los cuales se forman por la hibridación trigonal sp^2 de tres orbitales atómicos de valencia del átomo de carbono: $2s$, $2p_x$ y $2p_y$. Para este estado de hibridación, el cuarto orbital atómico puro $2p_z$ se encuentra perpendicular al plano del enlace σ . La superposición lateral de éstos orbitales atómicos puros $2p_z$ fuera del plano es la que da lugar a los enlaces π [11].

Los niveles de energía de los enlaces σ y π se dividen en orbitales de enlace ocupados con menor energía (σ y π), y en orbitales anti-enlace desocupados de mayor energía (σ^* y π^*) [12]. En la Figura 2, se muestra un esquema de energía de una molécula que presenta enlaces dobles, donde

n representa el número de electrones que participan en los enlaces π y m el número de electrones que participan en los enlaces σ [13].

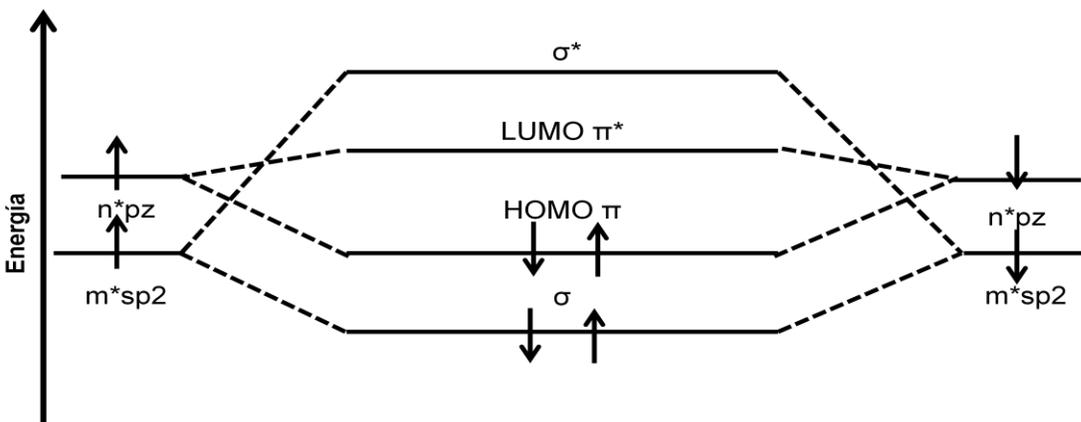


Figura 2. Diagrama de energía de un enlace molecular. Orbitales de enlace ocupados de menor energía (σ y π) y orbitales antienlace desocupados de mayor energía (σ^* y π^*).

Puesto que el traslape de los orbitales π es más débil que el traslape de los orbitales σ , la banda de gap entre los orbitales moleculares de enlace y de antienlace, es más grande para la diferencia de los orbitales $\sigma - \sigma^*$ que para los orbitales $\pi - \pi^*$. Por lo tanto, se puede limitar el estudio de la banda de gap a los orbitales moleculares $\pi - \pi^*$, que son respectivamente el HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía) y LUMO (orbital molecular vacío de menor energía) [14]. Para los semiconductores orgánicos, los orbitales moleculares HOMO y LUMO, son los análogos a la banda de valencia y de conducción en un semiconductor inorgánico convencional, respectivamente.

La propiedad esencial que viene a partir de la conjugación, es que los electrones π son mucho más móviles que los electrones σ , puesto que pueden saltar de un sitio a otro entre los átomos de carbono con una barrera de energía potencial baja con respecto al potencial de ionización, por lo

tanto, los electrones π son los más relevantes para las características optoelectrónicas de los materiales orgánicos y los enlaces σ contribuyen solamente a la estabilidad de la estructura molecular [11].

2.1.1.1 Ventajas de semiconductores orgánicos

A pesar de que hasta el momento no se ha logrado que los semiconductores orgánicos superen la conductividad eléctrica de los semiconductores inorgánicos tradicionales, éstos tienen ciertas ventajas que los hacen candidatos potenciales para sustituir a los semiconductores inorgánicos en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. En la Tabla 1, se muestran las principales ventajas que tienen los semiconductores orgánicos, y por las cuales el estudio de estos materiales sigue siendo de gran interés en la comunidad científica.

Tabla 1. Ventajas de los semiconductores orgánicos.

PROPIEDAD	SEMICONDUCTOR	SEMICONDUCTOR
	ORGÁNICO	INORGÁNICO
Disponibilidad	Infinita	Limitada
Diversidad	Infinita	Limitada
Procesabilidad	Buena	Mala
Limites nanométricos	No existen	Existen
Estructura	Molecular	Atómica

Una ventaja muy importante que tienen los semiconductores orgánicos es que están constituidos principalmente por carbono, con pocos elementos adicionales, por lo cual su disponibilidad en la Tierra es casi infinita, ya que pueden fabricarse a partir de petróleo, gas, carbón o biomasa. En

cambio los metales y semiconductores tradicionales, excepto el silicio, son materiales escasos y cuya disponibilidad es finita.

Además, el número de compuestos orgánicos diferentes que se pueden sintetizar es técnicamente infinito. Contrariamente al número de materiales diferentes que pueden producirse a partir de semiconductores inorgánicos que está determinado por la suma de los materiales puros y sus aleaciones [15].

Otro motivo muy grande por el cual se busca emplear los materiales orgánicos en la elaboración de dispositivos optoelectrónicos, es su bajo costo de fabricación debido a su fácil procesamiento, comparado con la producción de dispositivos elaborados a base de semiconductores tradicionales.

Además, dada la flexibilidad mecánica de los enlaces moleculares en compuestos orgánicos, es posible fabricar estructuras ordenadas en forma de película delgada sobre sustratos flexibles [16]. Esto permite construir dispositivos flexibles, transparentes y de un tamaño mucho menor que los dispositivos elaborados en base a semiconductores inorgánicos.

2.1.1.2 Aplicaciones de semiconductores orgánicos

Como se mencionó anteriormente, los semiconductores orgánicos presentan propiedades únicas para aplicaciones novedosas en dispositivos optoelectrónicos. Entre estas aplicaciones se encuentran [16]:

- Los diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs, Organic Light Emitting Diodes) con los que se pueden fabricar dispositivos como pantallas planas de amplio uso en dispositivos como teléfonos celulares, paneles de radio, televisores y computadores personales.

- Transistores de efecto de campo basados en materiales orgánicos (OFET - Organic Field Effect Transistor).
- Celdas solares orgánicas (OSC, Organic solar cells).
- Memorias basadas en materiales orgánicos (organic memories).
- Papel electrónico (e-papel)

En el siguiente punto se tratará un poco más a fondo las Celdas solares orgánicas, puesto que se busca que los materiales estudiados en esta tesis puedan ser empleados como semiconductores orgánicos en la elaboración de este tipo de dispositivos.

2.2 Celdas solares orgánicas

Las celdas solares orgánicas son sistemas fotovoltaicos que permiten transformar la energía luminosa (fotones) en energía eléctrica (electrones) mediante el efecto fotovoltaico. Este tipo de celdas solares están construidas a base de semiconductores orgánicos, los cuales pueden ser procesados a base de una solución e imprimirse sobre sustratos plásticos, por lo que prometen ser flexibles, ligeras y baratas.

La eficiencia total de conversión de energía solar a corriente eléctrica de este tipo de celdas solares, es relativamente baja en comparación con el 20% de eficiencia de conversión que alcanzan las celdas solares elaboradas a base de silicio [17,18]. Sin embargo, en las últimas 3 décadas, esta eficiencia se ha podido mejorar impresionantemente mediante la ingeniería molecular sistemática y el desarrollo de la arquitectura de dispositivos que se ajusten óptimamente a las propiedades de estos nuevos materiales fotovoltaicos [19]. La primera celda solar orgánica fue descrita por Tang en 1986 y presentó una eficiencia de conversión del 1% [20]. En el 2006 se alcanzó una eficiencia del 5,5% [21], en 2009 del 6,1% [22] y actualmente se

han reportado eficiencias superiores al 9% [23, 24, 25, 26]. Sin embargo, es importante señalar, que en la literatura, la mayoría de las investigaciones reportan eficiencias típicas entre 3 y 5% [18, 27].

A pesar de que la eficiencia de conversión aún sigue siendo baja, respecto a la alcanzada por la tecnología de silicio, el bajo costo de producción de este tipo de celdas es lo que incita a la comunidad científica a seguir en la búsqueda de nuevos materiales orgánicos que tengan mejores propiedades semiconductoras y ayuden a incrementar dicha eficiencia.

2.2.1 Funcionamiento

En las celdas solares orgánicas, la absorción de fotones lleva a la formación de un par electrón-hueco eléctricamente neutro y localizado espacialmente. En cambio, en las celdas solares inorgánicas se generan portadores de carga libres. Gracias a esto las celdas solares orgánicas son también referidas como celdas solares excitónicas [28].

La celda solar orgánica más simple consiste en una capa activa que corresponde a un semiconductor orgánico que se encuentra entre dos electrodos metálicos, un ánodo y un cátodo. El ánodo, comúnmente es un óxido conductor transparente (TCO, por sus siglas en inglés), y el sustrato, por lo general es de vidrio y actúa como soporte y protección del dispositivo. Ambos, deben ser transparentes para permitir la entrada de la luz hasta la capa activa [29].

En este tipo de celdas, el proceso de conversión de la energía solar a energía eléctrica involucra seis pasos: absorción de fotones, formación de excitón, migración del excitón, disociación del excitón, movilidad del portador de carga y colección de la carga en los electrodos (Figura 3)[30]. A continuación se explicará más a detalle cada uno de estos procesos.

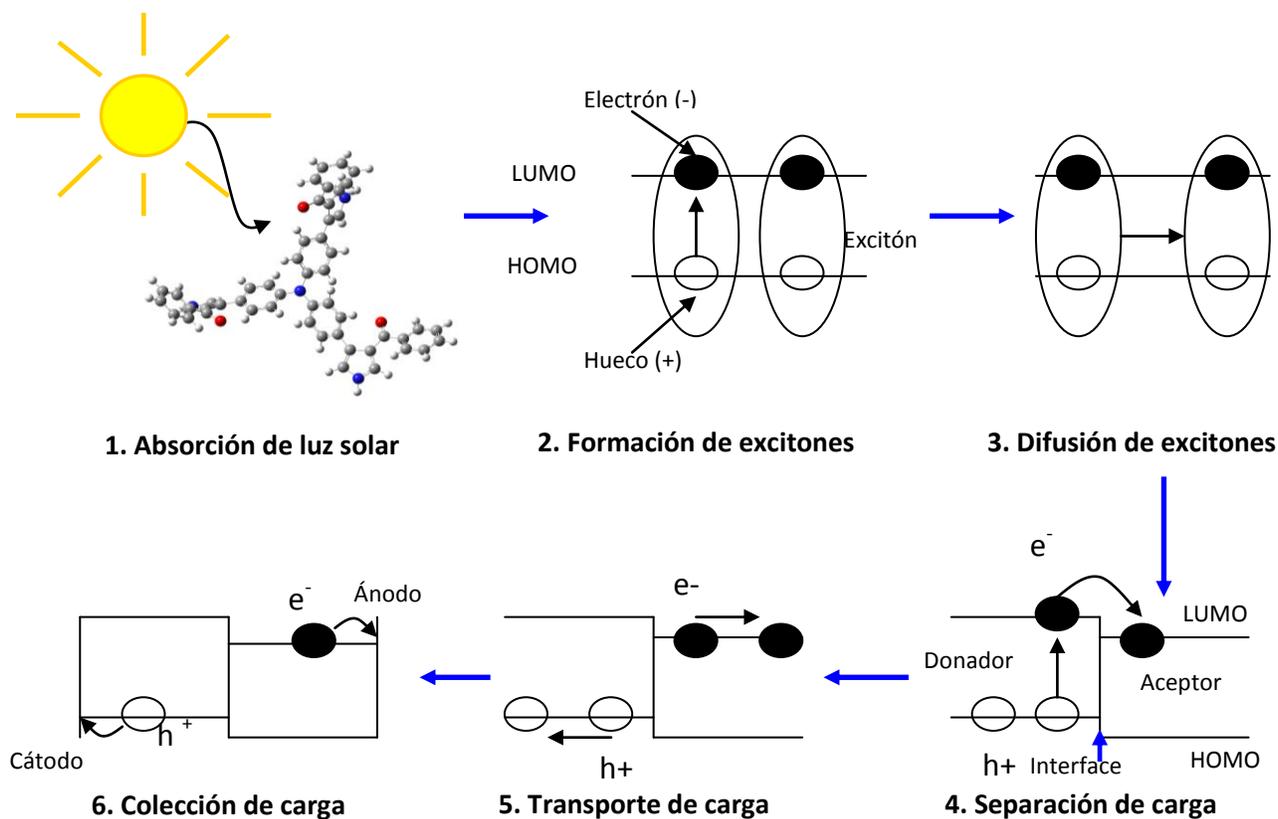


Figura 3. El proceso fotovoltaico.

2.2.1.1 Absorción de fotones

Una celda solar absorbe, principalmente, la energía de la región del espectro electromagnético que corresponde a la luz visible, es decir, de 400nm a 700nm (del violeta al rojo) aproximadamente, y una buena parte de la región infrarroja (longitudes de onda superiores a los 700 nm).

En este primer paso, un requerimiento básico es que el gap de energía de excitación óptica (gap óptico) debe ser igual o cercano a la energía del fotón incidente. En la mayoría de los materiales orgánicos amorfos, este gap es la diferencia de energía entre el orbital molecular ocupado de

mayor energía y el orbital molecular vacío de menor energía (HOMO y LUMO respectivamente, por sus siglas en inglés), ambos también llamados orbitales frontera [31].

En la mayoría de los dispositivos orgánicos sólo una pequeña fracción de la luz incidente es absorbida debido a que el gap de energía entre HOMO y LUMO es demasiado alto. Se requiere que el gap de energía sea de 1.1 eV (1100 nm) para conseguir una absorción del 77% de la radiación solar en la tierra, mientras que la mayoría de los semiconductores orgánicos presentan un gap de energía superior a 2.0 eV (600 nm), lo cual limita la absorción a aproximadamente el 30% [11].

2.2.1.2 Formación de excitones

Una vez que el material absorbe la luz, los electrones (e-) pasan a un nivel de energía superior, dejando su posición energética inicial vacía y generándose un hueco (h+). Puesto que los electrones tienen carga negativa, los huecos quedan cargados positivamente, lo que provoca que queden fuertemente enlazados dando lugar a un par electrón-hueco denominado excitón [29].

