

CENTRO DE INVESTIGACION EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.



TESIS

ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES
MOLECULARES DE HÍBRIDOS DE FULLERENO-
OLIGOFENILENOVINILENO

Presentado por

Ing. Erika Ivonne López Martínez

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias de Materiales

Asesores

Dr. Daniel Glossman Mitnik

Dr. Alfredo Márquez Lucero

Chihuahua, Chihuahua

Marzo del 2007

Agradecimientos y reconocimientos

Gracias a Dios, a mi familia y a mis amigos porque me han dado muchísimo más de lo necesario para ser feliz en esta vida

Índice

RESUMEN	1
1. INTRODUCCION	2
2. FUNDAMENTOS TEORICOS.....	6
2.1 ASPECTOS GENERALES DE LOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	6
2.2 QUÍMICA COMPUTACIONAL.....	14
2.2.1 Mecánica Molecular	14
2.2.2 Métodos de Estructura Electrónica	15
2.2.2.1 Métodos ab-initio	18
2.2.2.2 <i>Métodos semiempíricos.</i>	24
2.2.2.3 <i>Our N-layered Integrated Molecular Orbital + molecular Mechanics: ONIOM</i>	26
2.2.3. Espectro Electrónico y Fluorescencia	28
3. DISEÑO EXPERIMENTAL	29
3.1. Equipo y Software empleado.	29
3.1.1 Gaussian®03W	29
3.1.2 GaussView 3.0	31
3.1.3 Materials Studio	31
3.2. Sistemas caracterizados	33
3.3 Detalles Computacionales.....	37
3.3.1 Cálculo de Optimización y Frecuencias	37
3.3.2 Cálculo del espectro electrónico	39
3.3.3 Cálculo de Fluorescencia	39
3.3.4 Intervalo Orbital Molecular Ocupado de más Alta Energía (HOMO) – Orbital Molecular Desocupado de más Baja Energía (LUMO).	39
3.3.5 Efectos del disolvente	39
4 RESULTADOS Y DISCUSION	41
4.1 Validación del Método Teórico Utilizado.....	41
4.2 Cálculo de optimización y frecuencias	50
4.3 Cálculo del espectro electrónico.....	55
4.4 Cálculo de la Fluorescencia	66
4.5 Análisis del Orbital Molecular Ocupado de más Alta Energía (HOMO) y del Orbital Molecular Desocupado de más Baja Energía (LUMO).....	73
5 CONCLUSIONES.....	96
6 BIBLIOGRAFIA.....	98

Resumen

El trabajo de investigación que se describe en la presente memoria pretende racionalizar las propiedades estructurales y electrónicas de híbridos de fullereno oligofenileno vinileno mediante la utilización de cálculos químico-cuánticos. .

Los cálculos teóricos se han realizado utilizando, principalmente, la teoría del funcional de la densidad (DFT), tanto para la determinación de las propiedades estructurales como para obtener los espectros electrónicos; en este último caso, en su versión dependiente del tiempo (TDDFT).

Los sistemas estudiados en el presente trabajo son las moléculas 3PV, 4PV, FP, C₆₀3PV y C₆₀4PV, las cuales fueron utilizadas como sistemas de referencia en la validación del método empleado. Además se estudiaron las propiedades electrónicas de cadenas oligoméricas de *p*-fenileno vinileno para determinar como el incremento de unidades espectroscópicas afectaba el carácter de las mismas y a partir de estos resultados efectuar cambios estructurales en los híbridos de fullereno oligofenileno vinileno para mejorar la transferencia electrónica en el sistema donador-aceptor. Por último se analizó el cambio del fullereno por un nanotubo. En general, se pretende analizar el efecto que las distintas modificaciones de la estructura química tienen sobre la capacidad donadora y aceptora de electrones de los sistemas bajo estudio para elegir el mejor sistema donador/aceptor y aplicarlo en dispositivos fotovoltaicos

1. INTRODUCCION

Aunque los materiales inorgánicos son los más utilizados en las celdas fotovoltaicas (i.e., la conversión de la luz solar en energía eléctrica), en las últimas tres décadas se han desarrollado dispositivos fotovoltaicos orgánicos [1]. Este campo comenzó con la aplicación de pequeñas moléculas orgánicas (pigmentos) y a partir del desarrollo de los polímeros semiconductores, dichos materiales se han incorporado a las celdas solares obteniéndose mejoras notables [2].

Una diferencia importante con respecto a los semiconductores inorgánicos en estado sólido es que los semiconductores orgánicos cuentan con una reducida movilidad de los portadores de carga, la cual tiene un gran efecto en el diseño y eficiencia de los mismos. Sin embargo, tienen coeficientes de absorción altos (usualmente $\geq 10^5 \text{cm}^{-1}$), lo cual balancea parcialmente las bajas movilidades, dando altas absorciones aún en dispositivos de espesores $< 100 \text{nm}$.

Otra diferencia, es la corta longitud de difusión de los excitones (par hueco-electrón) en estos materiales desordenados y amorfos. Estos excitones son un intermediario importante en el proceso de conversión de la energía solar y usualmente se requieren fuertes campos eléctricos para disociarlos a portadores de carga libres, los cuales son los productos finales deseados para la conversión fotovoltaica.

La mayoría de los semiconductores orgánicos son conductores de huecos y tienen una banda prohibida alrededor de 2 eV, la cual es considerablemente más alta que la del silicio (material inorgánico más utilizado actualmente en las celdas fotovoltaicas) y por lo tanto limita fuertemente la captación del espectro solar. Sin embargo, debido a la flexibilidad química para modificaciones en los semiconductores orgánicos, vía métodos de síntesis química, así como la perspectiva de bajo costo y producción a gran escala conduce a la investigación en este campo por parte de la industria y la academia.[2]. Actualmente este campo está siendo investigado intensamente con el propósito de generar fotodetectores de gran área y celdas solares [3].

En la primera generación de celdas fotovoltaicas orgánicas se colocaban capas orgánicas sencillas entre dos electrodos de metal con diferentes funciones de trabajo. La eficiencia de conversión de potencia reportada fue generalmente pobre (en el rango de 10^{-3} a 10^{-2}), pero alcanzó un notable 0.7 % en diodos de merocianina. En este caso, la capa orgánica fue depositada entre un electrodo metal-óxido metálico y un electrodo de metal, esto realzó el efecto barrera de Schottky [dispositivo metal-aislante-semiconductor (MIS, por sus siglas en inglés)] [2].

La siguiente brecha fue alcanzada introduciendo el concepto de bicapa-heterojuntura, en el cual dos capas orgánicas con propiedades específicas para el transporte de electrones o huecos fueron situadas entre los electrodos. Tang [4] reportó, en 1986, una eficiencia de conversión de potencia del 1%

para dos materiales: un derivado de la ftalocianina como semiconductor tipo *p* y un derivado del perileno como semiconductor tipo *n*, dispuestos entre un óxido conductor transparente y un electrodo metálico semitransparente [2].

Hiramoto y *col* [5], fueron los pioneros en introducir el concepto de una celda orgánica con una estructura apilada, uniendo dos dispositivos de heterojuntura. Ellos también desarrollaron una estructura de 3 capas p-i-n, con una intercapa co-depositada entre la capa p (conductora de huecos) y la capa n (conductora de electrones). Entre tanto, el campo de los polímeros conjugados maduró y el primer dispositivo de una capa basado en estos materiales recientemente desarrollados fue presentado. Estos dispositivos mostraron eficiencias de conversión de potencia menores de 0.1 % [2].

Por otra parte, la explotación de las propiedades electrónicas particulares de los Fullerenos (C_{60}) para la conversión de la energía solar se convirtió en un campo de investigación intensivo. [6]. Por lo que, para mejorar la disociación de excitones y el transporte de carga hacia los electrodos, los materiales orgánicos se han asociado a aceptores de electrones como el C_{60} . [7]

A causa de la transferencia electrónica fotoinducida del polímero conjugado excitado ópticamente hacia la molécula del C_{60} y el incremento en la fotoconductividad a partir de la adición del mismo a los polímeros conjugados [2], se han hecho modificaciones con películas delgadas de fullereno en los dispositivos fotovoltaicos obteniéndose propiedades fotoelectroquímicas únicas [6].

Recientemente, se propuso un nuevo concepto de celdas basadas en mezclas interpenetradas de donadores (polímero-conductor de huecos-tipo p) y aceptores (molécula de C_{60} -conductora de electrones-tipo n) depositadas entre dos contactos asimétricos (dos metales con diferentes funciones de trabajo) [8]. La eficiencia de conversión de energía que se ha reportado para este tipo de dispositivos es de hasta un 3.5% [2,19]. Los híbridos de fullereno-oligofenileno como el C_{60} -3-Oligofenileno (C_{60} -3PV) y el C_{60} -4-Oligofenileno (C_{60} -4PV) han sido incorporados en celdas fotovoltaicas mediante la técnica de spin-casting, depositando el compuesto sobre un sustrato de vidrio cubierto con Óxido de Indio-Estaño y depositando una película de Aluminio en la parte superior.

En tal configuración, el compuesto no sólo es capaz de generar huecos y electrones bajo la irradiación de luz sino que además provee rutas para su subsecuente recolección en los electrodos opuestos y se obtiene una fotocorriente [3]. La eficiencia reportada para estos dispositivos, ITO/ C_{60} -3PV/Al y ITO/ C_{60} -4PV/Al, es igual a 0.01% y 0.03% respectivamente. Aunque la eficiencia obtenida es mayor por dos órdenes de magnitud que en el caso de celdas fotovoltaicas construidas con películas de Oligo-Fenileno (OPV) puro, el funcionamiento de estos dispositivos no es tan bueno como el observado en celdas solares base PPV (poli-*p*-Fenileno),. Armaroli y *col* [3] consideran que la baja eficiencia obtenida pudiera ser el resultado de una baja contribución de la transferencia electrónica fotoinducida de la molécula de Oligofenileno (OPV) hacia el C_{60} .

JUSTIFICACION

Los polímeros semiconductores, son materiales orgánicos conjugados que, combinan las propiedades opto-electrónicas de los semiconductores con las propiedades mecánicas y las ventajas de procesamiento de los plásticos [9]. El fácil procesamiento de los polímeros comparado con el de los semiconductores inorgánicos convencionales ofrece el enorme potencial de ahorrar costos en las distintas aplicaciones donde son utilizados [10].

En estudios recientes, se ha observado que en compósitos de polímero/fullereno existe una transferencia electrónica fotoinducida de los oligómeros y/o polímeros conjugados hacia el C₆₀, la cual es metaestable y reversible por lo que presenta una fuerte atracción para la aplicación de estos compuestos en dispositivos fotovoltaicos [3].

Una manera de analizar las propiedades electrónicas de los semiconductores orgánicos es mediante la química computacional. Ésta puede utilizarse para determinar la estructura de las moléculas y calcular propiedades espectroscópicas, entre otras. Podemos utilizarla también como herramienta predictiva. Por ejemplo, permite “experimentar” con una sustancia, conocer muchas de sus propiedades sin necesidad de sintetizarla, de modo que se puede orientar a un investigador experimental sobre qué molécula va a tener las características que él desea, y que éste directamente sintetice y analice aquélla que más le interese, ahorrándole tiempo y dinero.

HIPOTESIS

Debido a que Armaroli y *col* [3] consideran que la eficiencia obtenida en los dispositivos fotovoltaicos antes mencionados es a causa de la baja contribución de transferencia electrónica fotoinducida desde la cadena del Oligofenilenovinileno (OPV) hacia el Fullereno, se ha definido como hipótesis de este trabajo que mediante un cambio en la estructura molecular de la cadena del OPV, la eficiencia en los dispositivos fotovoltaicos se podría ver incrementada. Esto será posible debido a que al cambiar la estructura de los híbridos de fullereno-oligofenilenovinileno se afectarán, por consecuencia, sus propiedades electrónicas: energía del HOMO y LUMO, $\Delta E(\text{Gap})$, con lo cual se espera que la contribución de transferencia electrónica del OPV hacia el C₆₀ se incremente. Para llevar a cabo este estudio se empleará a la química computacional como herramienta.