2.2.1.3 Migración de excitones

El excitón es una especie móvil, eléctricamente neutra y relativamente insensible a campos eléctricos [29]. Idealmente, todos los excitones fotoexcitados deben llegar a un sitio de disociación, pero algunas veces este sitio se encuentra en el otro extremo del semiconductor, ocasionando que algunos excitones que no alcanzan a difundirse hasta el sitio se disocien antes, llevándose a cabo la recombinación del electrón y el hueco que lo forman, reemitiendo luz (fotones). Por esta razón, la longitud de difusión de un excitón debe ser al menos igual al espesor de la capa del semiconductor, de lo contrario los excitones se recombinan y los fotones se

desperdician. Los rangos de difusión del excitón en polímeros y pigmentos suelen ser alrededor de 10nm [11].

Una forma de minimizar la pérdida de excitones, sería hacer un material libre de defectos con una fase donador aceptor definida nanoestructuralmente, de tal manera que, un excitón generado en cualquier sitio del material puede alcanzar la interfaz donador/aceptor en su camino de difusión dentro de la longitud de difusión de excitones [32].

2.2.1.4 Disociación de excitones

Una vez que un excitón se difunde a una interfaz donador/aceptor, o que un excitón es foto generado cerca de la interfaz, se lleva a cabo la separación de carga, es decir, el excitón se disocia en un par de iones radicales, con un electrón libre en el aceptor (LUMO) y un hueco libre en el donador (HOMO) [31].

2.2.1.5 Transporte de carga

Una vez que se generan los portadores de carga libres, los huecos se difunden hacia el electrodo positivo de función de trabajo grande y los electrones hacia el electrodo negativo de función de trabajo negativo. La fuerza motriz para la difusión de los portadores de carga puede ser el campo creado por la diferencia de función de trabajo entre los electrodos, así como también, la fuerza motriz de potencial químico [31].

El transporte de cargas es afectado por la recombinación durante el viaje de los portadores hacia electrodos, especialmente si el mismo material sirve como medio de transporte de electrones y huecos. También la interacción con átomos u otras cargas puede disminuir la velocidad de desplazamiento y así limitar la corriente [11].

2.2.1.6 Colección de carga

Con la finalidad de introducir un material que tenga una función de trabajo relativamente baja, como Al o Ca, los portadores de carga frecuentemente tienen que superar la barrera de potencial que genera una fina capa de óxido, además el metal forma un contacto de bloqueo con el semiconductor lo que impide que los portadores puedan llegar inmediatamente al metal. Por esta razón, se cree que la pérdida de colección de portadores en los electrodos es también un factor crítico en la baja eficiencia de las celdas solares orgánicas [11].

2.3 Química computacional

La química computacional, también llamada comúnmente modelado molecular, consiste en un conjunto de técnicas que se utilizan para simular de manera numérica estructuras químicas y reacciones, basada parcial o totalmente en las leyes fundamentales de la física [33]. La química computacional tiene aplicaciones en múltiples ramas de la ciencia: química orgánica e inorgánica, espectroscopia, bioquímica, física, ciencia de materiales, cinética química, biología, medicina, farmacia y catálisis, así como ingeniería ambiental [34]. Entre las principales cuestiones que se investigan computacionalmente están la geometría molecular, reactividad química, la interacción de un sustrato con una enzima, las propiedades físicas de sustancias y espectros UV, IR y NMR [35].

La química computacional no debe considerarse como un rival de las técnicas experimentales tradicionales, sino como una herramienta complementaria que permite obtener resultados que son imposibles de obtener experimentalmente [36]. Por ejemplo, mediante la química computacional es posible analizar compuestos muy reactivos que resulta imposible aislarlos y estudiarlos experimentalmente en un laboratorio. Además, es posible realizar estudios que

experimentalmente resultan muy caros desde el punto de vista económico o que demandan mucho tiempo.

Los métodos de la química computacional se clasifican en dos categorías según el principio físico en que se basan: la mecánica molecular o bien métodos de estructura electrónica [33].

La mecánica molecular (MM) utiliza las leyes de la física clásica para predecir estructuras y propiedades moleculares, basándose en un modelo mecano clásico simple, donde una molécula es tratada como un conjunto de bolas (átomos) que se mantienen unidas por resortes (enlaces).

Los métodos de estructura electrónica se basan en las leyes de la mecánica cuántica, la cual establece que la energía y otras propiedades de una molécula se determinan resolviendo la ecuación de Schrödinger [33,37,38]:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Donde \hat{H} es el operador hamiltoniano, definido como la suma de los operadores de energía cinética y de energía potencial. Ψ es la función de onda y E la energía del sistema. Para sistemas con varias partículas, asumiendo que los electrones y los núcleos son partículas puntuales con masa y carga, el hamiltoniano molecular se puede escribir de la siguiente forma [36]:

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2}_{\text{E. cinética de los núcleos}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{\text{E. cinética de los electrones}} + \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}}_{\text{E. potencial de los núcleos}} - \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}}_{\text{E. potencial núcleo-electrón}} + \underbrace{\sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{\text{E. potencial de los electrones}} \quad (2)$$

donde α y β se refieren a los núcleos, mientras que i y j a los electrones. El primer término en el hamiltoniano es el operador de la energía cinética de los núcleos; el segundo es el operador de la energía cinética de los electrones; el tercero se refiere a la energía potencial debida a la repulsión entre los núcleos, donde $r_{\alpha\beta}$ es la distancia entre los núcleos α y β con número atómico Z_{α} . El

cuarto término se debe a la energía potencial de atracción entre los electrones y los núcleos, donde $r_{i\alpha}$ es la distancia entre el electrón i y el núcleo α . Y el último término es la energía potencial debida a la repulsión entre los electrones con r_{ij} como la distancia entre los electrones i y j [36].

La ecuación de Schrödinger se puede resolver para un átomo de hidrógeno, sin embargo, no es posible resolverla para cualquier otra molécula. Para esto es necesario utilizar algunas aproximaciones, como la aproximación de Born-Oppenheimer.

2.3.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación que hicieron M. Born y J. R. Oppenheimer se basa en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones. Por lo tanto, los núcleos se desplazan a una velocidad relativamente más lenta y pueden considerarse fijos en una ubicación arbitraria en relación a los electrones [34, 36, 40]. De esta manera se puede omitir el término de energía cinética de los núcleos que se encuentra incluido en el operador Hamiltoniano (Ec. 2).

Lo anterior ocasiona que para calcular la energía de una molécula sea necesario resolver primero la ecuación de Schrödinger electrónica y, enseguida, añadir la repulsión internuclear (V_{NN}) para obtener la energía interna total. Obteniéndose la ecuación de valores propios siguiente:

$$(H_{el} + V_{NN})\Psi_{el} = U\Psi_{el} \quad (3)$$

donde el hamiltoniano puramente electrónico H_{el} y la repulsión entre los núcleos V_{NN} tienen la siguiente forma:

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{y} \quad V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (4)$$

2.3.2 Métodos de estructura electrónica

Los distintos métodos de estructura electrónica se caracterizan por sus distintos niveles de aproximación a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger y se pueden clasificar básicamente en:

1) Métodos *ab-initio*. Se basan solamente en primeros principios. Esto significa que los métodos *ab-initio*, no utilizan parámetros experimentales en el cálculo, están basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y valores de las constantes físicas fundamentales como la velocidad de la luz, masas y cargas de electrones y núcleos, y la constante de Planck.

2) Métodos *semiempíricos*. Utilizan parámetros derivados de resultados experimentales para simplificar los cálculos. El más antiguo de los métodos semiempíricos es el propuesto por Hückel. Actualmente, los métodos semiempíricos más difundidos son los conocidos con las siglas MNDO, MINDO, AM1, PM3, etc.

3) Métodos *DFT (Teoría de Funcionales de la Densidad)*. Se basan en que la energía de una molécula puede determinarse a partir de la densidad electrónica en lugar de usar la función de onda.

Para la realización de esta tesis se utilizó la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), basada en los teoremas de Hohenberg y Kohn [39], la cual representa una forma alternativa a los métodos *ab initio* convencionales al introducir los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger (Ec.1). De acuerdo con la DFT, la energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico puede expresarse a partir de la densidad electrónica, y de hecho el uso de la densidad electrónica en lugar de la función de onda para el cálculo de la energía, constituye la base fundamental de DFT. Por desgracia, la fórmula matemática exacta que relaciona la energía con la densidad electrónica no es conocida, y es necesario recurrir a

expresiones aproximadas. Estas expresiones acostumbran proporcionar resultados sorprendentemente buenos [40]

Como se mencionó anteriormente, la Teoría de Funcionales de la Densidad se basa en los teoremas de Hohenberg y Kohn [41], quienes probaron que la energía electrónica del estado basal se puede determinar completamente por la densidad electrónica (ρ). En otras palabras, existe una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica de un sistema y la energía.

La prueba “intuitiva” de por qué la densidad define totalmente el sistema se debe a E. B. Wilson [42] quién discutió lo siguiente:

- La integral de la densidad define el número de electrones.
- Las cúspides en la densidad definen la posición del núcleo.
- Las alturas de las cúspides definen las cargas nucleares correspondientes.

2.3.2.1 Funcionales DFT

La dificultad fundamental de DFT, radica en encontrar las expresiones adecuadas para el término de intercambio y correlación $Exc [\rho]$ incluido en el funcional de Hohenberg y Kohn. Los funcionales normalmente usados en DFT para la determinación de este término son integrales de alguna función de la densidad y posiblemente del gradiente de densidad.

$$E_x [P] = \int f \{ \rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r) \} dr \quad (5)$$

Donde los métodos difieren en cual función f es usada para la energía de intercambio (E_x) y en cual f (si es que existe) es usada para la energía de correlación (E_C). En la actualidad existen aproximaciones para encontrar las formas exactas del término de $E_{XC} [\rho]$, la cuales se muestran a continuación [43].

◆ *Funcionales Híbridos*

Definen el funcional de intercambio como una combinación lineal de los términos de intercambio de Hartree Fock y funcional de correlación local y gradiente-correctado [44].

Los funcionales híbridos utilizados en la presente tesis son:

- M05-2X
- PBE0
- B3LYP

2.3.2.2 Teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT)

La TD-DFT extiende las ideas fundamentales de la Teoría de Funcionales de la Densidad para el estado fundamental (DFT) a fenómenos dependientes del tiempo, y permite el estudio de excitaciones electrónicas. Tal y como sucede en el caso de la DFT para el estado fundamental, la TD-DFT se puede considerar como una formulación alternativa de la mecánica cuántica dependiente del tiempo, donde la variable básica ya no es la función de onda que cumple la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos, sino la densidad de un cuerpo del sistema, es decir, $\rho(\mathbf{r},t)$. La ventaja de esta formulación radica en el hecho de que mientras las funciones de onda son funciones en un espacio de $3N$ variables, donde N es el número de electrones del sistema, la densidad $\rho(\mathbf{r},t)$ depende únicamente del vector tridimensional \mathbf{r} [45].

2.3.3 Conjuntos de base

Un conjunto de base es una descripción matemática de los orbitales de un sistema, que se utiliza para el cálculo o modelado teórico aproximado [46]. Hay dos tipos de funciones de base de uso general en cálculos de la estructura electrónica: Orbitales Tipo Slater (STO) y Tipo Gaussianas (GTO) [47].

Un orbital gaussiano (GTO) difiere de un orbital tipo Slater (STO) en la forma de la función exponencial (Figura 4) [46], por lo que se aleja más de la forma de un orbital atómico, sin embargo, las funciones tipo Slater son funciones muy poco manejables ya que las integrales correspondientes tienen formas funcionales más complejas, en cambio la solución de las integrales de los orbitales gaussianos es mucho más sencilla [48]. Una desventaja de las funciones gaussianas es que se precisa un mayor número de estas funciones que de las STO para alcanzar una calidad similar en el cálculo.

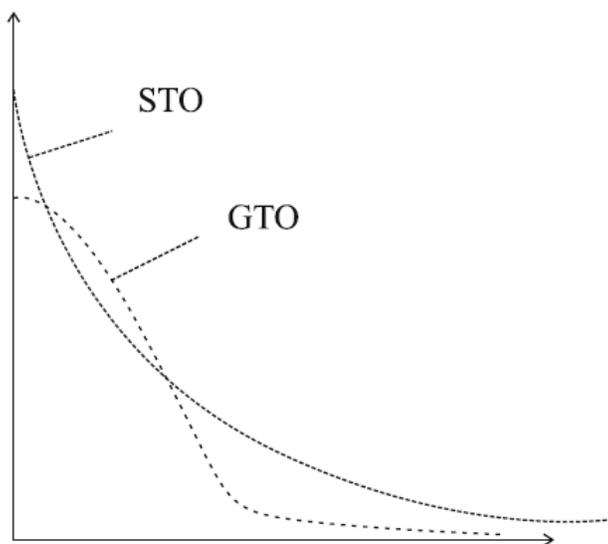


Figura 4. Comparación entre los orbitales Gaussianos y los Slater.

2.3.3.1 Conjuntos de base tipo Pople

En 1969 Pople empezó a publicar sus conjuntos de funciones de base STO-NG, de las cuales la más popular es la STO-3G. Son bases mínimas en las que se intenta simular la correspondiente base STO empleando para ello N funciones GTO por cada STO.

Algunos ejemplos de conjuntos de base de este tipo son: 3-21G, 6-31G y 6-311G [47, 49].

El conjunto de base 6-31G, es una base de valencia de una división, donde los orbitales del núcleo son una contracción de seis PGTOs (GTOs primitivas), la capa interna de los orbitales de valencia es una contracción de 3PGTOs y la capa externa de valencia está representada por un PGTO [47].

2.3.3.2 Bases extendidas

Para mejorar los resultados obtenidos con bases mínimas, es necesario ampliar el número de funciones y utilizar lo que se conoce como bases extendidas, existen dos criterios fundamentales para extender una base [43]:

- El primero consiste en aumentar el número de funciones que se usan para representar cada orbital atómico que pertenezca a las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo.
- Otro criterio para aumentar la base, consiste en introducir funciones que representan orbitales que no se encuentran ocupados en el estado fundamental del átomo correspondiente. Estas se conocen como **funciones de polarización**. Estas son funciones base tipo p o d que describen la distorsión (polarización) de los orbitales s o p, como consecuencia de la formación de enlaces en las moléculas.

2.4 Propiedades Moleculares

A continuación se describen las propiedades moleculares estudiadas en este trabajo:

- Geometría molecular
- Cálculo de frecuencias
- Gap de energía
- Momento dipolar

- Espectro ultravioleta
- Energía de reorganización
- Poder electrodonador y electroaceptor.

2.4.1 Optimización de geometría molecular

La forma en que varía la energía con pequeños cambios en la estructura molecular está dada por la superficie de energía potencial, por tanto la superficie de energía potencial es 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, entonces, lo que se busca es el punto donde el gradiente de energía es cero [50].

2.4.2 Cálculo de frecuencias

Los cálculos de frecuencia sirven para diferentes propósitos, por ejemplo, para predecir los espectros IR y Raman de moléculas (frecuencias e intensidades) o calcular constantes de fuerza para una optimización de geometría. En la presente tesis, el cálculo de frecuencias se utilizó para identificar la naturaleza de los puntos estacionarios encontrados por una optimización de geometría. Es decir, se utilizó para determinar si la estructura final, obtenida por la optimización de geometría, corresponde a un mínimo en la superficie de energía potencial, o si representa un punto de silla, el cual es un mínimo con respecto algunas direcciones y un máximo en una o más direcciones en la superficie de energía potencial.

Para determinar si la estructura se trata realmente de un mínimo, es necesario revisar en el archivo de salida del cálculo de frecuencias, el número de frecuencias imaginarias. Una frecuencia imaginaria se muestra como un número negativo en el archivo de salida del cálculo.

Si el número de frecuencias imaginarias presentes en el archivo de salida es cero, significa que la estructura encontrada corresponde a un mínimo de energía. En cambio, si el número de frecuencias imaginarias es mayor o igual a uno, la estructura es un punto de silla y no un mínimo [33].

2.4.3 Gap de energía

El gap de energía, conocido también como HOMO-LUMO gap, se refiere a la diferencia de energía que existe entre la banda de valencia (HOMO) y la banda de conducción (LUMO). Las propiedades de semiconducción dependen en gran medida de la anchura del gap, debido a que los únicos portadores útiles para conducir son los electrones que tiene suficiente energía térmica para poder saltar la banda de gap y caer en orbitales desocupados que actúan como capa de conducción.

2.4.4 Momento dipolar

El momento dipolar es un indicador de la deslocalización de la densidad electrónica, puesto que un valor pequeño, de momento dipolar, indica una gran deslocalización [51], la cual es una de las principales características de los materiales semiconductores [52].

Además, un aumento en el momento dipolar provoca una disminución en la movilidad de los portadores de carga [53], lo cual reafirma que para materiales semiconductores es necesario tener un momento dipolar pequeño. Lo anterior muestra la importancia de determinar el momento dipolar en el presente trabajo.

2.4.5 Espectro de absorción

La absorción de fotones por moléculas orgánicas con gaps HOMO-LUMO adecuados, da lugar a la creación de pares electrón-hueco, cuya energía puede ser convertida en electricidad si se

encauzan los electrones y los huecos a los diferentes electrodos de una celda solar, debido a esto, es importante determinar tanto el espectro de absorción como la energía de absorción vertical (ΩA) en cada uno de los sistemas propuestos.

2.4.6 Energía de reorganización

El proceso de transporte de carga, en semiconductores orgánicos, puede ser descrito por la Teoría de Marcus. Según esta teoría, la velocidad del proceso de intercambio de electrones se expresa como:

$$k_{et} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} t^2 \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right) \quad (6)$$

la cual se rige por dos parámetros; uno es la integral de transferencia intermolecular (t), el otro es la energía de reorganización (λ) [54]. λ se define como el costo de energía debido a las modificaciones de la geometría de una molécula cuando pasa de su estado neutro a un estado con carga, y viceversa.

$$k(T) = A * \exp\left(-\frac{Ea}{k_B T}\right) \quad (7)$$

Nótese que la ecuación 6 es similar a la ecuación de Arrhenius (Ec. 7), en la cual λ está asociada con la energía de activación (Ea) del proceso de transferencia de electrones. Por lo tanto, t debe ser maximizada y λ debe ser minimizada, para que la velocidad de transferencia de carga sea máxima [54].

2.4.7 Poder electrodonador y electroaceptor

El poder electrodonador se puede definir como la tendencia que tiene una molécula a donar carga y se determina utilizando la siguiente ecuación.

$$\omega^- \approx \frac{(3I+A)^2}{16(I-A)} \quad (8)$$

En cambio el poder electroceptor, corresponde a la tendencia de una molécula a aceptar carga y esta dado por:

$$\omega^+ \approx \frac{(I+3A)^2}{16(I-A)} \quad (9)$$

Donde en ambas ecuaciones (8 y 9), I corresponde al potencial de ionización y A es la afinidad electrónica, los cuáles se determinan mediante las siguientes ecuaciones:

$$A = E_N - E_- \quad (10)$$

$$I = E_+ - E_N \quad (11)$$

Donde E corresponde a la energía y los subíndices N, + y - denotan los estados electrónicos neutro, catiónico y aniónico respectivamente.

3. DISEÑO EXPERIMENTAL

3.1 Equipo y programas utilizados

Equipo de cómputo.

- ❖ Dell Precision 380. Procesador Intel Pentium 4, 3.8 GHz, 2 Gb en RAM.
- ❖ Cluster de Computadoras sistema de archivos Turquel de 96 núcleos distribuidos en 4 nodos dobles de 12 procesadores cada uno Xeon exa Core bajo entorno LINUX (PROMETEO).

Programas computacionales.

- ❖ Gaussian 09W [55] Versión 7.0 para Windows, LINUX y UNIX.
- ❖ Gauss View 5.0 [56], para Windows, LINUX y UNIX.

3.2 Metodología computacional

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) a través de los funcionales M05-2X [57], PBE0 [58] y B3LYP [59] y el conjunto de base 6-31G**, fue empleada para los cálculos de optimización geométrica, frecuencias y energías, de ambas estructuras dendríticas propuestas (Figuras 7 y 8).

El proceso de reorganización total (λ_{total}^{\pm}) se separó en dos contribuciones: una relajación geométrica siguiendo la ionización vertical de una molécula neutra y una relajación geométrica siguiendo la neutralización vertical de una molécula cargada, como se muestra en la Figura 5.

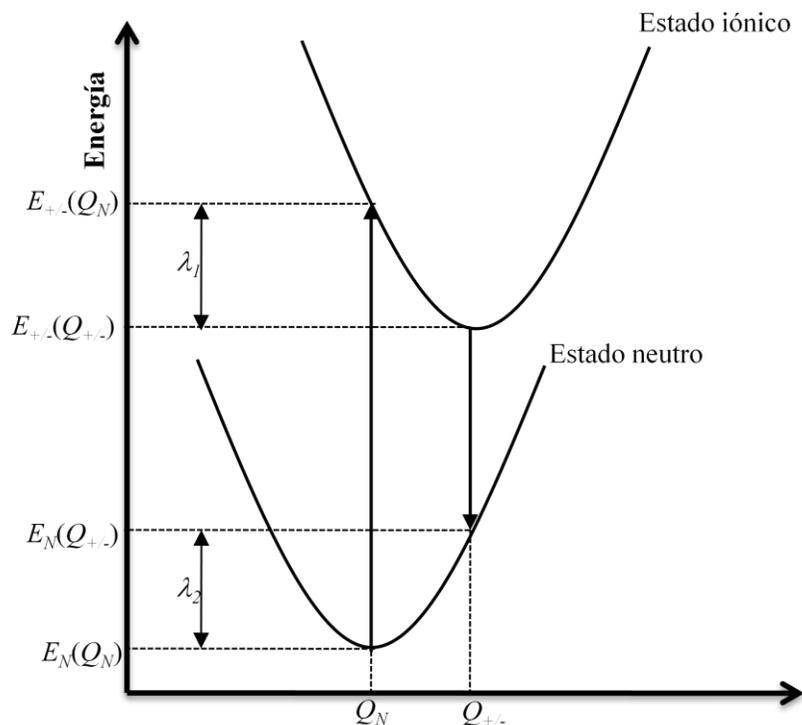


Figura 5. Energías de reorganización del proceso de intercambio de carga.

De acuerdo a esto, las energías de reorganización se calcularon aplicando las siguientes ecuaciones:

$$\lambda_{tot}^{\pm} = \lambda_1^{\pm} + \lambda_2^{\pm}$$

$$\lambda_1^{\pm} = E_{\pm}(Q_N) - E_{\pm}(Q_{\pm})$$

$$\lambda_2^{\pm} = E_N(Q_{\pm}) - E_N(Q_N)$$

donde los subíndices N, + y - denotan los estados electrónicos neutro, catiónico y aniónico respectivamente. Por lo tanto, para determinar la energía de reorganización de cada molécula, se realizaron cálculos de energía neutra, energía de catión y energía de anión, tanto vertical como adiabática (con previa optimización de la molécula en su forma iónica). Además, dichos cálculos

se utilizaron para determinar el poder electrodonador y electroaceptor de cada estructura dendrítica analizada, aplicando las ecuaciones mostradas en la sección 2.4.7.

Las propiedades electrónicas de estado excitado tales como: espectro de absorción, longitud de onda de absorción máxima (λ_{max}) y las energías de absorción vertical (ΩA), se calcularon mediante la Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT) con el mismo conjunto de base y los mismos funcionales utilizados con DFT.

En la Figura 6 se muestra un diagrama con la serie de cálculos desarrollados en la presente tesis con cada estructura dendrítica. Todos los cálculos se realizaron con Gaussian 09W [55].



Figura 6. Ruta de investigación utilizada con cada dendrímero.

3.3 Sistemas moleculares estudiados

En la Figura 7 se presenta la primera estructura analizada, la cual consiste en un dendrímero conformado por un centro de trifenilamina (TPA por sus siglas en inglés) unido a derivados de anillos pirrólicos en cada uno de sus extremos. La segunda estructura analizada se muestra en la Figura 8, y corresponde a un dendrímero con un centro de TPA unido a una molécula de antraceno en cada uno de sus extremos.

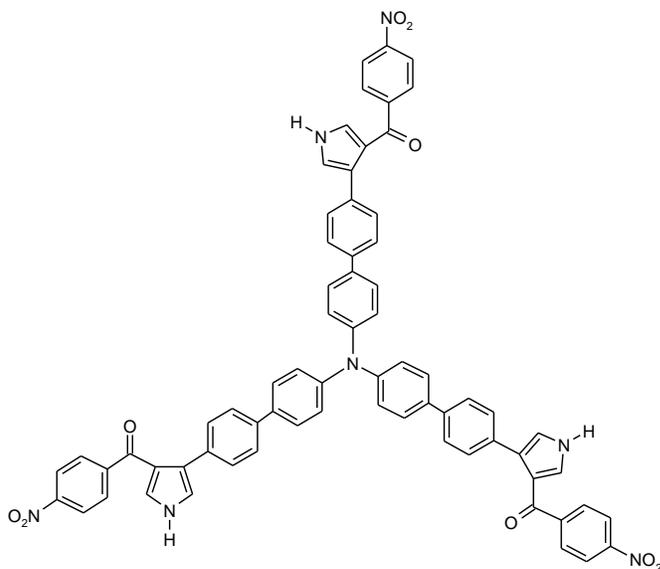


Figura 7. Estructura del dendrímero TPA-derivado pirrólico.

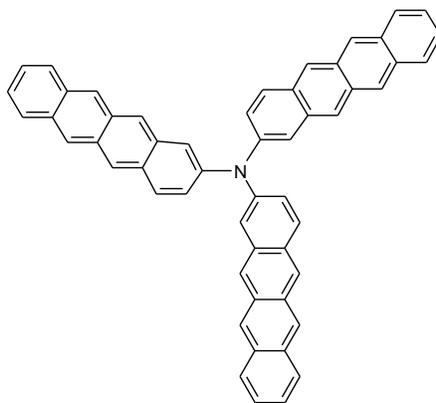


Figura 8. Estructura del dendrímero TPA-antraceno.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran las propiedades estructurales y electrónicas de dos estructuras dendríticas (ver Figuras 7 y 8), empleando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).

Ambas estructuras propuestas son novedosas y se construyeron insertando en el centro un arreglo molecular correspondiente a una trifenilamina (TPA, por sus siglas en inglés), debido a que los derivados de TPA han sido ampliamente utilizados como materiales transportadores de huecos a causa de la alta movilidad de los mismos [60, 61, 62]. Además, los derivados de TPA pueden ser vistos como sistemas 3D gracias a su no planaridad. Esto reduce la necesidad de controlar la orientación molecular, el cual es un factor determinante en la construcción de celdas solares orgánicas, puesto que puede influir de forma considerable en la absorción de la luz incidente [63].

4.1 Cálculos de validación de los modelos teóricos con parámetros estructurales

Como se mencionó anteriormente, las estructuras de TPA unidas a derivados pirrólicos y de aceno estudiadas en la presente tesis, son estructuras novedosas que aún no han sido sintetizadas. Por esta razón, aún no se cuenta con datos experimentales de sus propiedades estructurales, mismos que permitan realizar una validación de los modelos teóricos utilizados en el programa Gaussian 09W. Sin embargo, fue posible llevar a cabo una validación de los distintos modelos teóricos que se utilizaron mediante un análisis de los enlaces y ángulos de TPA (ver Figura 9). Dicho análisis se llevó a cabo comparando los resultados teóricos obtenidos con sus respectivos valores experimentales. Los resultados teóricos se obtuvieron del cálculo de optimización de geometría de la TPA empleando los funcionales B3LYP, M05-2X y PBE0, con el conjunto de base 6-31G**.

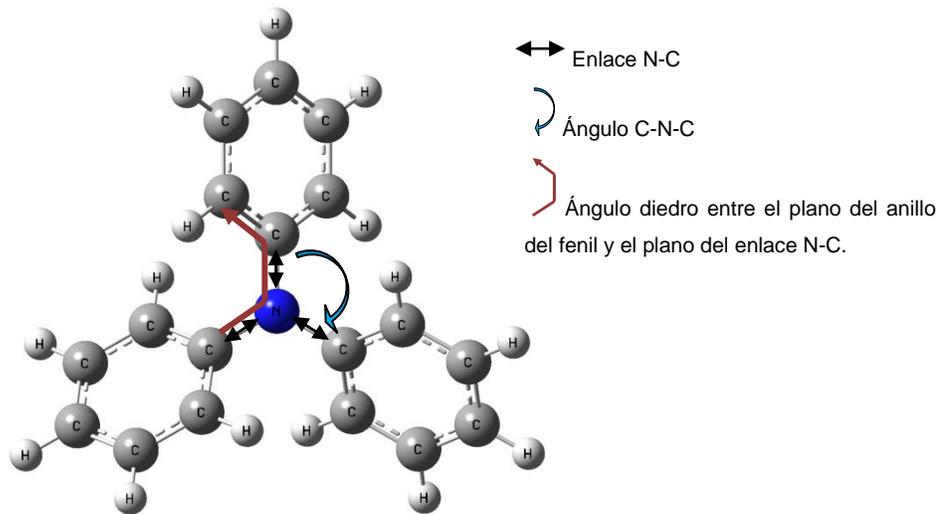


Figura 9. Molécula de TPA analizada para validar los modelos teóricos empleados.

En las Tablas 2 y 3 se muestran los valores del enlace C-N y de los ángulos de la TPA obtenidos con los diferentes modelos teóricos y sus respectivos valores experimentales [64].

Tabla 2. Valores teóricos y experimentales de la distancia de enlace N-C de TPA.