OBJETIVO PRINCIPAL

Realizar un estudio teórico empleando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) para determinar en ciertos sistemas orgánicos, aquellas propiedades moleculares que se relacionan con la eficiencia de conversión de energía en un dispositivo fotovoltaico y establecer si estas moléculas pueden o no, ser empleadas en tales dispositivos.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtener a través de cálculos teóricos, las propiedades moleculares de los sistemas sintetizados por Armaroli *et al* [3]. para la validación del método teórico utilizado. Los sistemas son:
 1. 3PV- 3-Fenilenovinileno.
 2. 4PV- 4-Fenilenovinileno
 3. FP- Fulleropirrolidina
 4. C₆₀-3PV- Fulleren-3-Oligo-Fenilenovinileno
 5. C₆₀-4PV- Fulleren-4-Oligo-Fenilenovinileno
- Analizar teóricamente las propiedades electrónicas de los distintos oligómeros de fenilenovinileno, iniciando con 3 unidades repetitivas e incrementando la longitud de la cadena hasta un máximo de 8 unidades.
- Efectuar una comparación entre las cadenas oligoméricas propuestas y las sintetizadas por Armaroli *et al* [3] para establecer como la extensión del esqueleto oligomérico afecta la estructura molecular y, en consecuencia , a las propiedades electrónicas de los sistemas estudiados.
- Proponer nuevas estructuras de híbridos de fulleren-oligofenilenovinileno para la obtención de sistemas donador/aceptor en los cuales las propiedades electrónicas se vean mejoradas.
- Evaluar el efecto que las distintas modificaciones de la estructura química tienen sobre la capacidad donadora y aceptora de electrones en los sistemas bajo estudio.

2. FUNDAMENTOS TEORICOS

2.1 ASPECTOS GENERALES DE LOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Aspectos Económicos

Los materiales fotovoltaicos clásicos cuentan con un desfavorable costo estructural comparados con las tecnologías alternativas de energía renovable; sin embargo, el creciente interés en esta tecnología se debe a los materiales fotovoltaicos son la única fuente de energía verdaderamente móvil (transportable) y renovable disponible en nuestros días [11].

En el 2004 la producción de la industria fotovoltaica rebasó la barrera de 1 GW y se convirtió en un negocio de €5.8 billones, Figura 1. De 1999 al 2004, el mercado europeo creció de un 20 a un 26% alcanzando en el 2004 cerca de 310 MWp. Con una velocidad de crecimiento de más de 40% durante los últimos 5 años, la industria fotovoltaica es la de más rápido crecimiento a nivel mundial. Para mantener esta velocidad de crecimiento, la industria fotovoltaica necesita, no solo de una política confiable para asegurar el retorno de las inversiones sino también de innovaciones continuas e investigación.

Aspectos Tecnológicos

Esto conduce a la búsqueda de nuevos desarrollos con respecto a los materiales utilizados y su consumo, diseño de dispositivos, confiabilidad y tecnologías de producción así como nuevos conceptos para incrementar la eficiencia total. Aproximadamente el 90% de la producción actual en dispositivos fotovoltaicos utiliza tecnología basada materiales inorgánicos como el silicón cristalino [12].

Las celdas solares monocristalinas de silicón pueden captar alrededor del 24% de la energía solar incidente. Sin embargo, para manufacturar estas celdas se emplean procesos intensivos que requieren de mucha energía ya que se necesitan temperaturas de 400 a 1400°C, conduciendo a costos de producción relativamente altos y bajos factores de conversión, – energía generada durante su tiempo de vida dividido entre la energía invertida para su producción.

Si se utilizan semiconductores orgánicos se requiere menos energía debido a que estos utilizan métodos de fabricación más simples [13]. Su arquitectura compleja químicamente flexible permite el diseño de semiconductores orgánicos con las propiedades y técnicas de procesamiento deseadas. Además, los materiales fotovoltaicos orgánicos cuentan con muchas características atractivas, entre ellas:

- El potencial de ser *flexibles y semitransparentes*,
- Pueden ser fabricadas en un *proceso de impresión continuo*,
- Recubrimiento de *grandes áreas*,
- *Facilidad de integración* en diferentes dispositivos,
- *Significativa reducción de costos comparados* con las soluciones tradicionales,
- Substantiales *ventajas ecológicas y económicas* [11]

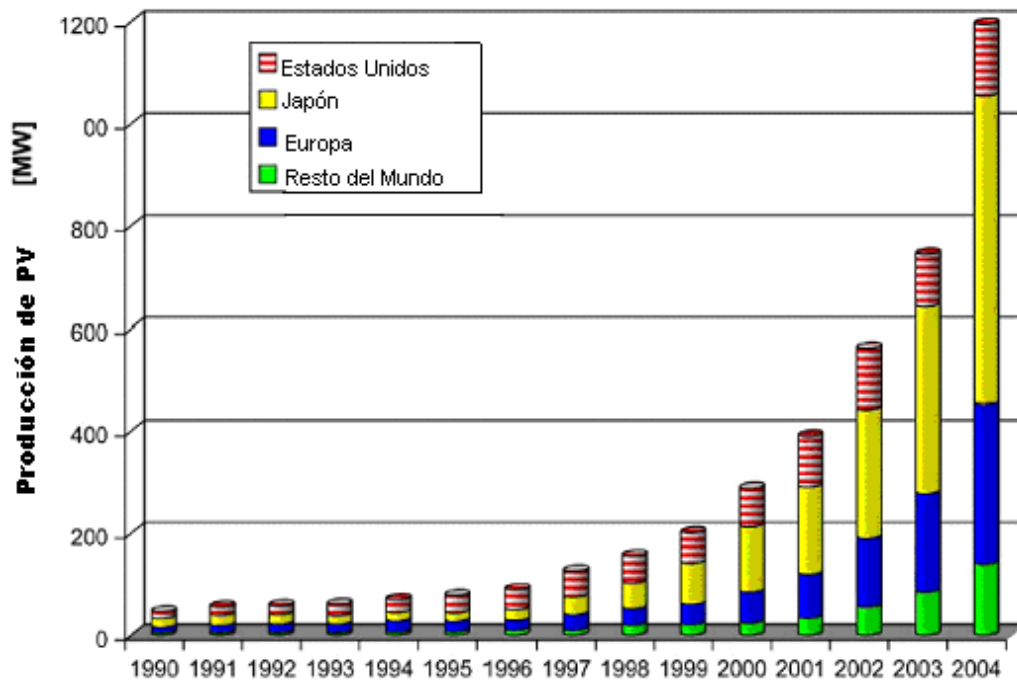


Figura 1. Producción mundial de módulos/celdas fotovoltaicas de 1990 al 2004

Sin embargo, la eficiencia de conversión de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos todavía es mucho más baja comparada con los fotovoltaicos inorgánicos. Esto se atribuye a una eficiencia reducida de foto-generación de portadores de carga y a la alta resistividad eléctrica de los materiales orgánicos, causado por la baja densidad y movilidad de los portadores de carga [14]. Hasta nuestros días, la eficiencia en conversión de energía fotovoltaica para diferentes celdas orgánicas en estado sólido se encuentra en un rango del 1% al 4% [2].

El proceso de operación de un dispositivo fotovoltaico orgánico a nivel molecular consiste en tres pasos consecutivos fundamentales: (1) Absorción de luz, (2) creación de cargas separadas en la interfase donador-aceptor y (3) transporte selectivo de cargas a través del dispositivo para la apropiada recolección en los electrodos, Figura 2 [15]. Un pre-requisito para una alta eficiencia de conversión de los fotones en corriente eléctrica es que los huecos y electrones no se recombinen antes de ser dirigidos hacia el circuito externo. Para reducir la recombinación, los electrones y huecos son transportados preferencialmente en diferentes materiales o fases.

Por ejemplo, en el caso de dispositivos de estructura donador-aceptor, es ideal un material aceptor con una buena conductividad electrónica y un material donador con una buena conductividad de huecos. Por lo tanto, es importante un estado metaestable fotoinducido de separación de cargas, así como también alta movilidad de los portadores de carga [16].

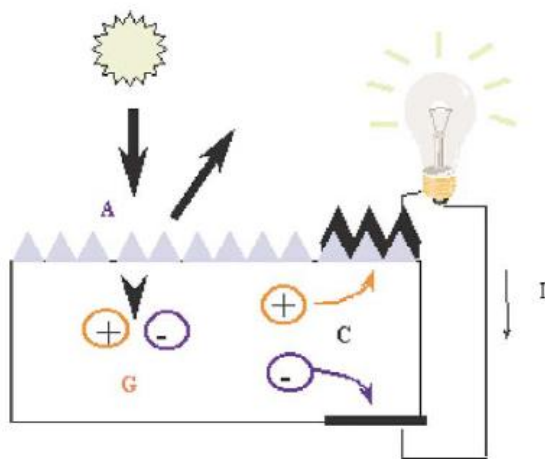
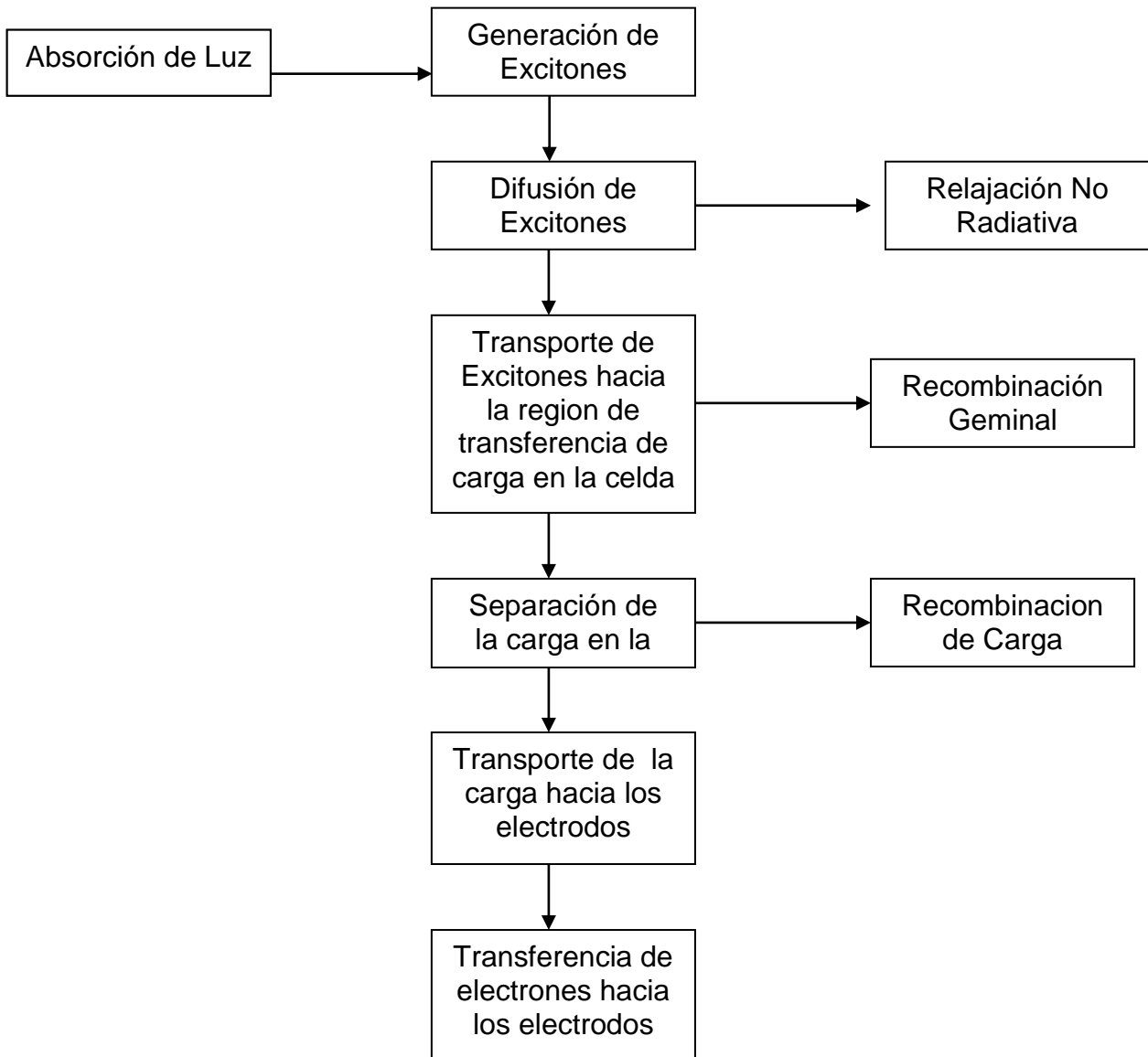


Figura 2. Proceso de operación de un dispositivo fotovoltaico. Los fotones de la luz solar son absorbidos dentro del dispositivo (A), los portadores son generados por la disociación de excitones (G), los portadores son recolectados por los electrodos y conducidos dentro del circuito externo.

En la Figura 3, se muestran los pasos de la conversión de luz solar en potencia eléctrica y mecanismo de pérdida. La luz que no es convertida a electricidad es convertida a calor y eventualmente contribuye a daños [15].

Los polímeros conjugados son una nueva clase de materiales que combinan las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores con las ventajas de procesamiento y propiedades mecánicas de los polímeros. [17]. A causa de esto los polímeros semiconductores han recibido una creciente atención como materiales fotovoltaicos [18]. Estos pueden ser depositados a baja temperatura sobre sustratos flexibles utilizando métodos de deposición simples y económicos como spin o blade coating [13].