	M05-2X	PBE0	B3LYP	Experimental
	6-31G**			
Enlace N-C (Å)	1.4141	1.4125	1.4216	1.419
experimental-teórico	0.0049	0.0065	0.0026	

Tabla 3. Valores teóricos y experimentales de ángulos (en grados) de TPA

	M05-2X	PBE0	B3LYP	Experimental
	6-31G**			
Ángulo C-N-C	120	120	119.999	119.6
Experimental-teórico	0.4	0.4	0.39	
Ángulo diedro C-N-C-C	40.4088	40.1858	41.5989	44
experimental-teórico	3.5912	3.8142	2.4011	

En las Tablas 2 y 3 se muestra que el funcional híbrido B3LYP es el que arroja resultados teóricos que exponen una menor diferencia respecto a los datos experimentales de longitud de enlace N-C y ángulos de la molécula de TPA. Sin embargo, los dos funcionales restantes (M05-2X y PBE0) también presentan resultados teóricos que difieren muy poco de sus respectivos datos experimentales, lo cual indica que las tres metodologías empleadas arrojan buenos resultados en el análisis estructural de éste tipo de estructuras dendríticas.

4.2 Optimización de geometría

La optimización de geometría es el paso fundamental para modelar una estructura química, su objetivo es localizar un mínimo de energía en la superficie de energía potencial de la estructura química y así conseguir la conformación más estable en estado basal.

El cálculo de optimización de geometría de las estructuras TPA-derivado pirrólico y TPA-antraceno se llevó a cabo con el programa de química computacional Gaussian 09W y su interface gráfica Gauss View 5.0, utilizando para ambas estructuras el conjunto de base 6-31G** y los funcionales M05-2X, PBE0 y B3LYP.

En las Figuras 10 y 11 se muestran las estructuras optimizadas de TPA-derivado pirrólico y TPA-antraceno, respectivamente. En éstas se puede observar que las tres metodologías utilizadas arrojaron estructuras optimizadas con una geometría aparentemente igual, tanto para la estructura TPA-derivado pirrólico como para la estructura TPA-antraceno. Además, los resultados muestran que ambas moléculas se presentan como estructuras en forma de estrella conocidas como dendrímeros, con un núcleo de TPA.

También, de las geometrías optimizadas se sabe que la estructura TPA-antraceno es más plana que la estructura TPA-derivado pirrólico, lo cual facilita las transiciones de electrones desde la unidad electrodonadora hacia la electroaceptora [65].

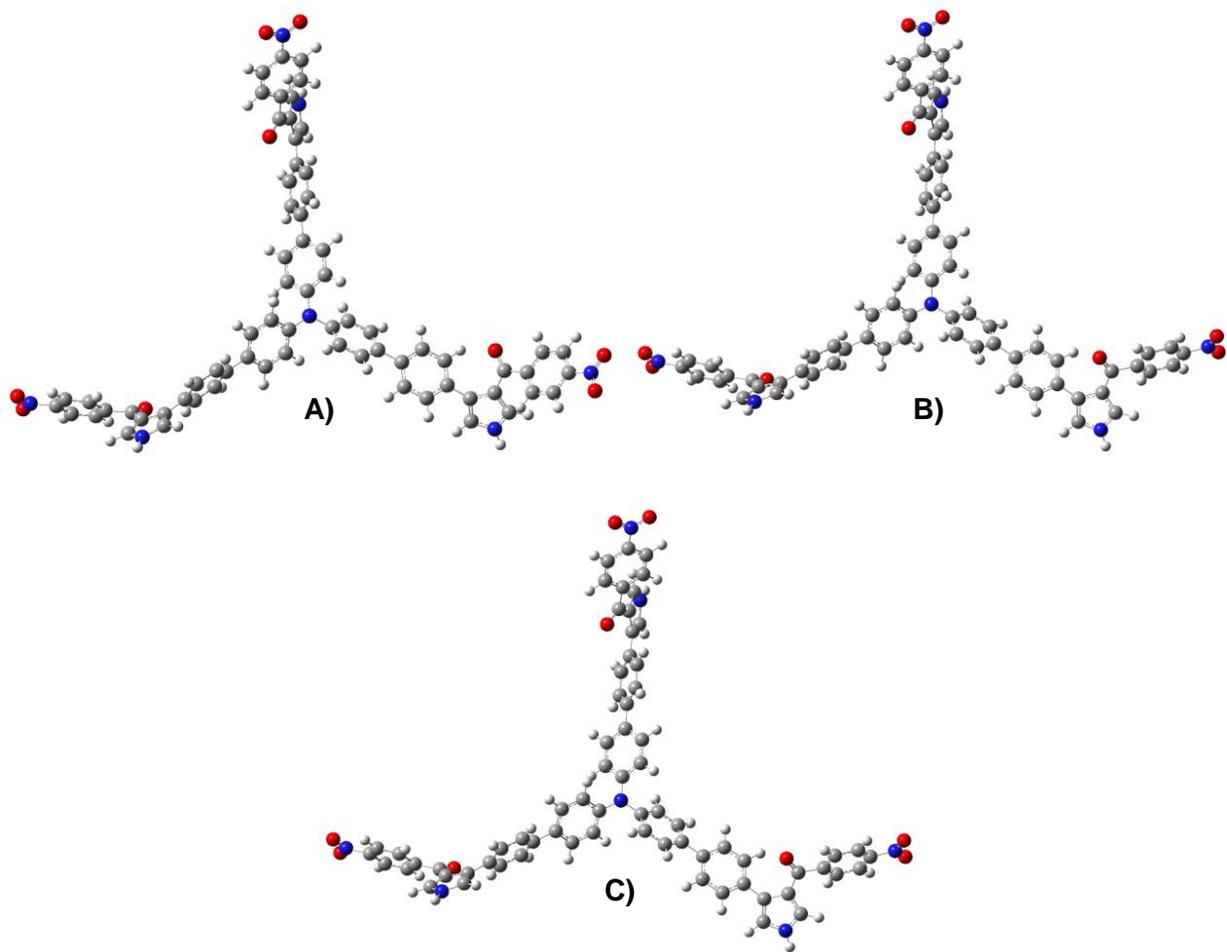


Figura 10. Estructura dendrítica TPA-Pirrol optimizada. **A)** M05-2X/6-31G**, **B)** PBE0/6-31G** y **C)** B3LYP/6-31G**.

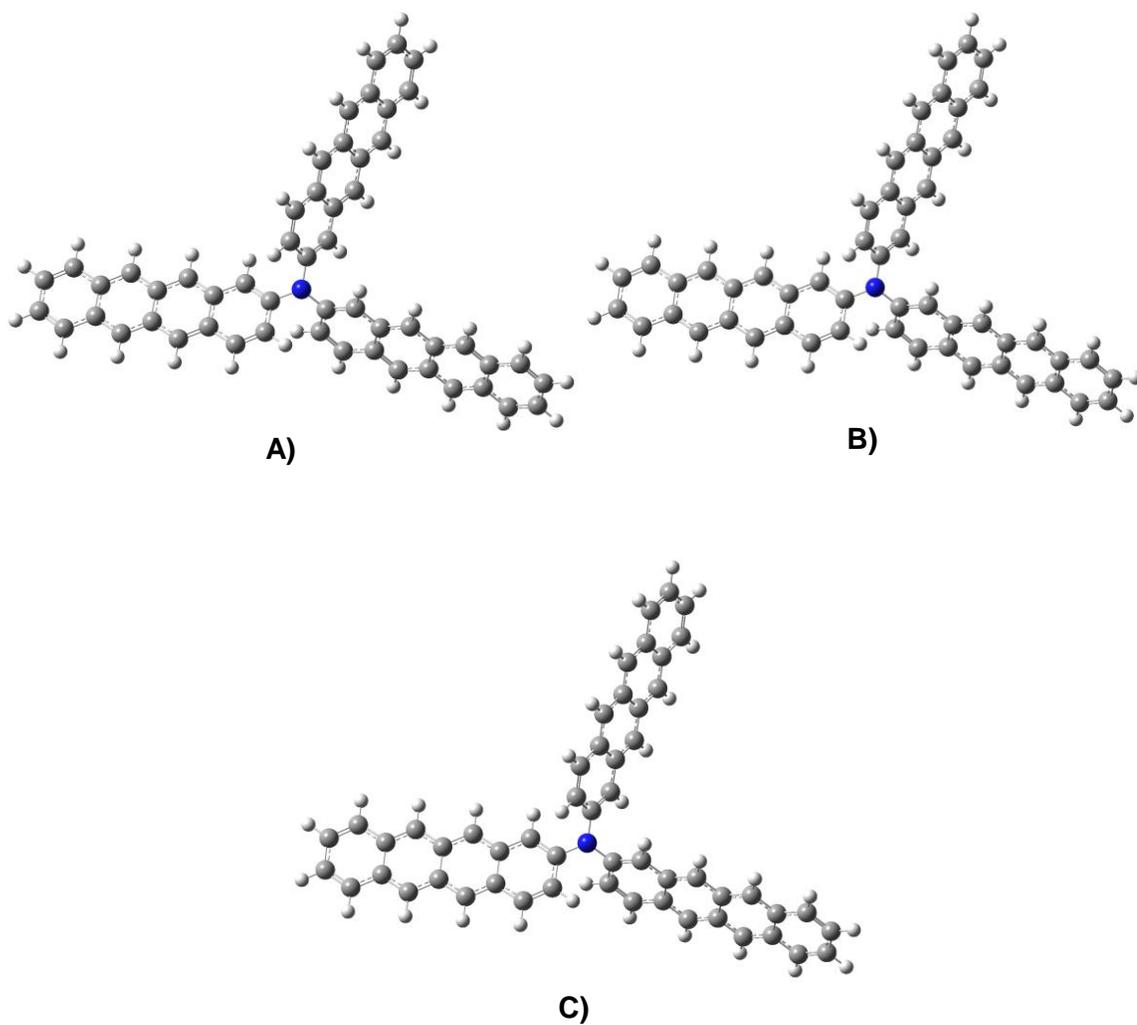


Figura 11. Estructura dendrítica TPA-antraceno optimizada. **A)** M05-2X/6-31G**, **B)** PBE0/6-31G** y **C)** B3LYP/6-31G**.

Las longitudes de enlace, ángulos y ángulos diedros medidos (ver Figura 12), en la estructura dendrítica TPA-derivado pirrólico optimizada con las tres diferentes metodologías, se enlistan en la Tabla 4. Como se puede observar, las tres metodologías utilizadas concuerdan muy bien, dando resultados muy similares para longitudes de enlace, ángulos y ángulos diedros.

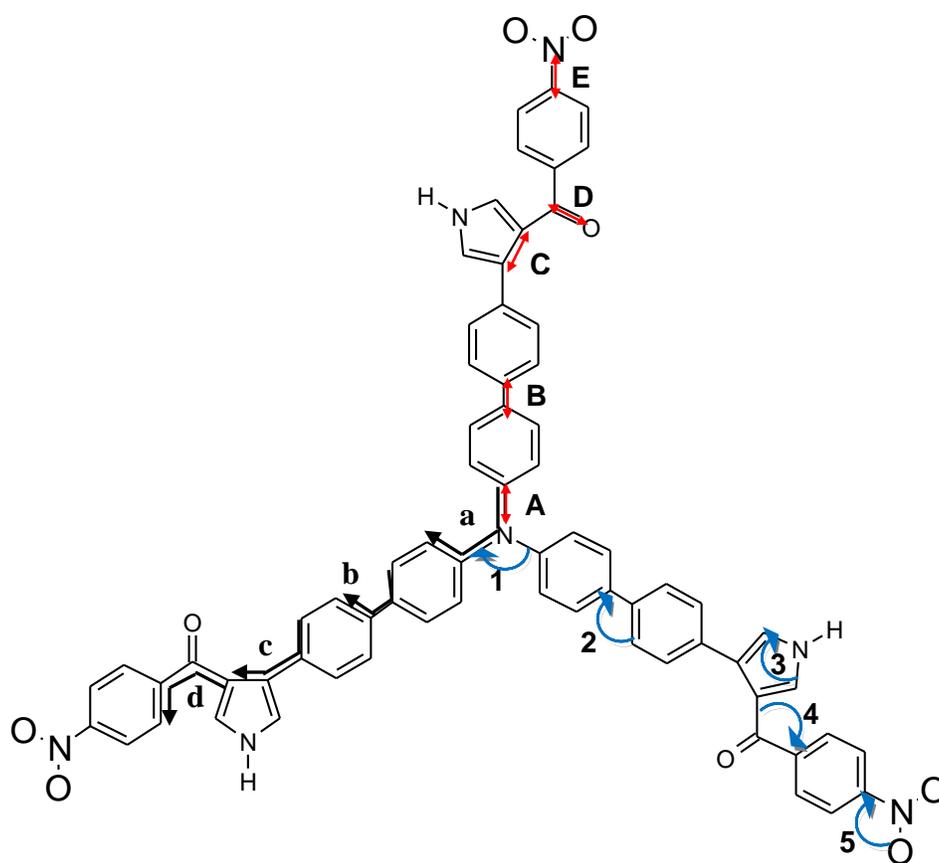


Figura 12. Posiciones de distancias de enlace, ángulos y ángulos diedros medidos en la estructura TPA-derivado pirrólico.

Tabla 4. Valores teóricos de distancias de enlace, ángulos y ángulos diedros de la estructura TPA-derivado pirrólico.

Posición	Enlace (Å)	M05-2X	PBE0	B3LYP
		6-31G**		
A	N-C	1.4178	1.4111	1.4201
B	C-C	1.4806	1.4762	1.4819
C	C-C	1.442	1.4432	1.4508
D	C=O	1.2185	1.2217	1.2269
E	C-N	1.4694	1.4652	1.4734

Posición	Ángulo(°)	M05-2X	PBE0	B3LYP
1	C-N-C	119.99	119.99	119.99
2	C-C-C	121.02	121.20	121.29
3	C-N-C	109.88	109.98	109.82
4	C-C-C	118.37	118.78	119.10
5	C-N-O	117.49	117.52	117.65

Ángulo diedro		M05-2X	PBE0	B3LYP
Posición	(°)			
A	C-N-C-C	-39.88	-39.49	-40.39
B	C-C-C-C	-38.66	-36.44	-35.46
C	C-C-C-C	-39.03	-39.36	-38.74
D	C-C-C-C	-34.68	-35.06	-35.09

Las longitudes de enlace, ángulos y ángulos diedros medidos en la estructura dendrítica TPA-antraceno (ver Figura 13), se muestran en la Tabla 5.

Al igual que en la estructura TPA-derivado pirrólico, las tres metodologías utilizadas arrojaron resultados muy similares, tanto para longitudes de enlace como para ángulos, lo cual es consistente con lo obtenido en la validación de los métodos teóricos presentados previamente.

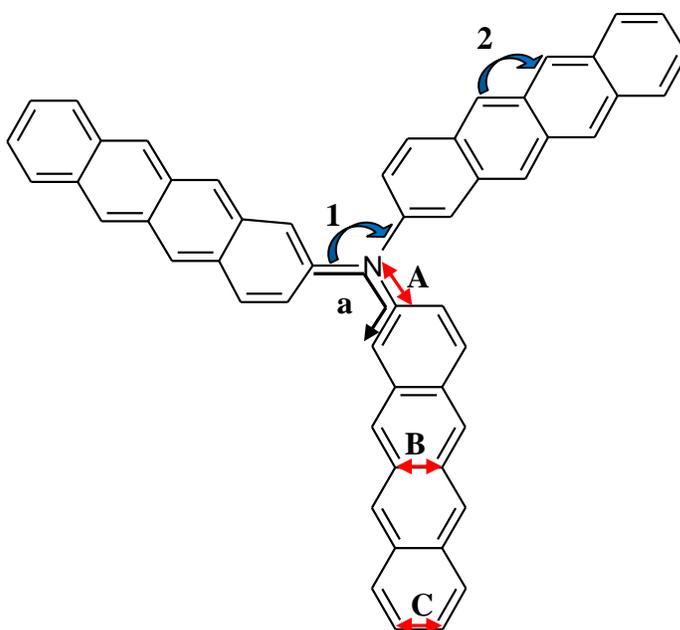


Figura 13. Posiciones de distancias de enlace, ángulos y ángulos diedros medidos en la estructura TPA-antraceno.

Tabla 5. Valores teóricos de distancias de enlace, ángulos y ángulos diedros de la estructura TPA-antraceno.

Posición	Enlace (Å)	M05-2X	PBE0	B3LYP
		6-31G**		
A	N-C	1.4126	1.4106	1.4196
B	C-C	1.4409	1.4463	1.4524
C	C-C	1.4320	1.4263	1.4300
Posición	Ángulo (°)			
1	C-N-C	119.74	119.92	119.92
2	C-C-C	122.01	122.20	122.31
Ángulo diedro				
Posición	(°)			
A	C-N-C-C	36.81	38.91	40.41

4.3 Energía HOMO-LUMO Gap

El cálculo de energía de los orbitales de frontera HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía) y LUMO (orbital molecular desocupado de menor energía), así como el cálculo de energía HOMO-LUMO gap (ΔE_{GAP}) son un indicativo de las propiedades de semiconducción de los materiales orgánicos. En semiconductores orgánicos el nivel HOMO corresponde de manera análoga a la máxima banda de valencia en los semiconductores inorgánicos, y la misma analogía existe entre el nivel LUMO y la mínima banda de conducción. Por esto, la banda de gap se puede considerar como la brecha energética entre la banda de valencia y la banda de conducción. Esta brecha energética sirve como una medida de la excitabilidad del material, por lo que entre más pequeña sea la energía correspondiente al gap, dicho material será más fácilmente excitado.

En la Tabla 6, se enlistan las energías correspondientes a HOMO, LUMO y ΔE_{GAP} , que se obtuvieron para las dos estructuras dendríticas estudiadas, utilizando las tres metodologías teóricas propuestas en la sección 3.2. Dichas energías se tomaron del archivo de salida de los cálculos de energía neutra, que se realizaron después de llevar a cabo la optimización de cada estructura.

En la Tabla 6, se puede observar que para ambas estructuras dendríticas, los cálculos de energía realizados con los funcionales PBE0 y B3LYP dan como resultado valores muy similares de HOMO, LUMO y ΔE_{GAP} . Sin embargo, los cálculos que se llevaron a cabo con el funcional M05-2X arrojan valores de energía muy diferentes, obteniéndose un ΔE_{GAP} de casi el doble al obtenido con los otros dos funcionales. En las Figuras 14 y 15, se muestra de manera gráfica que tanto para la estructura dendrítica TPA-derivado pirrólico como para la estructura TPA-antraceno se sigue la misma tendencia, es decir, la brecha energética entre HOMO y LUMO

obtenida con el funcional M05-2X es mucho mayor a la obtenida con PBE0 y B3LYP; sin embargo la diferencia entre los valores obtenidos por PBE0 y B3LYP es muy poca.

En un trabajo previo realizado por Sek y colaboradores, se encontró que las energías HOMO calculadas con B3LYP/6-31G** difieren muy poco (de 0.06 a 0.15 eV) de los valores obtenidos experimentalmente en estructuras orgánicas sintetizadas a partir de TPA [66]. Por esta razón podría considerarse que el funcional M05-2X subestima los valores de energía de y sobreestima los valores de LUMO de este tipo de estructuras dendríticas, dando como resultado valores de ΔE_{GAP} mucho más grandes, aunque por falta de valores experimentales esto no se puede asegurar.

Otro punto importante que se puede observar en la Tabla 6, es que ambas estructuras dendríticas presentan una energía HOMO-LUMO gap muy similar, por lo que este valor no se puede aplicar como un factor determinante que indique cual molécula podría funcionar como mejor semiconductor orgánico para la elaboración de celdas solares orgánicas.

Tabla 6. Energía HOMO-LUMO Gap obtenida teóricamente para las moléculas TPA-Pirrol y TPA-antraceno.

Método	TPA-derivado pirrólico			TPA-antraceno		
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ (eV)
M05-2X/6-31G**	-5.95	-1.6	4.34	-5.66	-1.47	4.18
PBE0/6-31G**	-4.97	-2.52	2.44	-4.76	-2.18	2.57
B3LYP/6-31G**	-4.75	-2.69	2.06	-4.54	-2.22	2.31

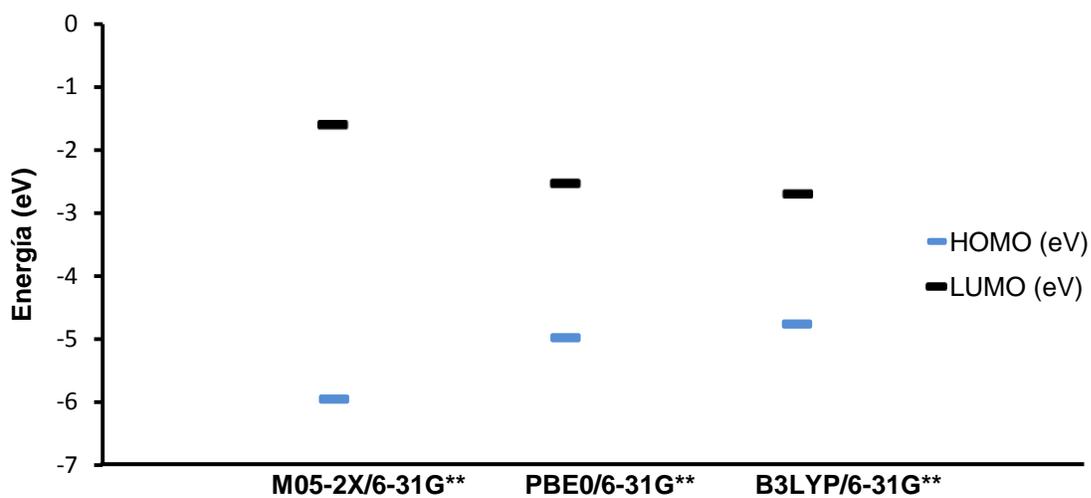


Figura 14. Niveles de transporte de la estructura dendrítica TPA-derivado pirrólico.

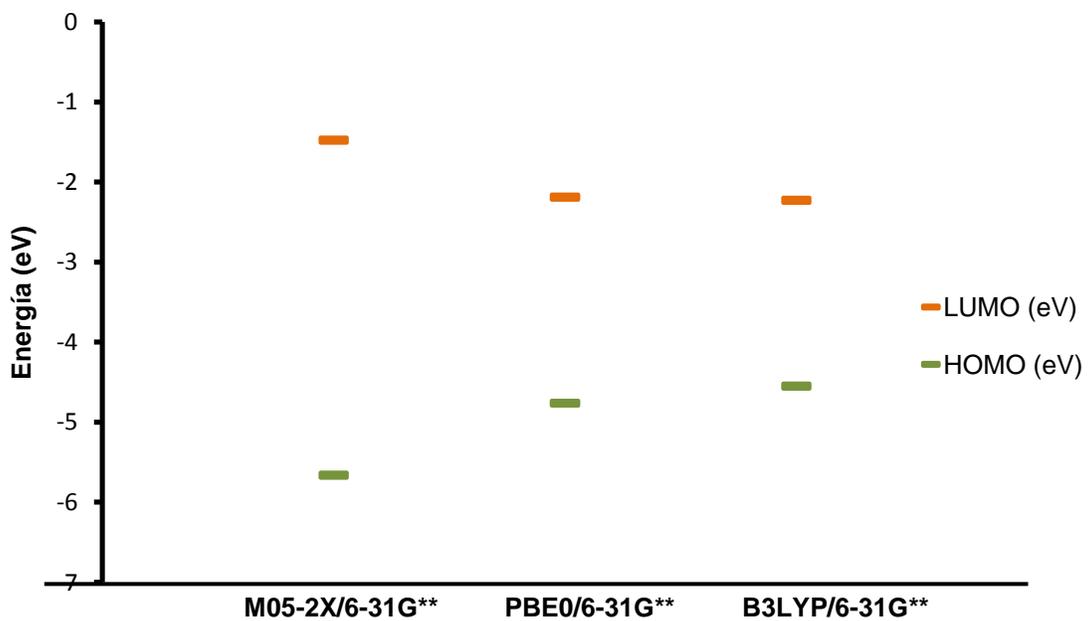


Figura 15. Niveles de transporte de la estructura dendrítica TPA-antraceno

4.4 Mapeo de orbitales HOMO y LUMO

La energía del orbital LUMO se puede utilizar de forma semicuantitativa como una estimación de la capacidad aceptora de electrones que tiene una molécula, dicho de otro modo, indica las propiedades potenciales de tipo de ácido de Lewis. Por otra parte, la energía del orbital HOMO indica propiedades potenciales de tipo de base de Lewis, es decir, la capacidad donadora de electrones que tiene el sistema. Por lo tanto, el mapeo de superficie de los orbitales frontera HOMO y LUMO en los sistemas moleculares tiene gran relevancia física, puesto que permite localizar los sitios donadores o aceptores de electrones dentro de su estructura molecular. Este tipo de análisis, en semiconductores orgánicos, es de gran relevancia debido a que ayuda a determinar la viabilidad de que se lleve a cabo el proceso de transferencia electrónica fotoinducida intra o intermolecularmente.

Las Figuras 16 y 17, muestran la localización de los orbitales frontera, los cuales se obtuvieron utilizando las tres metodologías teóricas propuestas para las dos estructuras dendríticas estudiadas en la presente tesis.

Como se observa en la Figura 16, las tres metodologías utilizadas concuerdan en que el orbital HOMO se localiza principalmente sobre el centro de TPA de la estructura dendrítica TPA-derivado pirrónico. Por lo tanto, la unidad de TPA corresponde a la zona donadora de electrones del sistema, mientras que el orbital LUMO se sitúa en uno de los extremos de la molécula, siendo ésta la parte aceptora de electrones. El hecho de que los orbitales HOMO y LUMO se ubiquen en diferentes zonas de la molécula resulta favorable para la transferencia de carga, puesto que esto reduce la probabilidad de que se genere la recombinación durante el flujo de electrones de la parte donadora hacia la parte aceptora.

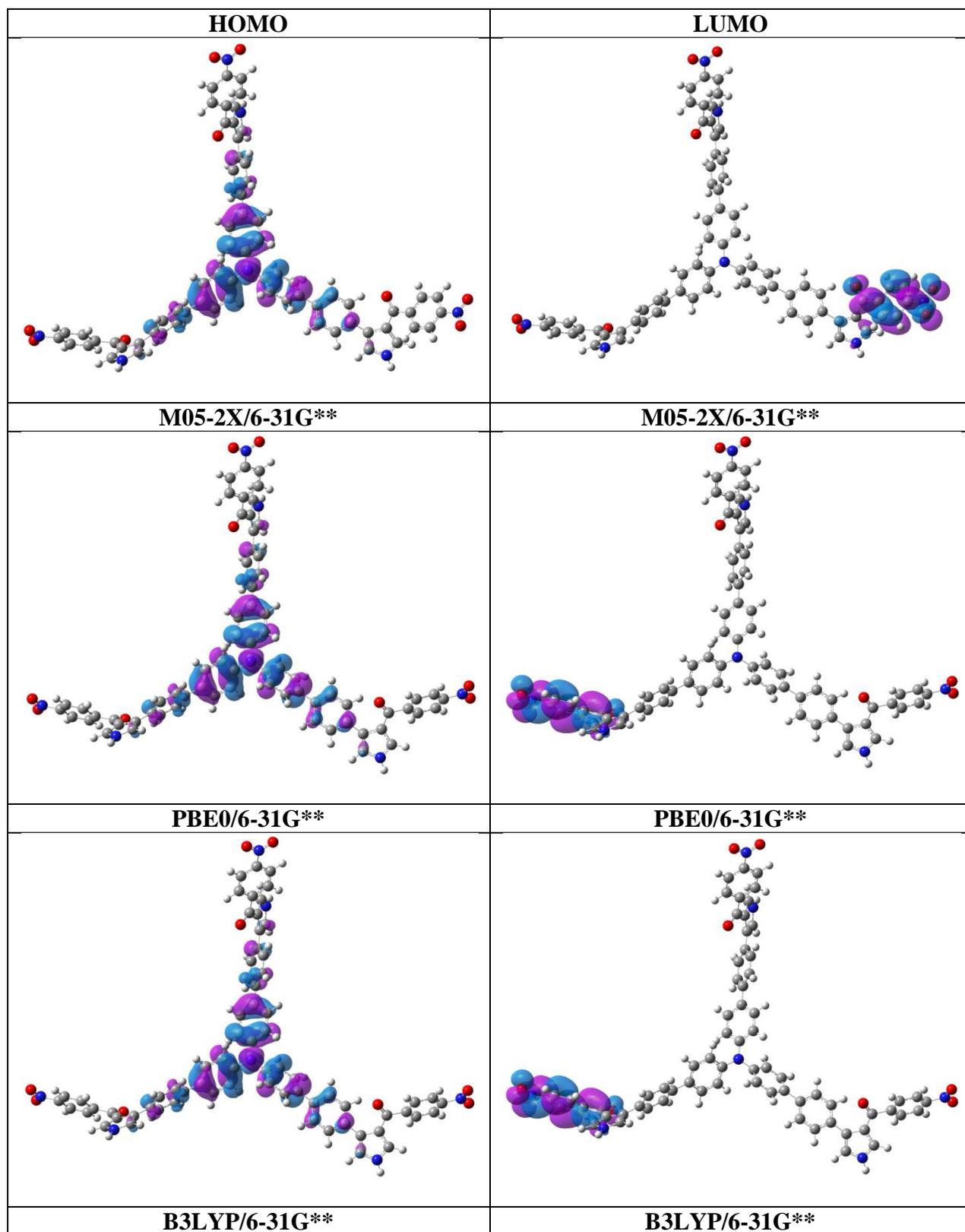


Figura 16. Isosuperficie de los orbitales HOMO y LUMO para la estructura dendrítica TPA-derivado pirrónico (isovalor 0.02).