El potencial de los materiales orgánicos semiconductores para transportar corriente eléctrica y absorber luz del espectro solar en el ultravioleta (UV) visible es debido a la hibridación sp^2 de los átomos de carbono. Por ejemplo, en los polímeros conductores, el electrón en el orbital p_z de cada átomo hibridado de carbono formará enlaces π con los electrones de los orbitales vecinos p_z en una cadena lineal de átomos de carbono hibridados, lo cual conduce a la dimerización por su estructura alternada de enlaces dobles y sencillos. Debido al efecto isomérico, estos electrones π son de naturaleza deslocalizada, resultando en una alta polarizabilidad electrónica [2].



$$\text{Energía Solar Incidente} = \text{Electricidad} + \text{Calor}$$

Figura 3. Mecanismo de conversión y pérdida de luz en energía eléctrica.

Un polímero conjugado consiste de un gran número de segmentos llamados cromóforos o unidades espectroscópicas las cuales absorben y emiten luz. La excitación puede viajar entre esas unidades espectroscópicas a lo largo de la cadena o entre varias partes de la misma dependiendo de su conformación [9].

En estudios recientes, se ha observado que en compósitos de polímero/fullereno existe una transferencia electrónica fotoinducida de los oligómeros y/o polímeros conjugados hacia el C_{60} , la cual es metaestable y reversible por lo que presenta una fuerte atracción para la aplicación de estos compuestos en dispositivos fotovoltaicos [3].

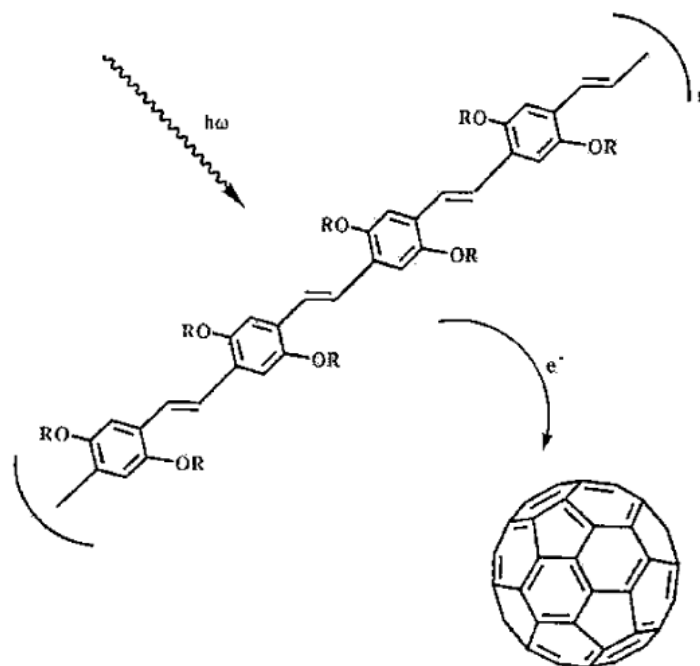


Figure 4. Transferencia de carga fotoinducida en compósitos polímero/fullereno [17].

La transferencia de carga fotoinducida del polímero conjugado hacia el fullereno es ultrarrápida (\sim) con una alta eficiencia cuántica aproximándose a la unidad (100%), debido a que la velocidad de transferencia de carga es más rápida que cualquier otro proceso de recombinación radiativo y no radiativo. Subsecuentemente, una desactivación de la fotoluminiscencia (PL) (quenching) ocurre por la transferencia de carga ultrarrápida.

Por lo tanto, la transferencia electrónica ultrarrápida fotoinducida con la separación de cargas de larga vida en el compuesto de polímero conjugado/fullereno proporciona una manera efectiva de superar la anticipada recombinación de cargas en el sistema y por lo tanto mejora la respuesta opto-electrónica [17].

En las celdas orgánicas de heterojuntura en bulto, Figura 5, se mezclan dos diferentes materiales orgánicos, los cuales poseen propiedades de donador y aceptor de electrones, para crear un material que sea capaz de generar cargas bajo iluminación, transportarlas y recolectar esas cargas fotogeneradas hacia un circuito externo [19].

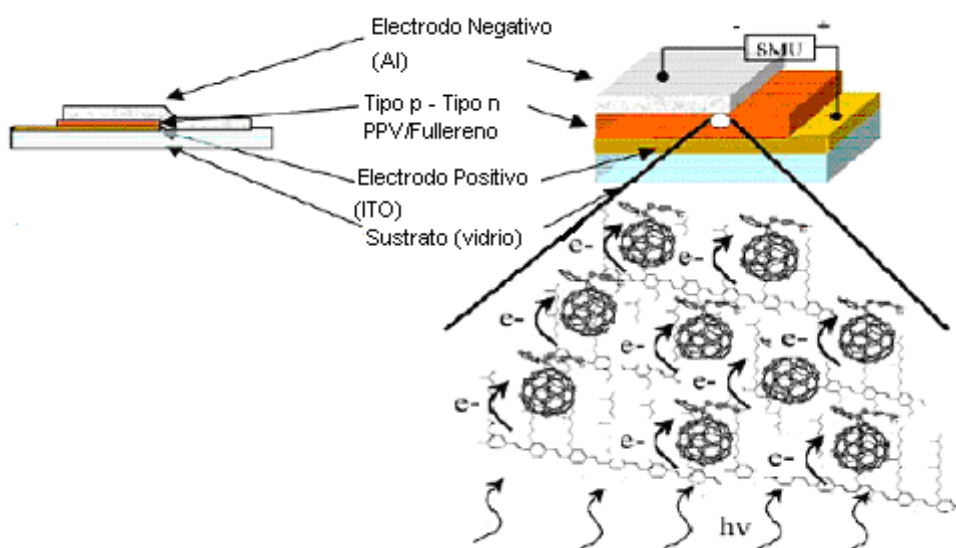


Figure 5. Dispositivo fotovoltaico. La capa orgánica, polímero/fullereno, es depositada entre dos electrodos metálicos. El espesor de la capa fotovoltaica es de $\sim 100\text{nm}$ [9].

Este material se incorpora en un dispositivo fotovoltaico depositándolo por spin casting entre un sustrato de vidrio cubierto de Oxido de Indio/Estaño (ITO) y un contacto de metal de Aluminio [3]. En algunas configuraciones (Figura 6), es incluida una capa de poli (3,4-etilenedioxitiofeno)-poli(estirensulfonato), PEDOT:PSS [14].

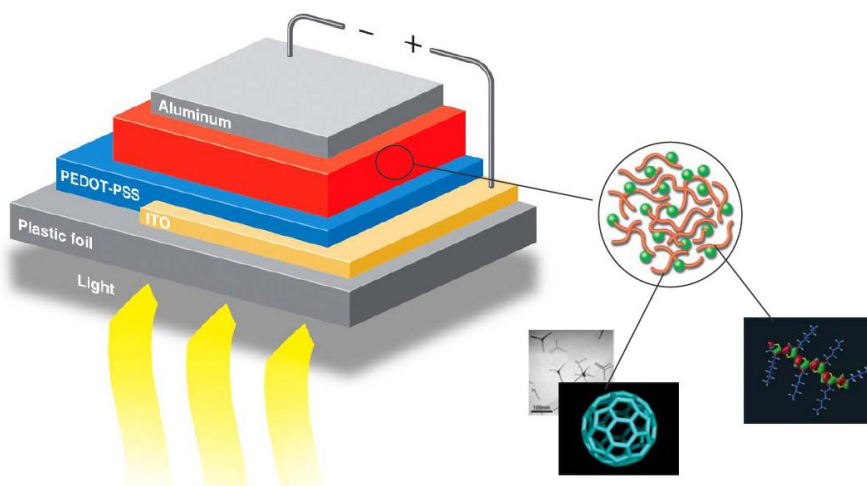


Figure 6. Heterojuntura en Bulto [20]

La diferencia en la solubilidad de los componentes en los solventes orgánicos usados para la preparación de la película y su limitada miscibilidad causa segregación de fase. Esta tendencia de segregación de fases tiene que ser adaptada para optimizar la fotogeneración y el transporte de cargas. Debido a que las cargas se forman preferencialmente en la interfase donador-aceptor un mezclado íntimo del donador-aceptor es benéfico para la separación de cargas [21].

Además es necesario para lograr un transporte eficiente de los huecos a los electrodos a través del donador y el transporte de los electrones a través de la fase aceptora, Figura 7. Por estas razones el donador y el aceptor deben de estar organizados hacia una red bicontinua con segregación de fase. [21].

En la Figura 8 cada componente del compuesto de heterojuntura en bulto debe proveer un camino continuo para el transporte de las cargas separadas hacia los contactos. Los caminos de transporte están indicados para las cargas positivas por líneas punteadas y por flechas llenas para las cargas negativas [11]

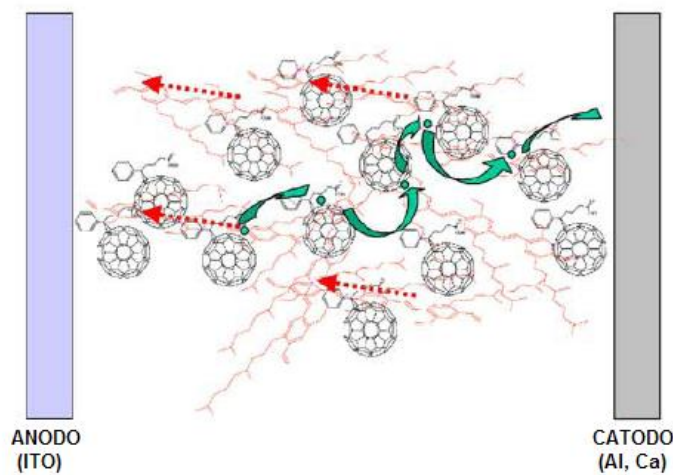


Figure 7. Esquema del transporte de carga en compósitos de heterojuntura en bulto [11].

La esencia de la heterojuntura en bulto es mezclar íntimamente el componente donador y aceptor en volumen en bulto de tal manera que cada interfase donador-aceptor se encuentre a una distancia menor que la longitud de difusión de los excitones de cada sitio activo, Figura 8.

Debido a que la interfase se encuentra dispersa a través de todo el bulto se espera que no existan pérdidas debido a la corta longitud de difusión de los excitones, idealmente todos los excitones serán disociados dentro de su tiempo de vida. Bajo esta concepción, las cargas también serán separadas dentro de las diferentes fases y por lo tanto la recombinación se reduce fuertemente y la fotocorriente se incrementará. Esta configuración requiere una ruta de percolación para el transporte de huecos y electrones hacia los contactos. En otras palabras, las fases donadoras y las aceptoras tienen que formar una red bicontinua e interpenetrada (Figura 9). Razón por la cual, los dispositivos heterojuntura en bulto son mucho más sensibles a la morfología de la mezcla [2].

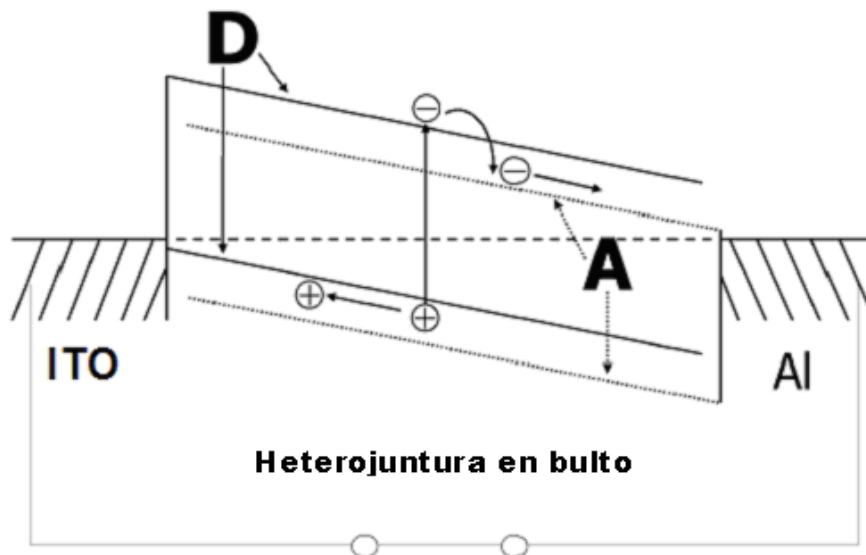


Figure 8. El donador (D) es mezclado con el aceptor (A) a través de toda la película. Por lo tanto, los excitones fotogenerados pueden ser disociados a cargas en cualquier lugar.