En la Figura 17, se puede observar que, en el análisis de isosuperficie de los orbitales HOMO y LUMO, las tres metodologías arrojaron el mismo resultado para la estructura TPA-antraceno. El orbital HOMO se encuentra ubicado sobre toda la estructura, lo que indica que toda la molécula es un sistema electrodonador. En cambio, el orbital LUMO se sitúa en sólo dos de los extremos, así que, la zona donadora y aceptora de electrones se encuentran superpuestas, lo cual podría indicar que se trata de un sistema puramente electrodonador. Esto provoca una disminución en la transferencia de carga, puesto que durante el proceso fotovoltaico aunque un excitón logre dividirse, aún se encuentra dentro de la región del donador, por lo que existe la posibilidad de que se encuentre con un hueco dándose la recombinación. Por esta razón, una situación ideal sería la separación de los orbitales HOMO y LUMO. Se sabe que las interacciones inter e intramoleculares se ven favorecidas con la unión de grupos aceptores de electrones en los extremos de las moléculas; por lo que probablemente al adicionar un grupo aceptor de electrones en los extremos de la estructura, se podría lograr la eliminación de superposición de los orbitales HOMO y LUMO y con esto favorecer la transferencia de carga intra e intermolecularmente.

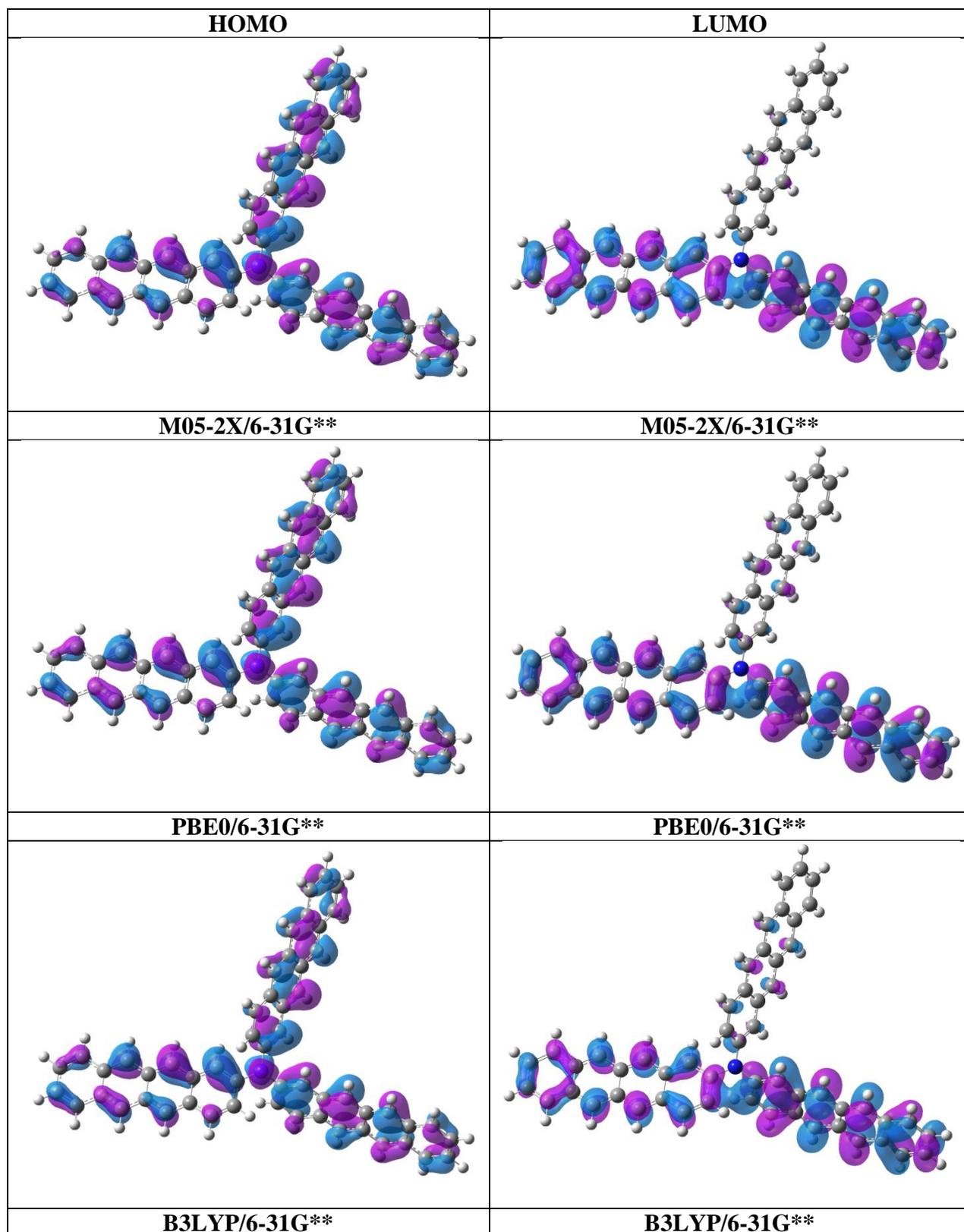


Figura 17. Isosuperficie de los orbitales HOMO y LUMO para el estructura dendrítica TPA-antraceno.

4.5 Momento dipolar

El momento dipolar es otro parámetro importante a determinar, puesto que indica el grado de deslocalización de la densidad electrónica, siendo ésta mayor conforme el momento dipolar disminuye [51]. Además, por trabajos anteriores se sabe que entre más pequeño es el momento dipolar, la movilidad de los portadores de carga es mayor [67]. Por estas dos razones, en semiconductores orgánicos se busca que el momento dipolar sea lo más pequeño posible, puesto que esto favorece sus propiedades de semiconducción.

En la Tabla 7 se enlistan los resultados obtenidos para ambas estructuras estudiadas. Los valores de momento dipolar se tomaron del archivo de salida del cálculo de optimización geométrica.

Como se muestra en, las tres metodologías utilizadas para determinar el momento dipolar arrojaron valores muy similares entre sí para cada estructura. Asimismo, se puede observar que existe una diferencia significativa del momento dipolar entre los dos arreglos moleculares propuestos. La estructura dendrítica TPA-derivado pirrólico presenta un momento dipolar de aproximadamente 9 Debye, mientras que la estructura dendrítica TPA-antraceno tiene un momento dipolar de alrededor de 0.4 Debye, lo que representa una diferencia de más de 8 Debyes. Tomando estos resultados en cuenta, se puede decir que la estructura dendrítica TPA-antraceno tiene una densidad electrónica mucho más deslocalizada que la estructura TPA-derivado pirrólico. Además, por tener un momento dipolar tan pequeño, la estructura TPA-antraceno podría presentar una mayor movilidad de los portadores de carga, lo cual favorece su desempeño como material semiconductor.

Tabla 7. Momento dipolar teórico obtenido teóricamente para las estructuras TPA-derivado pirrólico y TPA-antraceno.

Método	Momento dipolar	Momento dipolar
	TPA-derivado pirrólico (Debye)	TPA-antraceno (Debye)
M05-2X/6-31G**	8.79	0.4601
PBE0/6-31G**	8.83	0.4309
B3LYP/6-31G**	9.16	0.3952

4.6 Espectro de absorción (UV)

La importancia de analizar los espectros de absorción ultravioleta-visible radica en la necesidad de determinar si las estructuras dendríticas estudiadas en la presente Tesis, absorben luz solar en el espectro visible (380 nm a 780 nm). Puesto que estos materiales son propuestos como semiconductores orgánicos con posibilidades de ser empleados en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

Los gráficos de absorción de cada estructura dendrítica se elaboraron a partir de los resultados de los cálculos de energía, los cuales se realizaron utilizando el conjunto de base 6-31G**, los funcionales M05-2X, PBE0 y B3LYP y el método TD-DFT, tomando en cuenta 10 estados excitados.

En las Figuras 18 y 19 se muestran los espectros de absorción obtenidos para las estructuras dendríticas TPA-derivado pirrólico y TPA-antraceno, respectivamente. En éstas se puede observar que los espectros obtenidos con B3LYP y PBE0 difieren menos entre sí que el obtenido con M05-2X, el cual presenta picos diferentes y a longitudes de onda mucho menores.

Esta marcada diferencia entre los espectros se atribuye al diferente porcentaje de intercambio de Hartree Fock (HF) que tiene cada funcional que se utilizó, puesto que M05-2X tiene 56%, PBE0 25% y B3LYP 20% [68]. Tomando en cuenta dicho porcentaje, en ambas figuras se puede

apreciar que conforme éste disminuye, el espectro presenta un corrimiento batocrómico, es decir, los máximos de absorción se dan a longitudes de onda mayores.

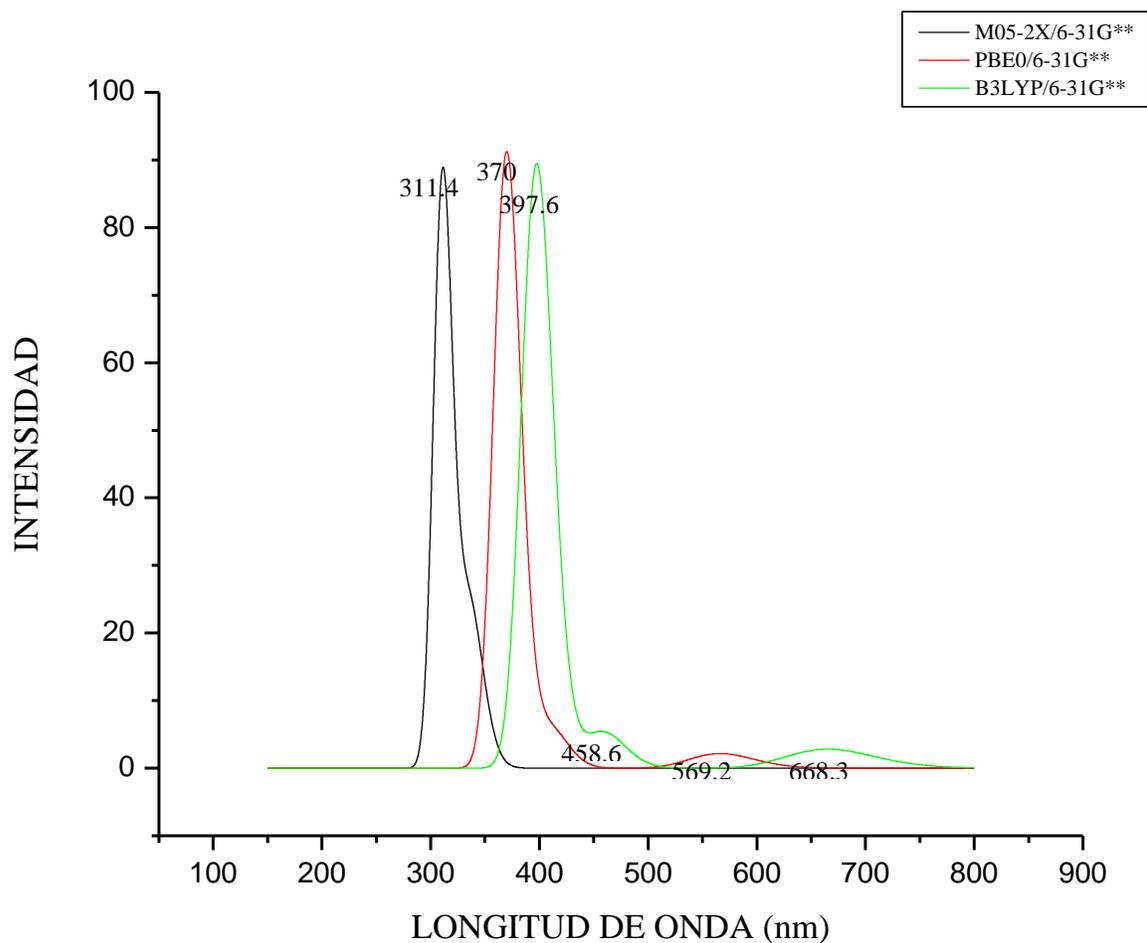


Figura 18. Espectros de absorción calculados con TD-DFT para la estructura TPA-derivado pirrólico.

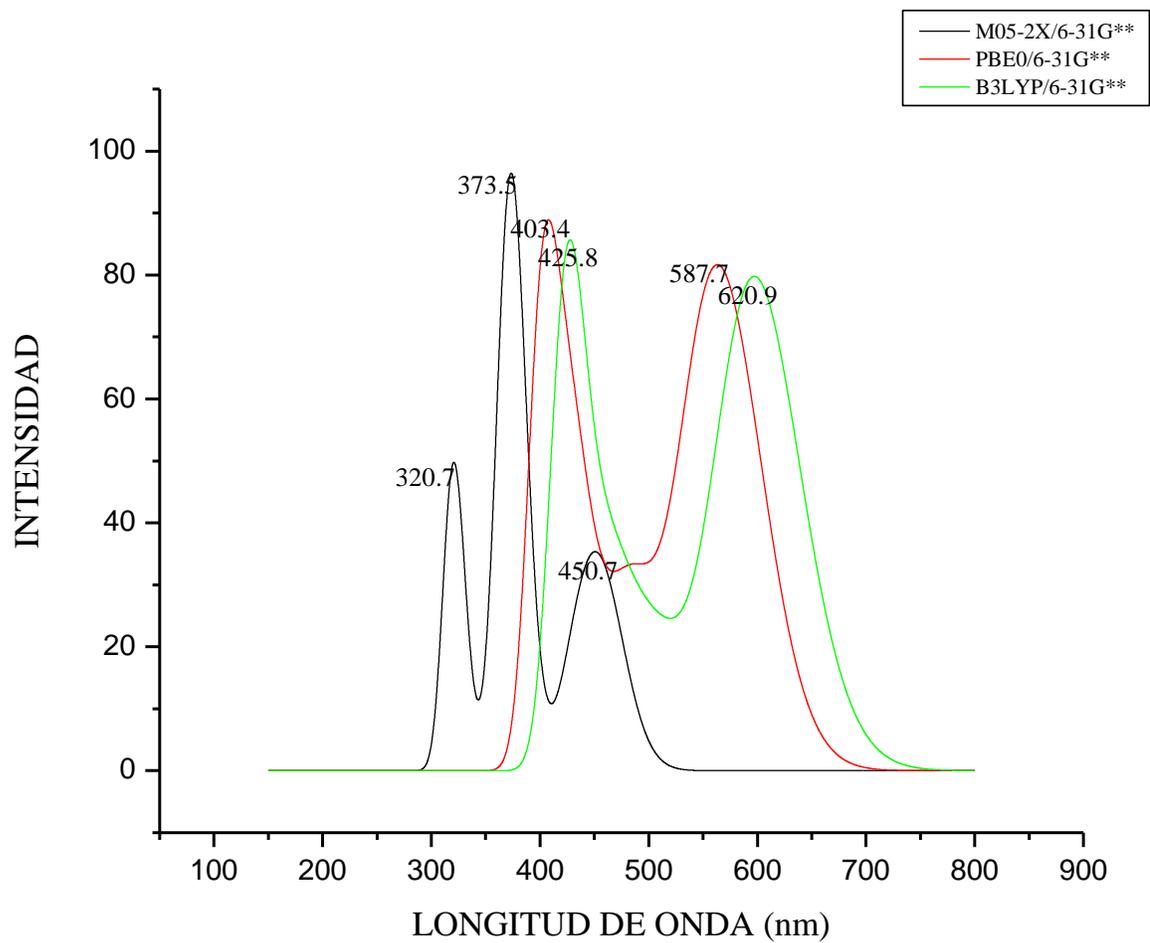


Figura 19. Espectros de absorción calculados con TD-DFT para la estructura TPA-antraceno.