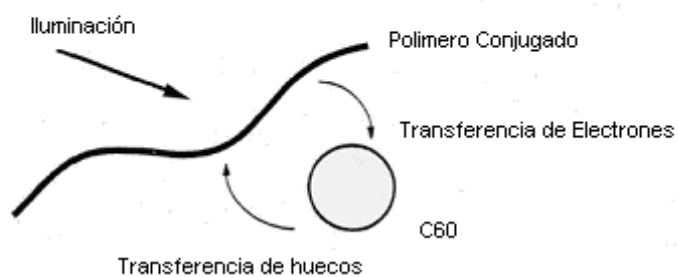
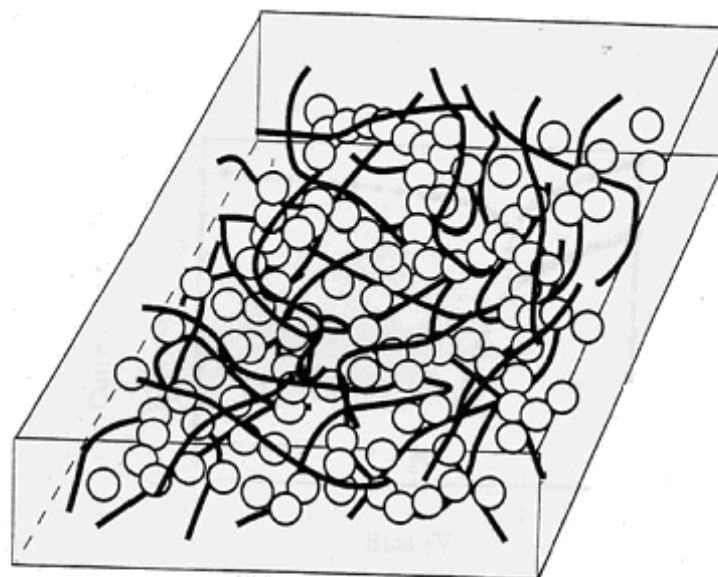


Figure 9. Compósito de fases interpenetradas bicontinuas separadas Donador/Aceptor [17].

2.2 QUÍMICA COMPUTACIONAL

La Química Computacional simula numéricamente estructuras químicas y reacciones, con base en las leyes fundamentales de la Física. Permite estudiar fenómenos químicos ejecutando cálculos en computadoras. Algunos métodos pueden ser utilizados para modelar no solo moléculas estables, sino también intermediarios inestables y estados de transición. De esta manera es posible adquirir información difícil de obtener experimentalmente acerca de moléculas y procesos [22].

Dentro de la Química Computacional se pueden definir dos grandes áreas:

- Mecánica Molecular
- Teoría de la estructura electrónica

Ambas ejecutan los mismos principios básicos:

- Computan la energía de una estructura molecular particular, es decir, el arreglo espacial de átomos o de sus electrones y núcleo.
- Ejecutan la optimización de geometrías, la cual localiza la estructura molecular de menor energía. La geometría optimizada es función de la energía ya que las fuerzas interatómicas dependen de la primera derivada de la energía con respecto a la posición atómica.
- Computan las frecuencias vibracionales de las moléculas, resultado del movimiento interatómico dentro de la molécula. Las frecuencias dependen de la segunda derivada de la energía con respecto a la estructura atómica.

2.2.1 Mecánica Molecular

La Mecánica Molecular utiliza las leyes de la Física Clásica para predecir las estructuras y propiedades de las moléculas. Se utiliza un campo de fuerza, caracterizado por un conjunto de ecuaciones que define cómo varía la energía potencial de la molécula con las posiciones de los átomos que la componen. Este campo de fuerzas requiere la utilización de parámetros como constantes de fuerzas, longitudes de enlace, **entre otros** que ajusten en las ecuaciones y tipos de átomos con los datos conocidos experimentalmente, además de una serie de "átomos tipo" que definan las características y comportamiento de un elemento dentro de un contexto químico específico [22].

La Mecánica Molecular (MM) está soportada en un modelo matemático de una molécula como una colección de pelotas (átomos) ligadas por resortes (enlaces).

El principio detrás de la MM es expresar la energía de una molécula como función de la resistencia hacia el estiramiento y oscilación de los enlaces así como la acumulación de átomos y usar esta ecuación de energía para encontrar las longitudes de enlace, ángulos y diedros correspondientes a la geometría de energía mínima.

En otras palabras, la MM utiliza un modelo mecánico conceptual de una molécula para encontrar su geometría de mínima energía. La forma de la expresión matemática para la energía y los parámetros en ella, constituyen un campo de fuerza debido a esto son llamados métodos de campos de fuerza [23].

Los electrones no se tratan explícitamente en este tipo de métodos. Los efectos electrónicos se incluyen implícitamente en los campos de fuerza a través de parámetros. Esta aproximación permite que este tipo de métodos sea adecuado para estudiar sistemas muy grandes, ya que su costo computacional es menor que el de los métodos cuánticos. Sin embargo, tienen importantes limitaciones como son:

- Cada campo de fuerza genera buenos resultados sólo para una limitada clase de moléculas que se relacionan con aquellas para las cuales se parametrizaron.
- Debido al tratamiento que se le da a los electrones, estos métodos no pueden tratar problemas químicos donde predominen los efectos electrónicos [22].

2.2.2 Métodos de Estructura Electrónica

Para describir el estado de un sistema en mecánica cuántica, se postula la existencia de una función de las coordenadas de las partículas y del tiempo, ψ , llamada función de onda o función de estado. La función de onda contiene toda la información que es posible conocer acerca del sistema. Dentro de una aproximación no relativista, ψ se obtiene de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Si la función de energía potencial del sistema no depende del tiempo, entonces el sistema puede estar en uno de sus estados estacionarios de energía constante. Dichos estados estacionarios se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

En esta ecuación diferencial de valores propios, \hat{H} es el operador Hamiltoniano asociado a la energía del sistema de electrones y núcleos, ψ es la función de onda que describe el estado del sistema y E es la energía total del sistema en dicho estado.

El Hamiltoniano molecular contiene términos de movimiento y atracción/repulsión entre las diferentes partículas. Así, se incluyen términos asociados a la energía cinética de los núcleos y de los electrones, repulsión entre los núcleos, atracción entre núcleos y electrones y repulsión entre electrones. Aquí, ψ es una función de onda de muchos electrones y \hat{H} el operador Hamiltoniano, el cual está dado por unidades atómicas por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{electrones}} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A^{\text{nucleo}} \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_i^{\text{electrones}} \sum_A^{\text{nucleo}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^{\text{electrones}} \sum_{<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<}^{\text{nucleo}} \sum_B \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

donde:

Z = es la carga nuclear,

M_A = es la proporción de masa del núcleo A a la masa de un electrón,

R_{AB} = es la distancia entre los núcleos A y B,

r_{ij} = es la distancia entre los electrones i y j,

r_{iA} = es la distancia entre el electrón i y el núcleo A.

La ecuación de Schrödinger de muchos electrones no puede ser resuelta exactamente (o al menos no ha sido resuelta) aun para un sistema simple de dos electrones como el átomo de helio o la molécula de hidrógeno. Para proporcionar métodos prácticos, es necesario el uso de aproximaciones, tales como la aproximación de Born-Oppenheimer, Hartree-Fock y la aproximación de la *Combinación Lineal de Orbitales Atómicos* [24]:

1. Aproximación de Born- Oppenheimer

Esta aproximación se basa en la enorme diferencia de masa entre los electrones y los núcleos. Los núcleos son mucho más pesados por lo que se mueven mucho más lento que los electrones. En la aproximación Born-Oppenheimer se asume que ambos movimientos están desacoplados. En una primera etapa, se considera que los electrones se mueven alrededor de los núcleos para una determinada posición de éstos, es decir, como si estuviesen fijos.

En una segunda etapa, se estudia el movimiento nuclear. Esto supone que los electrones se reajustan rápidamente a cualquier cambio de configuración nuclear. Ésta es una aproximación frecuentemente aceptable, debido a las distintas escalas temporales entre el movimiento electrónico y el nuclear [25], la cual conduce a la ecuación electrónica de Schrödinger:

$$H^{el} \Psi^{el} = E^{el} \Psi^{el} \quad (3)$$

$$\hat{H}^{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^{electrones} \nabla_i^2 - \sum_i^{electrones} \sum_A^{nucleo} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^{electrones} \sum_{<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

El término en la ecuación 2 que describe la energía nuclear cinética es cero por lo que ya no aparece en la ecuación 4 y el término Coulombico núcleo-núcleo en la ecuación 3 es una constante. Este último tiene que ser agregado a la energía electrónica, E^{el} , para obtener la energía total, E , para el sistema.

$$E = E^{el} + \sum_{A < B}^{nucleo} \sum \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (5)$$

La masa nuclear no aparece en la ecuación electrónica de Schrödinger, esto significa que los efectos másicos (efectos de los isótopos) sobre las propiedades y reactividades químicas son de diferente origen [24].

II. Aproximación Hartree-Fock.

La función de onda que describe los electrones del sistema considera el movimiento de cada electrón independientemente. En la práctica, los electrones individuales son confinados a funciones denominadas Orbitales Moleculares, las cuales son determinadas asumiendo que el efecto del resto de electrones sobre cada electrón se tendrá en cuenta a través de un potencial promedio. La función de onda ψ se expresa en la forma de un determinante de Slater (producto antisimétrico de funciones monoeléctricas que, en el caso de átomos son orbitales atómicos y en el caso de moléculas, orbitales moleculares), de forma que se satisface el principio de antisimetría.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \chi_n(2) \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \chi_n(N) \end{vmatrix} \quad (6)$$

Aquí, χ_i es el spin del orbital y es el producto espacial de la función espacial u orbital molecular, ψ_i , y la función spin, α ó β .

El conjunto de funciones monoeléctricas que proporcionan la **mejor** función de onda se puede obtener haciendo uso del principio variacional, según el cual, cualquier función definida correctamente para un sistema proporciona un valor esperado de la energía mayor o igual que el valor exacto de la energía del

estado fundamental. La aplicación de este procedimiento da lugar a las ecuaciones de Hartree-Fock, en las que intervienen los orbitales atómicos/moleculares y sus energías y los operadores de Coulomb y de intercambio. Debido a que las soluciones de estas ecuaciones dependen de las funciones que se desea obtener, la resolución de las mismas se lleva a cabo utilizando un método iterativo denominado método del campo autoconsistente o SCF y da como resultado un conjunto de orbitales atómicos/moleculares y energías orbitales.

III. Aproximación de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos

La aproximación de HF implica la resolución iterativa de un sistema de ecuaciones integro-diferenciales que entraña gran dificultad, de manera que sólo es factible para átomos y moléculas diatómicas. Para sistemas mayores, es necesario introducir una nueva aproximación, propuesta en 1951 por C.C.J. Roothaan y G.G. Hall, que consiste en expresar los orbitales moleculares como una combinación lineal de un conjunto finito (un conjunto de bases) conocido como funciones de base. Estas funciones acostumbran a estar centradas en los átomos de la molécula y se suelen denominar, de forma general, orbitales atómicos, de ahí que la aproximación se simbolice con el acrónimo CLOA.- Combinación Lineal de Orbitales Atómicos [24].

Existen diversos métodos, caracterizados por el distinto nivel de aproximación matemática, para la resolución de la ecuación de Schrödinger. Una de las clasificaciones más empleadas por los químicos computacionales es la que distingue entre métodos semiempíricos, métodos *ab initio* y el método del funcional de la densidad.

2.2.2.1 Métodos *ab-initio*

El término *ab initio* proviene del latín “desde el principio”. Este nombre es dado a los cálculos que son directamente derivados de principios teóricos sin incluir datos experimentales. Este es un cálculo químico cuántico aproximado. Las aproximaciones hechas son matemáticas, las cuales emplean los funcionales más simples para una función o encuentran una solución aproximada a una ecuación diferencial [23].

Utilizan valores de algunas constantes físicas como lo son:

- La constante de Planck, h
- La velocidad de la luz, c
- La carga del electrón

En contraste con los métodos semiempíricos los métodos *ab initio* computan con más precisión las predicciones de las propiedades moleculares y en un amplio rango de sistemas, sin tener que limitarse a una clase específica de sistema molecular.

La desventaja de estos métodos es que son poco costeables computacionalmente, ya que los cálculos toman mucho tiempo de cómputo y ocupan grandes espacios de memoria.

a) Métodos Hartree Fock

El método de cálculo *ab initio* más común es la aproximación Hartree – Fock (HF), en la que se aplican varias aproximaciones. La primera es la aproximación de campo central, la cual consiste en integrar el término de repulsión para tener la repulsión Coulombiana electrón-electrón, esto nos permite tener un promedio del efecto de repulsión, más no la interacción de repulsión explícita. Hartree – Fock es un cálculo variacional, lo que significa que la energía calculada es igual o mayor que la energía verdadera.

Una de las ventajas de este método es que la ecuación de Schrödinger se “rompe” en muchas ecuaciones simples para un electrón y las resuelve produciendo con esto una función de onda para un electrón, la cual es llamada orbital y una energía llamada *energía del orbital*. El orbital describe el comportamiento de un electrón en el campo total del resto de los electrones [30].

Una de las limitantes de los cálculos HF es que no incluye la correlación electrónica. Esto significa que HF toma en cuenta la **afectación** promedio de la repulsión electrónica, pero no la interacción explícita electrón-electrón. Dentro de la teoría HF la probabilidad de encontrar un electrón en cierta posición alrededor del átomo se determina por la distancia hacia el núcleo, pero no por la distancia hacia los otros electrones. Esto no es físicamente verdad, pero es la consecuencia de la aproximación del campo central, la cual define el método HF. Los métodos Hartree Fock se escalan como N^4 , donde N es el número de funciones base [30].

Es por esto que existen algunos cálculos que empiezan por la aproximación Hartree-Fock y después realizan la corrección de la correlación, como son:

- Teoría de perturbación Moller-Plesset
- Campo auto consistente multi configuracional (MCSCF)
- Interacción de configuraciones
- Método Coupled-Cluster

En la segunda aproximación, se considera el hecho de que la función de onda debe ser descrita por algunas funciones matemáticas y éstas son conocidas de manera exacta sólo para sistemas de un electrón. Las funciones usadas más comúnmente son las combinaciones lineales de orbitales tipo Gaussian $\exp(-ar^2)$, las cuales se abrevian GTO. La función de onda se forma de una combinación lineal de orbitales atómicos, o dicho de otra manera de la combinación lineal de funciones básicas. Las funciones Gaussianas son

multiplicadas por una función angular en orden tal que le da al orbital la simetría s , p , d , y así sucesivamente.

Un término de una constante angular produce un orbital s , los términos xy , xz , yz , x^2-y^2 , $4z^2-2x^2-2y^2$ producen la simetría del orbital d , y así sucesivamente. Estos orbitales se combinan entonces en un determinante, cumpliendo así con los dos requerimientos de la mecánica cuántica, uno, que los electrones deben ser indistinguibles y el otro es que la función de onda de los electrones debe ser anti-simétrica. Este determinante mezcla todos los orbitales posibles de todos los electrones en un sistema molecular para formar la función de onda.

b) Métodos de la Teoría de Funcionales de la Densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [26] representa una forma alternativa a la de los métodos *ab initio* convencionales de introducir los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica. La premisa detrás de DFT es que la energía de una molécula se puede determinar a partir de la densidad electrónica en lugar de la función de onda. Esta teoría se origina con el primer Teorema de Hohenberg y Kohn [27], el cual enuncia:

Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental, esto es, cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental [28].

Es decir, la energía es un funcional de la densidad y se expresa de la siguiente forma:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (7)$$

donde $T(\rho)$ representa la energía cinética, $E_{en}(\rho)$ la energía de interacción electrón-núcleo, y $E_{ee}(\rho)$ la interacción electrón-electrón.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn proporciona el principio variacional para $E(\rho)$. Se puede enunciar de la siguiente forma:

La densidad electrónica de un estado fundamental no-degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando la densidad que minimiza la energía del estado fundamental.

O lo que es lo mismo, para una densidad de prueba, $\tilde{\rho}(\vec{r})$, que sea v -representable y N -representable se cumple que.[28]:

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad (8)$$

Sin embargo, estos teoremas no dicen cuál es la forma exacta del funcional o cómo construirlo, además se aplican sólo para encontrar la energía electrónica de una molécula en estado basal. El gran paso que permitió aplicar este formalismo a la química cuántica fue dado por Kohn y Sham [29] al considerar un sistema de $2N$ electrones sin interaccionar, descrito por unos orbitales ψ_i de forma que la densidad electrónica del sistema, $\rho_s(\vec{r})$, coincida con la del sistema real, $\rho(\vec{r})$, en el que sí hay interacciones.

$$\rho_s(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (9)$$

Así la ecuación 6 puede reescribirse de la siguiente forma:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{en}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (10)$$

donde $T_s(\rho)$ es una aproximación de la energía cinética real $T(\rho)$, $J(\rho)$ es la energía de interacción de Coulomb electrón-electrón clásica y $E_{xc}(\rho)$ es el denominado término de correlación e intercambio [25].

El término de intercambio y correlación se divide en dos partes, el de intercambio y el de correlación, que corresponden a interacciones del mismo espín y de espines opuestos respectivamente:

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (11)$$

Los tres términos son de nueva cuenta, funcionales de la densidad electrónica y los funcionales que definen a los dos términos de la derecha son llamados funcional de intercambio y funcional de correlación, respectivamente. Ambos componentes pueden ser de distintos tipos [22]:

1. Aproximación de la densidad local

En la aproximación LDA (*Local density Aproximation*) se asume que el funcional sólo depende de la densidad, tratada como la de un gas uniforme de electrones.

II. Aproximación de gradiente generalizado

El modelo de gas uniforme de electrones es una referencia muy simplificada para usarse en un sistema molecular. Una primer mejora se obtiene logrando que las energías de correlación e intercambio dependan no sólo de la densidad ρ , sino también del módulo del gradiente de la densidad $|\nabla\rho|$.

La incorporación de estas correcciones de gradiente da lugar a los métodos de gradiente generalizado o métodos GGA (*Generalized Gradient Approximations*). En general, estos métodos parten del funcional LDA añadiendo términos de corrección de gradiente. Para el intercambio, cabe destacar el funcional propuesto por Becke (B) en el año 1988 y para el funcional de correlación el de Perdew y Wang del año 1991 (PW91). Otro funcional es el desarrollado por Lee, Wang y Parr (LYP). La combinación del funcional de intercambio con los respectivos funcionales de correlación da lugar a los métodos BPW91 y BLYP [25].

III. Funcionales híbridos

Otro tipo de funcionales, denominados híbridos, son aquellos que incorporan parte de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock E_x^{HF} en el funcional de intercambio [22]:

$$E_{xc}^{hibrido} = c_{HF} E_x^{HF} + c_{DFT} E_{xc}^{DFT} \quad (12)$$

En muchos casos, con los funcionales GGA y los híbridos se pueden conseguir resultados de precisión similar a la obtenida con métodos post-Hartree-Fock, pero con un coste computacional significativamente menor. Por ello, estos métodos se han constituido como la gran alternativa para estudiar sistemas con un número elevado de electrones [25].

2.2.2.1.1 Conjuntos de base

La mayor parte de los métodos mecanocuánticos moleculares comienzan el cálculo con la elección de las funciones de base. Como se indicó anteriormente, los orbitales moleculares se expresan como una combinación lineal de dichas funciones, por lo que su elección resulta fundamental. Dada la imposibilidad de utilizar un conjunto infinito de funciones de base (como se requeriría para obtener la solución exacta dentro del procedimiento escogido), en la práctica se utilizan conjuntos finitos de funciones de base normalizadas. A la hora de elegir las funciones deben tenerse en cuenta dos aspectos: el tipo de funciones escogidas y su número. Dos son los principales tipos de funciones de base empleadas:

a) *Funciones de Slater (STO, orbitales de tipo Slater)*. Están definidas por: $\chi = Nr^{n-1}e^{-\alpha r}Y$, donde N es la constante de normalización, r es el radio del orbital, α es el exponente del orbital, Y corresponde al armónico esférico y $n = 0, 1, 2, \dots$ es un número cuántico principal efectivo. Estas fueron las primeras que se utilizaron para desarrollar los orbitales atómicos debido a que los orbitales hidrogenoides 1s, 2p, 3d ..., son de este tipo. Estas funciones presentan un gran inconveniente: son muy poco manejables, dado que no permiten una resolución analítica y rápida de las integrales.

b) *Funciones Gaussianas (GTO, orbitales de tipo gaussiana)*. Las funciones gaussianas pueden representarse por $\chi = Nr^{n-1}e^{-\alpha r^2}Y$. Como puede observarse la diferencia básica entre la función de Slater y la función gaussiana está en el término exponencial que, en la función gaussiana, se encuentra elevado al cuadrado. Esta pequeña diferencia introduce una importante ventaja a favor de las funciones gaussianas. Se introdujeron con el fin de solventar el problema de la resolución analítica de las integrales de energía. La ventaja es que la multiplicación de dos gaussianas es otra gaussiana centrada entre las dos anteriores y que sus integrales también resultan ser gaussianas.

La desventaja de emplear estas funciones es que representan los orbitales de una forma inferior que las funciones de Slater. Ello conlleva que, para obtener una misma descripción, se requiera un número mayor de funciones en el caso de las funciones gaussianas. Una solución de compromiso la constituye la utilización de gaussianas contraídas, construidas como combinación lineal de las GTO originales (gaussianas primitivas) de forma que se aproxime, por ejemplo, a una STO. Una de las bases más utilizadas es la STO-3G, en la que se utilizan tres funciones gaussianas para representar un orbital de tipo Slater [22].

Una vez elegido el tipo de funciones que se van a emplear para un cálculo, es necesario definir cuantas de ellas deberán tomarse en cuenta. La aproximación más sencilla es la de utilizar una función de base para cada orbital atómico que pertenezca a las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo correspondiente. Esto es lo que se denomina base mínima [25]. Para mejorar los resultados obtenidos con este tipo de base, es necesario ampliar el número de funciones y utilizar lo que se conoce como bases extendidas. En la mayoría de los métodos el uso de bases extendidas permite además de mejorar los orbitales moleculares, introducir la correlación electrónica. A la fecha existe un gran número de conjuntos de base desarrolladas, pero los usados mas comúnmente son las de Pople y las de Huzinaga-Dunning. Ver tabla 1.

Tabla 1. Conjuntos de base tipo Pople

Conjunto de Base	Descripción
STO-3G	Slater Type Orbitals, construido en base a tres gaussianas primitivas para átomos desde hidrógeno hasta xenón (15s12p6d).
3-21 G	3 gaussianas primitivas, disponibles desde hidrógeno hasta cesio, muy popular para resultados cualitativos y cuantitativos para moléculas orgánicas
6-31 G	Disponible para hidrógeno (4s), hasta argón (16s10p), muy popular para resultados cuantitativos en moléculas orgánicas.
6-311 G	Disponible para hidrógeno (4s), hasta criptón (14s12p5d), muy popular para resultados cuantitativos en moléculas orgánicas

2.2.2.2 Métodos semiempíricos.

Los métodos semiempíricos están estructurados por una función de onda y un Hamiltoniano, pero algunas partes de la información se consideran aproximadas o son completamente omitidas. Usualmente, los electrones del núcleo no están incluidos en el cálculo y se utiliza un conjunto de base mínimo. También, se omiten algunas de las integrales bi-electrónicas.

Para corregir los errores que son introducidos al omitir parte del cálculo, el método se parametriza. Los parámetros para estimar los valores omitidos se obtienen al ajustar los resultados a los datos experimentales o a cálculos *ab initio*. Estos parámetros suplen algunas de las integrales que son excluidas.

La ventaja de los métodos semiempíricos es que son mucho más rápidos, que los métodos *ab initio*, la desventaja es que pueden ser erráticos y sólo se pueden predecir confiablemente pocas propiedades. Si la molécula computada es similar a las moléculas que están en la base de datos utilizada para parametrizar el método, los resultados pueden ser muy buenos. Si al contrario, la molécula estudiada difiere de las utilizadas en la parametrización, los resultados pueden ser **muy pobres**.

Los métodos semiempíricos son utilizados más frecuentemente para reproducir resultados como la geometría, la energía, el calor de formación y en algunos casos momentos dipolares, calores de reacción y potenciales de ionización.

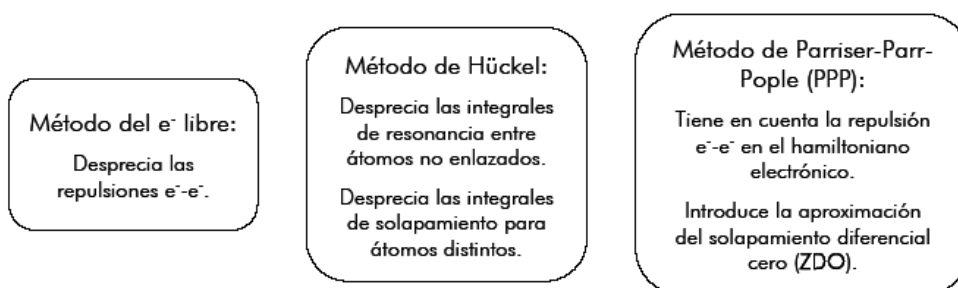
Se han desarrollado algunos métodos semiempíricos específicamente para la descripción de la química inorgánica y otros han sido de gran utilidad en la descripción de la química orgánica [30].