Como se mencionó anteriormente, ninguna de las estructuras propuestas han sido sintetizadas previamente, por lo cual no se cuenta con un espectro de absorción experimental con el que se puedan comparar los espectros teóricos obtenidos, para determinar así cuál de estos es el que más se aproxima a resultados experimentales. Sin embargo, en trabajos previos se ha encontrado que el funcional B3LYP arroja espectros de absorción con muy buena aproximación [69].

Por lo anterior, se cree que los espectros obtenidos con B3LYP o PBE0 son los que dan mejor resultado, puesto que son muy similares entre sí. Con la finalidad de reforzar ésta hipótesis, se llevó a cabo el cálculo del espectro de absorción de la estructura 1 (ver Figura 20), utilizando las mismas tres metodologías. Se eligió esta estructura debido a que es muy similar a las estudiadas en la presente tesis, además se cuenta con el espectro de absorción experimental [70], lo que permitió hacer una comparación entre los espectros teóricos obtenidos.

En la Figura 21 se muestra la comparación entre el espectro experimental y los teóricos, para la estructura 1. En ésta se puede observar que el primer pico del espectro obtenido con B3LYP (337.8nm) es el que mejor se aproxima al correspondiente pico experimental (340nm), mientras que el segundo pico del espectro obtenido con PBE0 (399.8nm) es el que más se acerca al segundo pico experimental (398nm). Por esto, se concluye que los espectros obtenidos con PBE0 y B3LYP son los que arrojan mejor resultado en el análisis de este tipo de estructuras, por lo tanto, el M05-2X se descarta.

Por último, al analizar los espectros obtenidos con B3LYP y PBE0 de la estructura TPA-antraceno y TPA-derivado pirrólico, se puede observar que no existe diferencia significativa entre ellas; puesto que ambas presentan su longitud de onda máxima (λ_{max}) por encima de los 500nm. Por lo tanto, ambas estructuras absorben dentro del espectro visible.

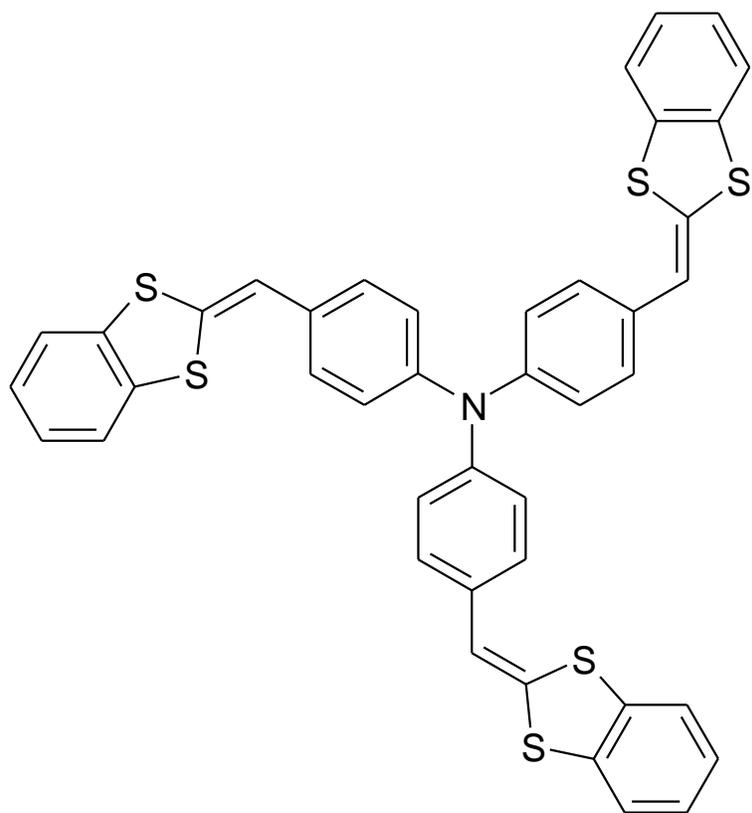


Figura 20. Estructura 1

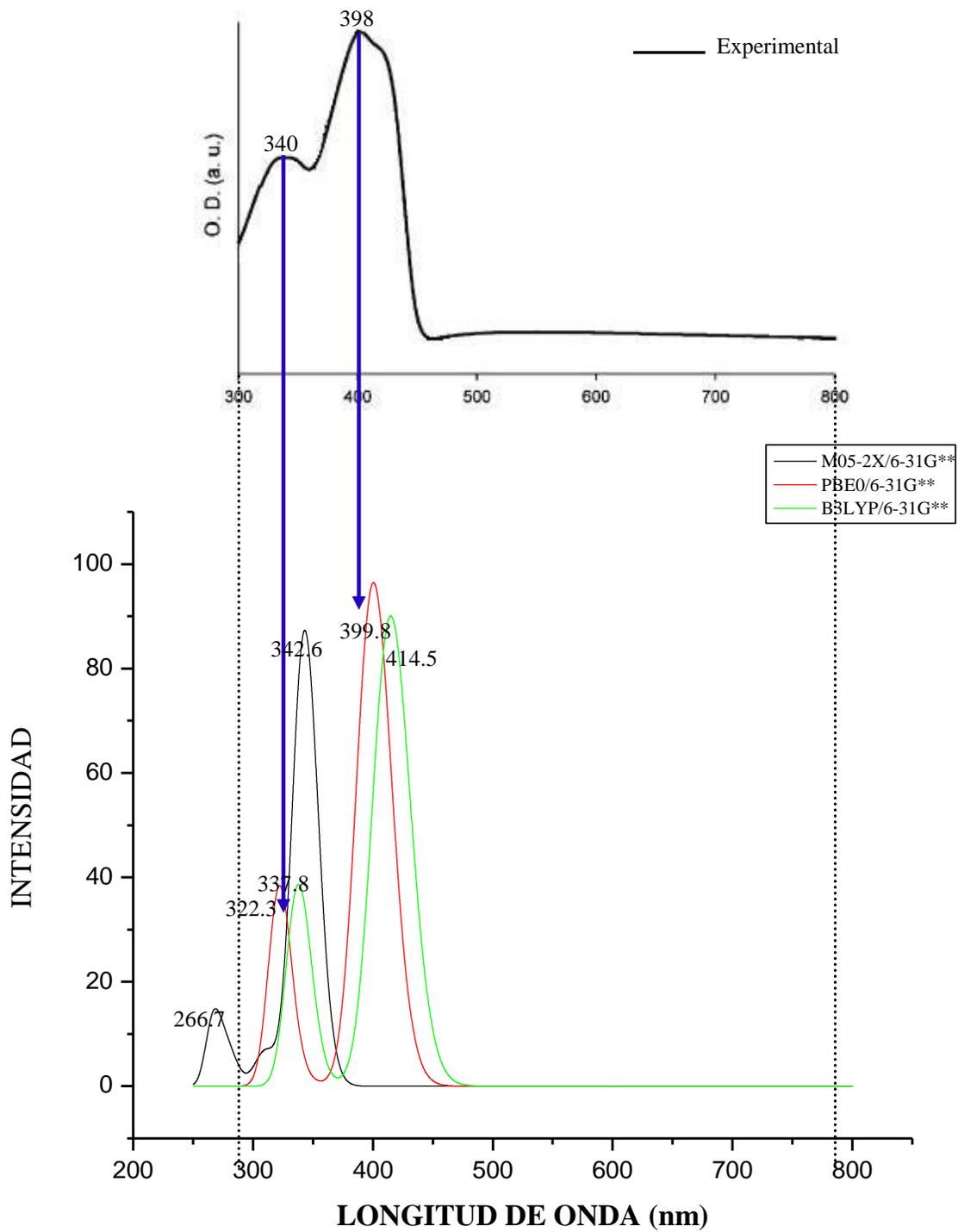


Figura 21. Espectros de absorción de la estructura 1. Experimental (arriba) y teóricos obtenidos con TD-DFT (abajo).

4.7 Análisis de transiciones

Para reforzar la interpretación de los espectros de absorción, se llevó a cabo un análisis detallado de las transiciones electrónicas que se presentan en ambas estructuras dendríticas objeto de estudio. Este análisis se realizó utilizando únicamente los datos de los espectros obtenidos con PBE0 y B3LYP, puesto que se decidió descartar el obtenido con M05-2X por las razones presentadas en la sección anterior.

Las Tablas 8 y 9 muestran los valores obtenidos para longitudes de onda (λ), energías de absorción vertical (Ω_A), fuerza del oscilador (f) y transiciones electrónicas presentes en los sistemas estudiados. La fuerza del oscilador es una magnitud que caracteriza a las bandas espectrales y se utiliza habitualmente para medir la intensidad de las bandas electrónicas. Los valores calculados de la fuerza del oscilador ayudan a predecir el estado excitado que absorbe la mayor parte de la radiación inicial. La energía de absorción vertical (Ω_A) indica la cantidad de energía que un electrón necesita absorber para ser promovido de un orbital de menor energía hacia uno de mayor energía, por lo tanto, es importante que esta energía presente valores pequeños para facilitar la conducción electrónica en sistemas orgánicos.

En los espectros de absorción teóricos obtenidos para la estructura dendrítica TPA-derivado pirrólico (ver Figura 18) se observa que la transición con la mayor fuerza de oscilador corresponde a $H0 \rightarrow L+3$ y $H0 \rightarrow L+6$ (ver Tabla 8). Sin embargo, a pesar de ser los picos que tienen una mayor fuerza del oscilador en cada espectro (0.9145 y 0.4988, respectivamente), tienen los valores más grandes de Ω_A y se presentan a una λ menor que los otros picos. La transición de menor energía, es decir, la transición $H0 \rightarrow L0$ con un 99%, se presenta en ambos espectros a una longitud de onda máxima (λ_{max}) de 569.2nm con PBE0 y 668.3nm con B3LYP,

por lo tanto, dicha transición se da en una λ dentro del rango del espectro solar deseado y además involucra orbitales más cercanos.

Tabla 8. Valores de absorción electrónica para la estructura dendrítica TPA-derivado pirrólico, obtenidos con TD-DFT.

Método	λ (nm)	Ω_A (eV)	Fuerza del oscilador (f)	Transición electrónica
PBE0/6-31G**	569.2	2.18	0.0133	H-0→L+0(+99%)
	410.8	3.02	0.0281	H-2→L+0(+82%) H-3→L+0(+10%)
	370	3.35	0.9145	H-0→L+3(+71%) H-0→L+6(20%)
B3LYP/6-31G**	668.3	1.86	0.0101	H-0→L+0 (+99%)
	458.6	2.70	0.0174	H-2→L+0(+61%) H-3→L+0(+5%)
	397.6	3.12	0.4988	H-0→L+3(+86%) H-0→L+6(6%)

En la estructura TPA-antraceno, los dos picos con la mayor fuerza del oscilador se presentan dentro del rango del espectro UV-Visible, con ambas metodologías. La transición H-3→L0 se presenta en el primer pico, el cual aparece a una λ de 403.4nm en el espectro obtenido con PBE0 y a 425.8nm con B3LYP. En el segundo pico, con $f \approx 0.14$, ocurre la transición H0→L0, la cual tiene la menor energía de absorción vertical y se presenta a una λ_{\max} en ambos espectros.

Tabla 9. Valores de absorción electrónica para la estructura dendrítica TPA-antraceno, obtenidos con TD-DFT.

Método	λ (nm)	Ω_A (eV)	Fuerza del oscilador (f)	Transición electrónica
PBE0/6-31G**	587.7	2.11	0.1409	H-0→L+0(+96%)
	435.5	2.85	0.0981	H-1→L+2(+93%)
	403.4	3.07	0.2558	H-3→L+0(+90%)
B3LYP/6-31G**	620.9	2.0	0.1324	H-0→L+0(+97%)
	467.6	2.65	0.0655	H-1→L+2(+99%)
	425.8	2.91	0.2709	H-3→L+0(+94%)

4.8 Energía de reorganización

La energía que una molécula requiere para modificar su estructura, cuando pasa de su estado neutro a un estado con carga o viceversa, corresponde a la energía de reorganización. Esta energía está asociada con la energía de activación del proceso de transferencia de electrones. Por lo tanto, se busca que la energía de reorganización sea mínima para obtener que la velocidad de transferencia de carga sea máxima [54].

En las Tablas 8 y 9, se presentan las energías de reorganización que se obtuvieron para las estructuras dendríticas TPA-derivado pirrólico y TPA-antraceno, respectivamente. Todos los cálculos se realizaron con la teoría de funcionales de la densidad (DFT), utilizando los tres diferentes funcionales que se utilizaron para todos los demás cálculos realizados.

En la Tabla 8 se muestra que los tres funcionales utilizados fueron consistentes en los resultados, puesto que todos arrojaron una menor energía de reorganización para el proceso de transporte de huecos (λ_{tot}^+) que para el proceso de transporte de electrones (λ_{tot}^-). Esto indica que la estructura

dendrítica TPA-derivado pirrólico corresponde a un sistema transportador de huecos, tal y como lo es la trifenilamina (TPA) sola.

Tabla 10. Energías de reorganización de los procesos de transporte de huecos y electrones para la molécula TPA-derivado pirrólico (eV).

Método	λ_1^+	λ_2^+	λ_{tot}^+	λ_1^-	λ_2^-	λ_{tot}^-
M05-2X/6-31G**	0.0854	0.0836	0.1690	0.1486	0.1452	0.2939
PBE0/6-31G**	0.0850	0.0749	0.1600	0.1289	0.1225	0.2514
B3LYP/6-31G**	0.0825	0.0759	0.1585	0.1260	0.1198	0.2458

Para la estructura dendrítica TPA-antraceno, los funcionales PBE0 y B3LYP dieron como resultado una energía de reorganización menor para λ_{tot}^+ que para λ_{tot}^- , lo cual indica que la estructura es un sistema transportador de huecos. Sin embargo, el funcional M05-2X indica lo contrario, además arroja resultados de energía de reorganización de casi el doble de las obtenidas con los otros dos funcionales. Por falta de datos experimentales no se puede definir cual resultado es el correcto, sin embargo, se sabe que la mayoría de los materiales orgánicos son semiconductores tipo p (transportadores de huecos) [54], sobre todo los derivados de TPA [61]. Por lo anterior, se supone que el resultado correcto es el que arrojan los funcionales PBE0 y B3LYP, siendo la estructura TPA-antraceno un sistema transportador de huecos.