Los métodos semiempíricos más comunes se pueden agrupar tomando en cuenta el tratamiento que hacen de las interacciones electrón-electrón, tal y

como se describe en la Figura 10. A continuación se describen los métodos más utilizados actualmente:

- **AM1** (Modelo Austin 1).- Método muy popular para modelar compuestos orgánicos. Dependiendo de la naturaleza del sistema y la información deseada, AM1 o PM3 (Modelo de Parametrización 3) ofrecen los resultados más exactos para las moléculas orgánicas obtenidos con métodos semiempíricos. En promedio, el AM1 predice las energías y geometrías mejor que el MNDO, pero no tan bien como el PM3.
- **PM3** (Modelo de Parametrización 3).- Utiliza básicamente las mismas ecuaciones que el AM1 junto con un conjunto de parámetros mejorados. Es extremadamente popular para el cálculo en sistemas orgánicos así como el AM1 debido que disponen de algoritmos que incluyen los efectos de solvatación. En promedio, el PM3 predice las energías y longitudes de enlace más acertadamente que el AM1 o el MNDO.
- **PM3/TM** (Modelo de Parametrización 3/TM).- Es una extensión del PM3 que incluye orbitales *d* para usarlos en metales de transición. La parametrización de este método se basa únicamente en la reproducción de geometrías resultantes de difracción de rayos X [30].

Métodos semiempíricos de moléculas conjugadas planas (sólo e^-_π de valencia)



Métodos semiempíricos generales (todas las moléculas; todos los e^- de valencia)

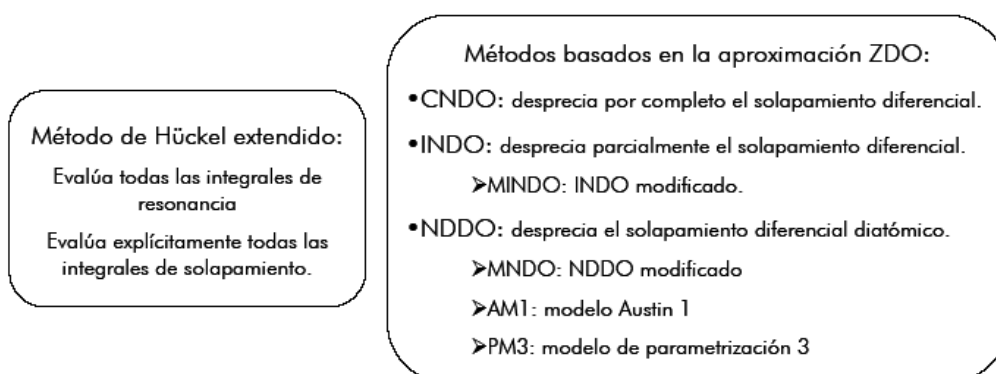


Figura 10. Clasificación de Métodos Semiempíricos [31].

2.2.2.3 Our N-layered Integrated Molecular Orbital + molecular Mechanics: ONIOM

Para moléculas muy grandes, los cálculos exactos son muy caros y están fuera de alcance [32]. Se sabe que el acercamiento estándar del orbital molecular (MO) *ab initio*, especialmente el que incluye la correlación electrónica a niveles muy altos, es computacionalmente muy caro. La alta dependencia del tiempo computacional sobre el número de átomos en la molécula hace imposible estudiar la mayoría de los sistemas químicos un nivel de teoría *ab initio* [33].

En los últimos años, el tratamiento teórico para estos sistemas moleculares ha tenido un gran progreso especialmente, el desarrollo de funcionales confiables en el marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) combinado con los esquemas eficientes para la evaluación de las integrales de Coulomb e intercambio produjeron métodos teóricos que escalan casi linealmente con el tamaño del sistema [34,35].

Sin embargo, el modelado exacto *ab initio* para sistemas químicos que contienen un gran número de átomos continúa siendo una tarea desafiante. Existen varios remedios para evitar este problema, es decir, se utilizan modelos pequeños del sistema para describir el centro de reacción que es concentrado en una región particular de la molécula.

Otra aproximación emplea Hamiltonianos simplificados como los de métodos semiempíricos y mecánica molecular. Sin embargo, la validez y la aplicabilidad depende fuertemente del proceso de parametrización y no puede ser generalizado. Una solución obvia para este problema es la partición del sistema en dos o más partes o capas, donde la parte de interés del sistema se trata a un alto nivel de teoría y el resto del sistema se describe por un método computacional menos demandante [36].

Las técnicas híbridas que combinan dos o más métodos computacionales en un solo cálculo, permiten una exploración exacta de la química de sistemas muy grandes. Ejemplos de tales técnicas son los métodos QM/MM, los cuales combinan métodos de Mecánica Cuántica (QM de sus iniciales en inglés) con métodos de Mecánica Molecular (MM) y el esquema más general es el ONIOM (*Our N-layered Integrated molecular Orbital + Molecular Mechanics*). [33,37,40].

Desarrollado por Morokuma *et al* [38] es un método de extrapolación tipo *onion skin-like*, el cual permite combinar una variedad de métodos químicos cuánticos así como métodos de mecánica molecular en múltiples capas [39]. ONIOM [33,40] considera pequeños modelos sacados del sistema real, aplicando distintos niveles de teoría a los diferentes sistemas modelos y al sistema real para evaluar por extrapolación los resultados del nivel de teoría más alto para el gran sistema real. Esta aproximación proporciona un método ideal para cálculos exactos de sistemas grandes [32].

El concepto de éste método es extremadamente simple. El cálculo central a un nivel *alto* para el sistema *real* grande, $E(\text{alto}, \text{real})$, el cual es prohibitivamente caro. Se puede realizar para el sistema real un cálculo barato a un bajo nivel, $E(\text{bajo}, \text{real})$ que puede no ser suficientemente exacto para la propiedad que se quiera calcular. También se puede realizar un calculo a un alto nivel para un modelo pequeño del sistema, $E(\text{alto-modelo})$. Comenzando por $E(\text{bajo modelo})$, si uno asume que la correlación para el nivel *alto*, $E(\text{alto-modelo}) - E(\text{bajo modelo})$ y la corrección para el sistema *real* $E(\text{bajo}, \text{real}) - E(\text{bajo modelo})$ son aditivas, como se ilustra en la Figuras 11, la energía del sistema *real* a un *alto* nivel puede ser estimada extrapolativamente para tres cálculos independientes como:

$$E(\text{ONIAM}, \text{real}) = E(\text{alto}, \text{modelo}) + E(\text{bajo}, \text{real}) - E(\text{bajo}, \text{modelo}) \quad (13)$$

]

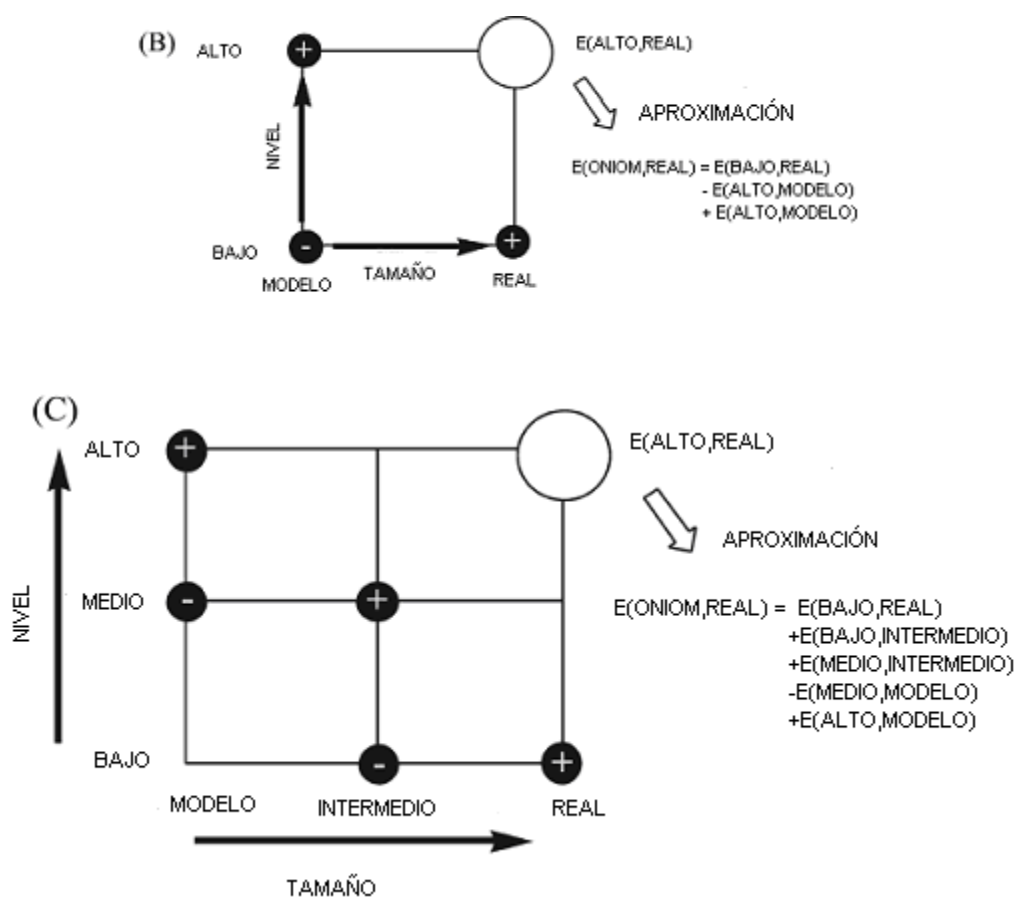


Figura 11. El método ONIAM de dos capas y de tres capas.

Este esquema puede ser fácilmente extendido a tres o múltiples capas, como se muestra en la Figura 11. No existe restricción en los métodos a utilizar en los distintos niveles y se puede utilizar cualquier método MO, así como también se pueden combinar métodos de MM. La combinación de diferentes niveles teóricos de métodos MO es una característica única del método ONIAM [39].

Se pueden realizar geometrías de optimización en cualquier sistema. Adicionalmente, esta implementación puede determinar derivadas de la energía integradas con respecto a un campo eléctrico como momentos bipolares, polarizabilidades, hiperpolarizabilidades, intensidades infrarrojas e intensidades Raman [36].

2.2.3. Espectro Electrónico y Fluorescencia

El proceso dinámico fotoinducido se describe de la siguiente manera: un semiconductor orgánico (estando en la geometría relajada del estado basal) absorbe un fotón (absorción vertical Ω_A) y se crea un par hueco-electrón (excitón). La fotoexcitación inicial (“excitón caliente”) se relaja a lo largo de la hipersuperficie de energía potencial del estado excitado de la molécula $E_e(q)$ (como función de las coordenadas nucleares q , desplazamientos Δ , absorción vertical Ω_A y frecuencias de fluorescencia Ω_F), distorsionando la geometría molecular en el proceso, Figura 12.

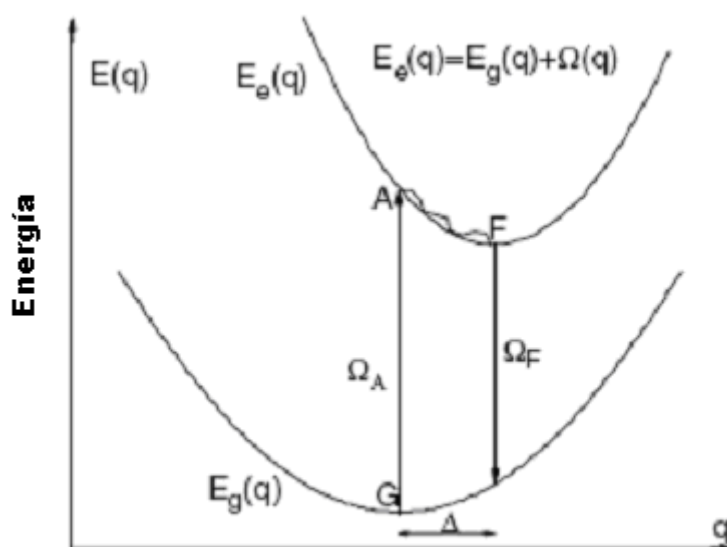


Figura 12 .Representación esquemática de la propagación dinámica molecular: La energía del estado excitado $E_e(q)$ como función de las coordenadas nucleares q , desplazamientos Δ , frecuencia de absorción vertical Ω_A y frecuencias de fluorescencia Ω_F .

Durante la emisión el “excitón frío” se recombina y el sistema decae radiactivamente de regreso al estado basal desde la geometría óptima del estado excitado (fluorescencia vertical Ω_F) [41]. A partir de estos cálculos se pueden obtener los espectros de absorción y de fluorescencia.

3. DISEÑO EXPERIMENTAL

El estudio computacional comenzó con el análisis de la geometría estructural y propiedades electrónicas de las moléculas híbridas de fullereno-oligofenilenovinileno cuyas propiedades se compararon con los resultados experimentales obtenidos por Armaroli y *col* [3], esto para validación del método utilizado. A continuación se discutió como se afectaron las propiedades estructurales de los oligómeros de fenilenovinileno al extender la longitud de los mismos, hasta un total de 8 segmentos, mediante la fusión de unidades oligoméricas. Por último, se analizaron las propiedades electrónicas de nuevas moléculas híbridas las cuales fueron propuestas a partir del análisis de los resultados arrojados por las cadenas oligoméricas antes mencionadas. En la sección 3.2 se muestran a detalle los sistemas caracterizados.

3.1. Equipo y Software empleado.

Los cálculos que se llevaron a cabo en la presente tesis se realizaron en las siguientes máquinas:

Marca:	Dell	Dell
Modelo:	Precision 370	Precision PWS 380
Procesador:	Pentium IV, 3.4GHz	Pentium IV, 3.8GHz
Disco Duro:	149 GB	232 GB
Memoria Ram:	1.0 GB	2.0 GB

A continuación se presenta una breve descripción de los programas que se utilizaron:

3.1.1 Gaussian®03W

Para la caracterización computacional efectuada en los cálculos de los Híbridos de Oligofenilenovinileno, se empleó la versión de Gaussian®03W [42]. la cual representa el desarrollo adicional del Gaussian70, 76, 80, 82, 86, 88, 90, Gaussian 92/DFT, Gaussian94 y Gaussian98.

Gaussian®03W [42], está conformado por una serie de programas químicos computacionales desarrollados para ejecutar una variedad de cálculos semiempíricos, *ab-initio*, DFT y MM. Estos programas son capaces de predecir un gran número de propiedades en moléculas y reacciones, entre las que se encuentran:

- Estructura y energía molecular.
- Estructura y energías de estados de transición.
- Frecuencias vibracionales.
- Espectros IR, Raman y NMR.
- Propiedades termoquímicas.
- Energías de enlace y de reacción.
- Orbitales moleculares.
- Cargas atómicas.
- Momentos multipolares.
- Afinidades electrónicas y potenciales de ionización.
- Polarizabilidades e hiperpolarizabilidades.
- Densidades electrónicas y potenciales electrostáticos.

Estos cálculos pueden llevarse a cabo en sistemas en fase gaseosa o en solución, además en estado basal o en estados de excitación. Los programas de Gaussian pueden ser utilizados para determinar: mecanismos de reacción, superficies de energía potencial y energías de excitación entre otras propiedades [22]. En la Figura 13 se presenta la página del programa.

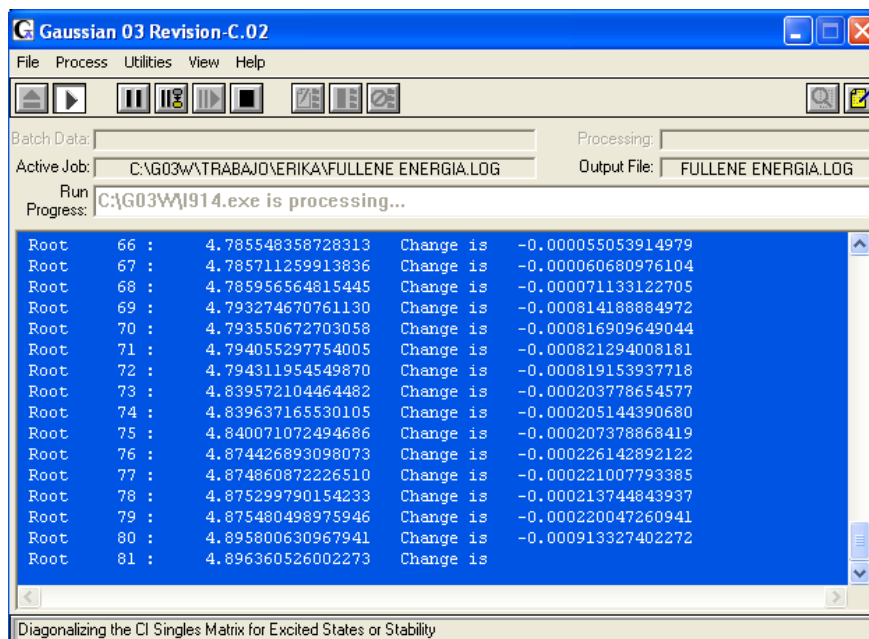


Figura 13. Pantalla de inicio del programa Gaussian®03W

3.1.2 GaussView 3.0

Gauss View 3.0 [43] es un programa gráfico diseñado para proporcionar asistencia en la preparación de los archivos de entrada, así como examinar gráficamente los archivos de salida de los programas de Gaussian [42]. Gauss View 3.0 [43] permite una visualización avanzada de las moléculas, facilitando su construcción, rotación, traslación, visualización de vibraciones moleculares y acercamiento de las estructuras con acciones simples. El programa de Gauss View 3.0 [43] permite examinar los resultados obtenidos mediante los cálculos ejecutados en Gaussian [42] empleando una variedad de técnicas gráficas

El programa contiene librerías con sistemas de anillos, grupos funcionales, aminoácidos y grupos funcionales orgánicos comunes. El usuario puede fijar manualmente longitudes de enlace, ángulos y ángulos diedros. La Figura 14 ilustra una serie de pantallas que pueden ser desplegadas en el curso de una sesión de uso del programa.

3.1.3 Materials Studio

Una de las partes importantes del programa MS Modeling 3.2 [44] es el Materials Visualizer, que permite la fácil construcción y manipulación de modelos gráficos de estructuras moleculares, tales como: moléculas orgánicas e inorgánicas, cristales, polímeros, materiales amorfos, superficies y estructuras en capas. Materials Visualizer además despliega y analiza datos en texto, gráficas, tablas y superficies.

MS Modeling 3.2 [44] es un programa compuesto de módulos, en donde cada uno proporciona diferentes determinaciones estructurales, predicción de propiedades y métodos de simulación, donde de acuerdo a las necesidades, se pueden elegir los módulos de interés. En la Figura 15 se pueden observar una serie de pantallas empleadas en el programa MS Modeling 3.2

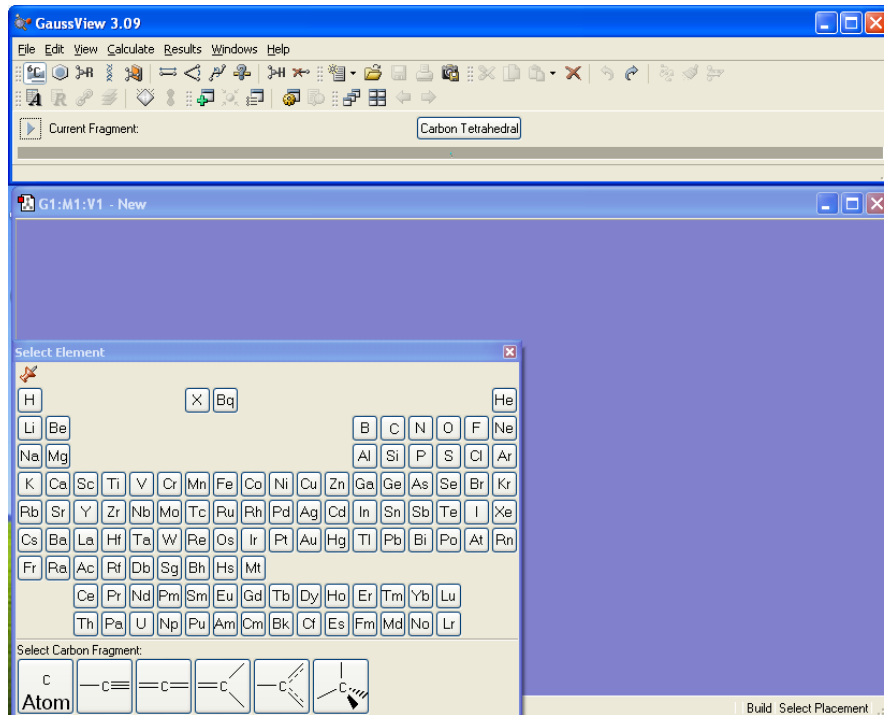
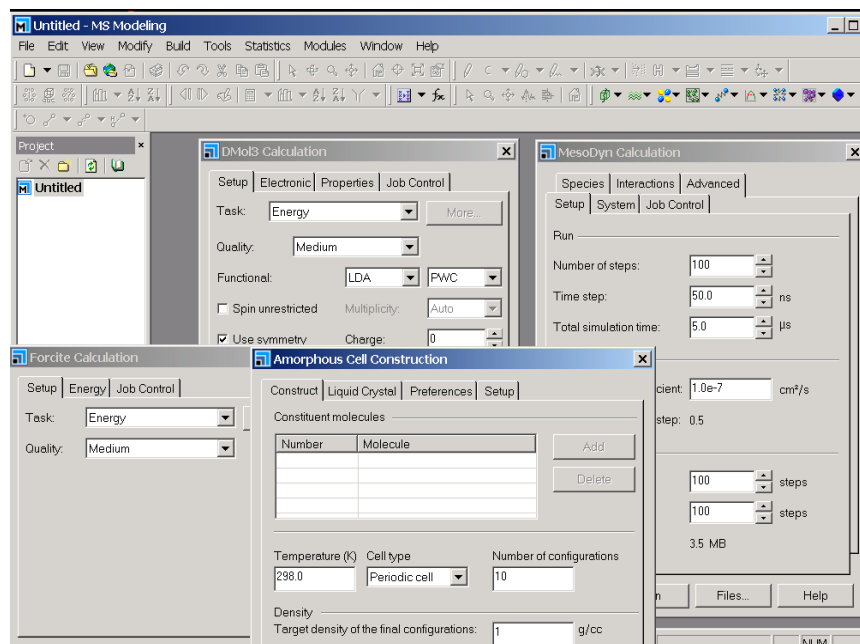


Figura 14. Pantallas de Gauss View



The screenshot shows the MS Modeling 3.2 interface. The main window is titled 'Untitled - MS Modeling'. Several calculation panels are open: 'DMol3 Calculation', 'MesoDyn Calculation', and 'Forcite Calculation'. The 'Amorphous Cell Construction' panel is also visible, showing options for 'Construct', 'Liquid Crystal', 'Preferences', and 'Setup'.

Figura 15. Pantallas del MS Modeling 3.2

3.2. Sistemas caracterizados

Mediante la caracterización de los sistemas sintetizados por Armaroli y *col.* [3], se validó el método teórico utilizado en el presente trabajo. Dichas moléculas se muestran a continuación:

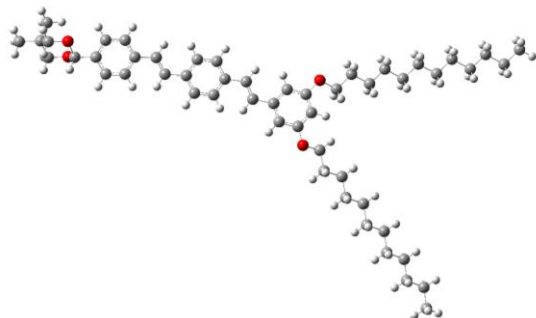


Figura 16. 3-Oligo-Fenilenovinileno (3PV)

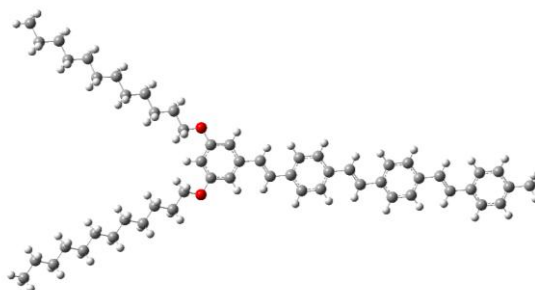


Figura 17. 4-Oligo-Fenilenovinileno (4PV)

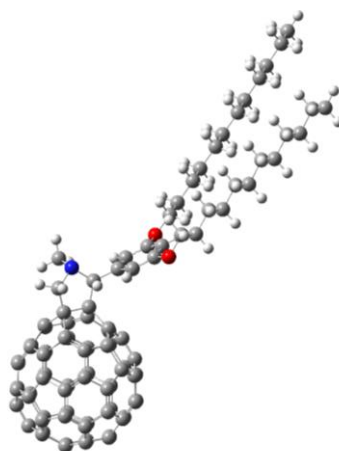


Figura 18. Fulleropirrolidina (FP)

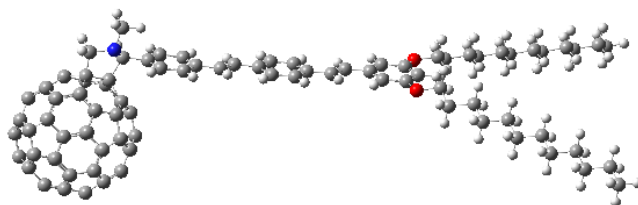


Figura 19. Fulleren-3-Oligo-Fenilenovinileno (C_{60} -3PV)