Tabla 11. Energías de reorganización de los procesos de transporte de huecos y electrones para la molécula TPA-antraceno (eV).

Método	λ_1^+	λ_2^+	λ_{tot}^+	λ_1^-	λ_2^-	λ_{tot}^-
M05-2X/6-31G**	0.0883	0.0778	0.1662	0.0808	0.0736	0.1545
PBE0/6-31G**	0.0459	0.0456	0.0916	0.0465	0.0484	0.0950
B3LYP/6-31G**	0.0386	0.0391	0.0777	0.0432	0.0443	0.0876

Por último, al analizar los resultados obtenidos para ambas estructuras dendríticas, se encontró que la estructura TPA-antraceno, cuya geometría es más plana, tiene una energía de reorganización menor que la estructura TPA-derivado pirrólico, lo cual favorece la velocidad de transporte de carga.

4.9 Poder electrodonador y electroaceptor

El poder electrodonador y electroaceptor se determinó con el fin de determinar la tendencia que tiene cada estructura dendrítica a donar o aceptar carga.

En la Tabla 12 se muestran los resultados obtenidos para ambas estructuras, utilizando las tres metodologías teóricas. En ésta se puede observar que las tres metodologías fueron consistentes en los resultados, arrojando un mayor poder electrodonador tanto para la estructura TPA-derivado pirrólico como TPA-antraceno. Por lo tanto, ambas estructuras tienen una mayor capacidad de donar electrones.

Estos resultados son consistentes con los obtenidos en la sección anterior, los cuales indican que ambas estructuras son transportadoras de huecos; puesto que el mecanismo propuesto de transporte de carga indica que el transporte de huecos se da por una serie de reacciones redox, con las cuales los electrones son transferidos de un sitio donador a otro [71]. Cabe señalar que cuando el material corresponde a moléculas pequeñas, un sitio es considerado una molécula entera [72].

Tabla 12. Poder electrodonador y electroaceptor de las estructuras TPA-derivado pirrólico y TPA-antraceno, obtenidos con DFT.

Método	TPA-derivado pirrólico		TPA-antraceno	
	ω^-	ω^+	ω^-	ω^+
M05-2X/6-31G**	5.947155136	2.130890145	4.764600465	1.381956402
PBE0/6-31G**	5.781552423	1.955391933	4.872540257	1.413049274
B3LYP/6-31G**	4.953047119	1.232626826	4.597653398	1.086766506

5. CONCLUSIONES

- La validación realizada con trifenilamina indica que las tres metodologías utilizadas generan buenos resultados en el análisis estructural de este tipo de moléculas.
- No existe variación significativa en la geometría de ambas estructuras dendríticas al utilizar diferentes metodologías.
- La geometría del dendrímero TPA-antraceno presenta mayor planaridad que el dendrímero TPA-derivado pirrólico.
- La energía HOMO-LUMO gap, en ambos dendrímeros, se mantiene en un rango de 2eV-2.5eV con dos de las metodologías, mientras que con el funcional M05-2X se alcanza un valor de 4.34 eV causado por la subestimación de la energía del orbital HOMO.
- El mapeo de los orbitales presenta en el dendrímero TPA-derivado pirrólico una marcada separación de los orbitales HOMO y LUMO, mientras que en el dendrímero TPA-antraceno se encuentran solapados.
- La mayor movilidad de portadores de carga lo presenta la estructura dendrítica TPA-antraceno, de acuerdo con sus valores de momento dipolar.
- Las longitudes de onda de absorción máxima (λ_{\max}) que se encontraron con el funcional B3LYP y PBE0 están en el rango de 620nm-670nm y 560nm-590nm respectivamente, en ambas moléculas.
- De acuerdo con la validación realizada con el dendrímero muestra (estructura 1) para el espectro de absorción, los funcionales B3LYP y PBE0 son los que se ajustan mejor a los resultados experimentales para este tipo de sistemas.
- Tanto el funcional B3LYP como PBE0 muestran la transición H0→L0 en la longitud de onda de absorción máxima (λ_{\max}) para ambas moléculas.

- En base a los valores de energía de reorganización ambas estructuras dendríticas son transportadoras de huecos.
- La menor energía de reorganización se presenta en la estructura dendrítica TPA-antraceno, la cual a su vez es la que presenta mayor planaridad.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar mapeos de la estructura dendrítica TPA-antraceno adicionando grupos aceptores en los extremos del dendrímico para ver si se logra separar los orbitales HOMO y LUMO.
- Incrementar el número de unidades de derivados pirrólicos y aceno con el fin de observar si el carácter de transportador de huecos permanece.
- Repetir los cálculos utilizando un funcional con el mismo porcentaje de intercambio de Hartree Fock que PBE0 y B3LYP, para observar si existe alguna diferencia entre estos.

7. REFERENCIAS

-
- [1] Kazim, S., Zulfequar, M., Mazharul, H. M., Bhatnagar, P. K. & Husain, M. *Solar Energy Materials and Solar Cell*, 91(15-16) (2007) 1462.
- [2] Sancho-García, J. C. & Pérez-Jiménez, A. J. *Chemical Physics Letters*, 499 (2010) 146.
- [3] Gong, Z. & Lagowski, J. B. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 866 (2008) 27.
- [4] Chen, H. Y. & Chao, I. *Chemical Physics Letters*, 401 (2005) 539.
- [5] Malagoli, M. & Brédas, J. L. *Chemical Physics Letters*, 327 (2000) 13.
- [6] Gutiérrez-Pérez, R. M., Flores-Holguín, N. R., Glossman-Mitnik, D. & Rodríguez-Valdez, L. M. *Journal of Molecular Modeling*, 17 (2011) 1963.
- [7] Pan, X. M., Cui, L. L., Lui, L. L., Yang, G. C., Su, Z. M. & Wang, R. S. *Chemical Physics Letters*, 466(1-3) (2008) 37.
- [8] McMurry, J. *Química Orgánica*. Cengage Learning Editores, (2008).
- [9] http://www.fis.cinvestav.mx/~coloquio/ponencias/Estrada_Magali-18-04-07.pdf
- [10] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. & Heeger, A.J. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16 (1977) 578.
- [11] Nunzi, J. M. *Comptes Rendus Physique*, 3 (2002) 523.
- [12] García de Oteyza, D. Fluorinated copper-phtalocyanines in model systems for organic electronic devices. Universidad autónoma de Madrid: Departamento de Física de la Materia Condensada, (2006).
- [13] Durango Mercado, L.G. *Electrónica orgánica*. Universidad Pontificia Bolivariana. Facultad de ingeniería eléctrica y electrónica. Medellín, (2005).
- [14] Su, P. W., Schrieffer, J. R. & Heeger, A. L. *Physical Review Letters*. 42 (1979) 1698.
- [15] Barbero, C. A. *Polímeros conductores y semiconductores*. Registro N°ISSN 1668-4788. Río Cuarto: Asociación Argentina de Materiales, (2005).
- [16] <http://utopia.javeriana.edu.co/fisica/GPD/Textos/Lineas%20%20investigacion.html>
- [17] Mishima, T., Taguchi, M., Sakata, H. & Maruyama, E. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 95(1) (2011) 18.
- [18] Barbosa-García, O., Maldonado, J. L., Ramos-Ortiz, G., Rodríguez, M., Pérez-Gutiérrez, E., Meneses-Nava, M. A., Pichardo, J. L., Ornelas, N. & López de Alba, P. L.. Universidad de Guanajuato. *Acta universitaria*. 22(5) (2012) 36.
- [19] Sun, S.-S. & Sariciftci, N. S. *Organic Photovoltaics, Mechanisms, Materials, and Devices*. CRC Press Taylor and Francis Group. USA (2005).
- [20] Tang, C. W. *Applied Physics Letters*. 48(2) (1986) 183.

-
- [21] Kim, J. Y., Kim, S. H., Lee, H.-H., Lee, K., Ma, W., Gong, X. & Heeger, A. J. *Advanced Materials*. 18 (2006) 572.
- [22] Park, S. H., Roy, A., Beaupré, S., Cho, S., Coates, N., Moon, J. S., Moses, D., Leclerc, M., Lee, K. & Heeger, A. J. *Nature Photonics*. 3 (2009) 297.
- [23] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y. & Warta, W. *Progress in Photovoltaics* 19 (2011) 84.
- [24] Nelson, J. *Materials Today* 14 (2011) 462.
- [25] Service, R. F. *Science* 332 (2011) 293.
- [26] Zhou, H., Yang, Z. & You, W. *Macromolecules* 45 (2012) 607.
- [27] Skompska, M. *Synthetic Metals* 160 (2010) 1.
- [28] Brédas, J-L., Norton, J. E., Cornil, J. & Coropceanu, V. *Accounts of Chemical Research* 42 (2009) 1691.
- [29] A. A. Iribarren. Optoelectrónica orgánica: celdas solares. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de la Habana, Cuba. Consultado: noviembre 2012.
<http://www.cubasolar.cu/biblioteca/Energia/Energia48/HTML/articulo02.htm>
- [30] Gutiérrez-Pérez, R. M. Estudio computacional de la estructura electrónica en moléculas orgánicas y su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias Químicas, UACH, (2009).
- [31] Sun, S., Fan, Z., Wang, Y. & Haliburton, J. *Journal of Materials Science* 40(6) (2005) 1429.
- [32] Sun, S. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 79 (2003) 257.
- [33] Foresman, J. B. & Frisch, A. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Gaussian Inc. (1993).
- [34] Nicolás, M. I., Marin, E., Castro, F. M., & Miranda, R. Algunos aspectos básicos de la química computacional. UNAM México, D.F. (2006).
- [35] Lewars, E. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. Kluwer Academic Publishers (2003).
- [36] Cuevas, G. & Cortés, F. Introducción a la química computacional. Fondo de cultura económica. México (2003).
- [37] Atkins, P.W. Quanta, a Handbook of Concepts. Second Edition. Oxford University Press (1991).
- [38] Levine, I. N. Quantum Chemistry. Fifth edition. Prentice Hall, New York (2000).
- [39] Parr, R. G. & Yang, W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. New York, Oxford University Press. (1989)
- [40] Andrés, J. & Bertrán, J. Química teórica y computacional. Publicacions de la Universitat Jaume I, D. L. (2000).
- [41] Hohenberg P. & Kohn W. *Physical Review B*. 136 (1964) 864.

-
- [42] Löwdin, P. O. *International Journal of Quantum Chemistry*. *S19* (1986) 19.
- [43] Rodríguez-Valdéz, L. M. Caracterización molecular computacional de inhibidores orgánicos de corrosión. Tesis, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, CIMAV.
- [44] <http://www.cecalc.ula.ve/documentacion/tutoriales/gaussian/g94/node38.html>
- [45] Varsano, D. Estudio de las propiedades ópticas de sistemas biológicos mediante la teoría de funcional de la densidad dependiente del tiempo. Trabajo de investigación. Departamento de Física de Materiales Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea. Donostia International Physics Center (DIPC) (2003).
- [46] Ramachandran K.I., Deepa G., Namboori K. *Computational Chemistry and Molecular Modeling*. Coimbatore, India. Springer Verlag Berlin Heidelberg. (2008)
- [47] Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry*. Ed. John Wiley & Sons (1999).
- [48] Flores-Holguín, N.R. Simulación computacional de antiparasitarios basados en el anillo tiadiazólico. Tesis de Doctorado, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, CIMAV, (2007).
- [49] http://www.ua.es/cuantica/docencia/qc_av/qc_av_b/node10.html
- [50] <http://www.cecalc.ula.ve/documentacion/tutoriales/gaussian/g94/node19.html>
- [51] Moncada, J. L., Toro-Labbe, A. *Chemical Physics Letters*, *429* (2006) 161.
- [52] Sánchez-Bojorge, N. A. Estudio químico teórico de oligómeros de fluoreno-tiadiazol y su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Tesis de Maestría en Ciencia de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, CIMAV, (2011).
- [53] Malagoli, M., & Bredas, J. L. *Chemical Physics Letters*, *327*(1-2) (2000) 13.
- [54] Chen, H.-Y., & Chao, I. *Chemical Physics Letters*, *401*(4-6), (2005) 539.
- [55] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, *et al.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [56] GaussView, Version 5, R. Dennington, T. Keith & J. Millam. *Semichem Inc.*, Shawnee Mission KS, (2009).
- [57] Zhao, Y., Schultz, N. E., Truhlar, D. G. *Journal of Chemical Theory and Computation*. *2* (2006) 364.
- [58] Adamo, C. & Barone, V. *Journal of Chemical Physics*. *110* (1999) 6158
- [59] Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics*. *98* (1993) 5648.
- [60] Shirota, Y. & Kageyama, H. *Chemical Reviews*. *107* (2007) 953.
- [61] Gao, W., Wang, S., Xiao, Y., & Li, X. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *98* (2012) 215.
- [62] Jia, J., Zhang, Y., Xue, P., Zhang, P., Zhao, X., Liu, B., & Lu, R. *Dyes and Pigments*, *96*(2) (2013) 407.

-
- [63] Videlot, C., Kassmi, A. E., & Fichou, D. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 63 (2000) 69.
- [64] Sobolev, A. N., Belsky, V. K., Romm, I. P., Chernikova, N. Y. and Guryanova, E. N. *Acta Crystallographica. C* 41 (1985) 967.
- [65] Jia, C., Wan, Z., Zhang, J., Li, Z., Yao, X., & Shi, Y. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 86 (2012) 387.
- [66] Sek, D., Grucela-Zajac, M., Krompiec, M., Janeczek, H., & Schab-Balcerzak, E. *Optical Materials*, 34(8) (2012) 1333.
- [67] Borsenberger, P. M. & Fitzgerald, J.J. *Journal of Physical Chemistry*. 97 (1993) 4815.
- [68] Jacquemin, D., Perpète, E. A., Scuseria, G. E., Ciofini, I., Adamo, C. *Chemical Physics Letters*. 465 (2008) 226.
- [69] Baldenebro-López, J., Castorena-González, J., Flores-Holguín, N., Almaral-Sánchez, J., & Glossman-Mitnik, D. *International Journal of molecular Sciences*. (n/d) (2012).
- [70] Alévêque, O., Leriche, P., Cocherel, N., Frère, P., Cravino, A., & Roncali, J. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 92(9) (2008) 1170.
- [71]http://photonicswiki.org/index.php?title=Classification_and_Examples_of_Liquid_Crystals#Hopping_Mechanism_for_Charge_Transport
Consultado en enero, 2013
- [72]<http://what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/photovoltaics-for-the-next-generation-organic-based-solar-cells-part-1-nanotechnology/>
Consultado en enero, 2013