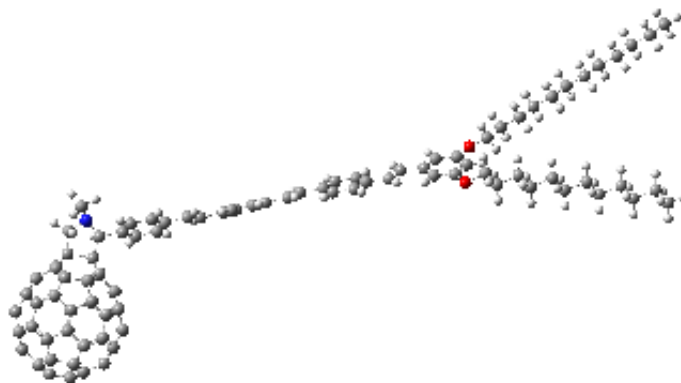


Figura 20. Fulleren-4-Oligo-Fenilenovinileno (C_{60} -4PV)

Cuando la longitud de la cadena de oligómeros se incrementa, la molécula oligomérica se convierte en un polímero. Se ha probado experimentalmente, por ejemplo, en el caso del tiofeno [45] y de oligómeros fenil-vinil, y teóricamente en sistemas como los oligómeros de fenilenovinileno, que dichos sistemas con más de 5 a 8 unidades repetitivas experimentan las propiedades electrónicas esenciales de las cadenas de polímero infinitas, como lo concierne a la absorción y emisión de luz [15]. Debido a esto se analizaron las propiedades de los oligómeros de fenilenovinileno que se muestran a continuación:

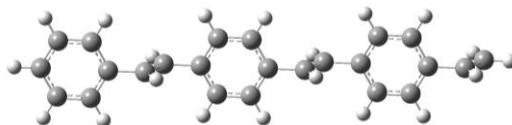


Figura 21. 3-oligo-*p*-fenilenovinileno (PPV3)

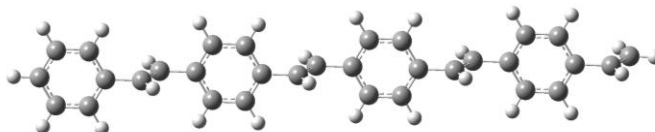


Figura 22. 4-oligo-*p*-fenilenovinileno (PPV4)

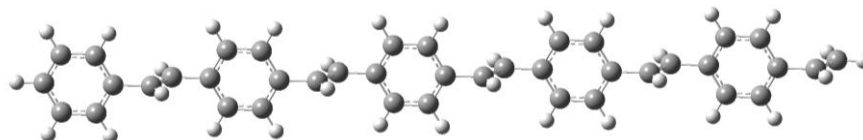


Figura 23. 5-oligo-*p*-fenilenovinileno (PPV5)

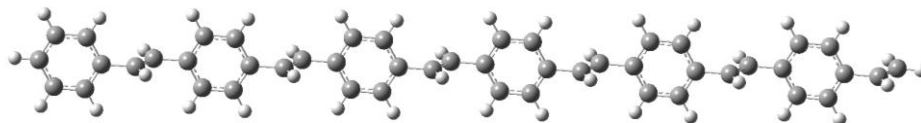


Figura 24. 6-oligo-*p*-fenilenovinileno (PPV6)

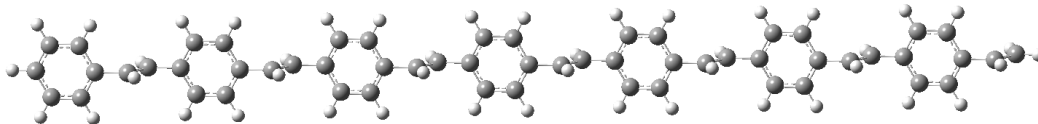


Figura 25. 7-oligo-*p*-fenilenovinileno (PPV7)

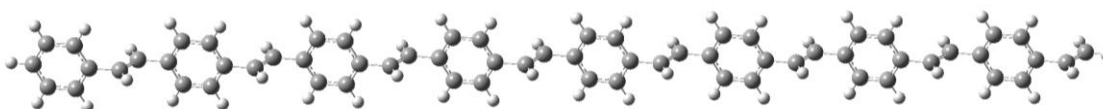


Figura 26. 8-oligo-*p*-fenilenovinileno (PPV8)

Se propusieron las moléculas Fullerenos-5-OligoFenilenovinileno (C_{60} -5PV), Figura 27 y Fullerenos-8-OligoFenilenovinileno (C_{60} -8PV), Figura 28, en las que se analizaron las propiedades electrónicas de los híbridos de fullereno oligofenilenovinileno al incrementar la longitud de cadena del oligómero (molécula donadora).

Otro cambio estructural realizado fue la sustitución de la molécula de fullereno por un nanotubo de carbono utilizando el 4PV como molécula donadora. Por lo cual se estudió la estructura de un híbrido de nanotubo-4-fenilenovinileno. Esto se llevó a cabo con el fin de analizar las propiedades electrónicas de las moléculas al efectuar un cambio del sistema aceptor de electrones. Se analizó un nanotubo de longitud 3 (NTC3-4PV) y otro de longitud 9 (NTC9-4PV) para comparar el cambio de las propiedades estructurales al aumentar la longitud del nanotubo 9.

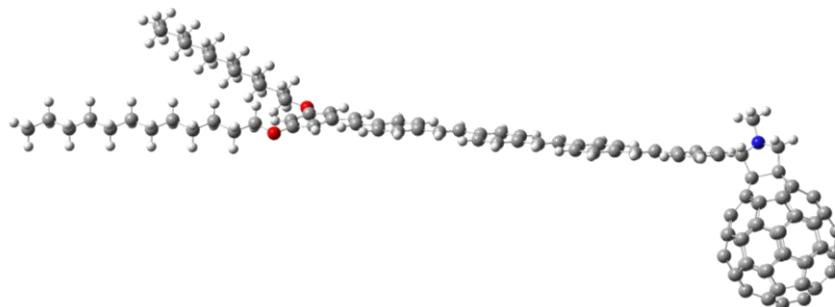


Figure 27. C_{60} -5PV

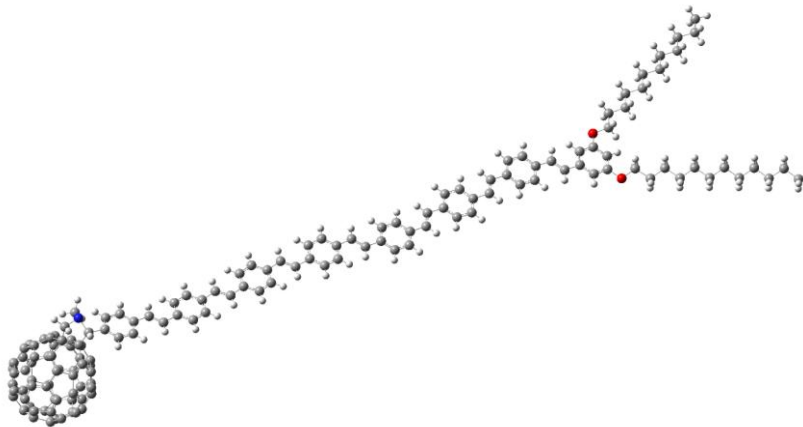


Figure 28. C₆₀-8PV

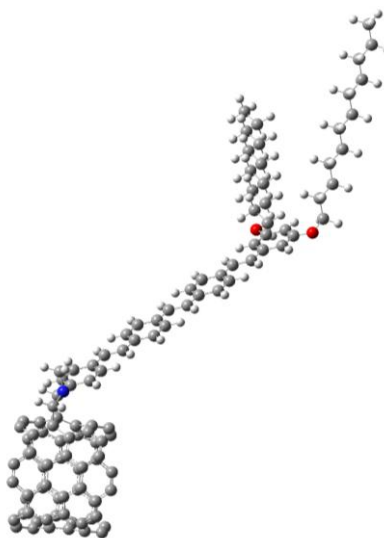


Figure 29. NTC3-4PV

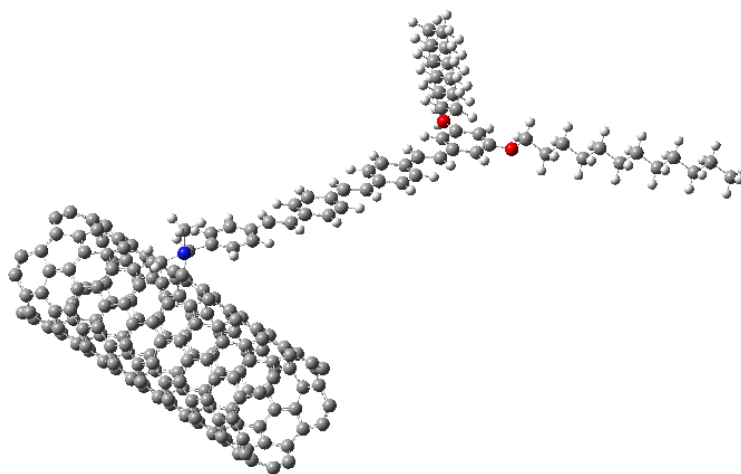


Figura 30 NTC9-4PV

3.3 *Detalles Computacionales*

3.3.1 **Cálculo de Optimización y Frecuencias**

La optimización de la geometría y el cálculo de frecuencias se llevaron a cabo utilizando el método ONIOM, desarrollado por Morokuma y *col* [38], el cual fue implementado por primera vez en el programa Gaussian98 [46]. Este método se utilizó en el presente trabajo para el cálculo de optimización de geometrías y frecuencias debido a que permite la aplicación de varios niveles de teoría a diferentes partes de una molécula o sistema molecular, obteniendo resultados de alta calidad, similar a la obtenida con la teoría DFT pura, pero con un costo computacional significativamente menor. (Ver la sección 4 para la explicación de la elección de la metodología empleada).

En el presente trabajo las moléculas estudiadas se trataron bajo el esquema del método ONIOM de dos capas, el cual divide al sistema en una capa Alta y una capa Baja. La figura 31 muestra la división realizada en el 4PV (la cual fue la misma que para el sistema 3PV) en la cual los anillos de *p*-fenilenovinileno se trataron con el nivel de teoría más alto (capa Alta) y las cadenas radicálicas, con el nivel de teoría más bajo (capa Baja).

A su vez, se muestra el C₆₀-4PV donde la distribución de la capa alta correspondió a los anillos de *p*-Fenilenovinileno, la pirrolidina y la mitad del Fullerenos, y la capa baja a las cadenas radicálicas y mitad del Fullerenos restante. División similar fue realizada en la Fulleropirrolidina (FP) y demás híbridos de C₆₀-Oligofenilenovinileno.

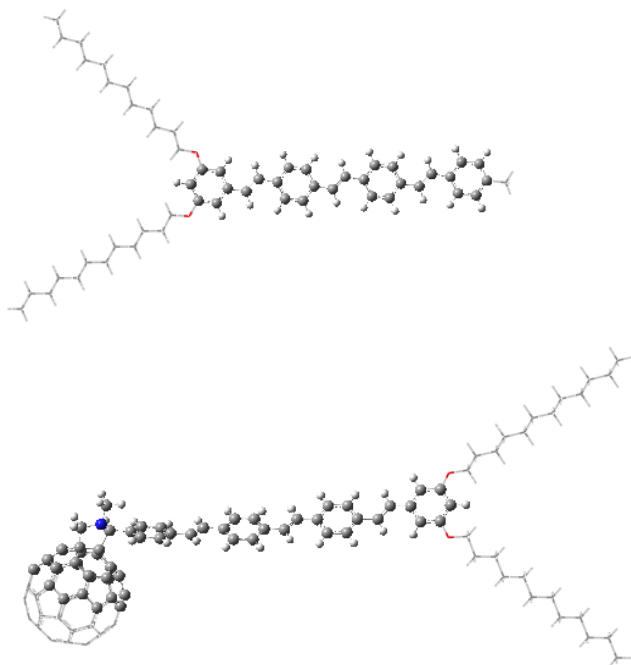


Figure 31. 4PV y C₆₀-4PV bajo el esquema del método ONIOM de dos capas: En la Capa Alta los átomos son representados por esferas y en la Capa Baja se representan con barras.

En la capa Baja se utilizó el método semiempírico PM3. En la capa Alta se empleo el conjunto de base 6-31G y el funcional híbrido PBE1PBE, perteneciente a la Teoría de los Funcionales de la Densidad.

En el funcional usado PBE0 [47] (o PBE1PBE) existe un coeficiente que fue ajustado teóricamente a 0.25, el cual refleja la mezcla de intercambio exacto o Hartree – Fock y el intercambio DFT que es representado mediante el funcional de densidad PBE [48]. La parte de correlación es además representada a través del funcional de correlación PBE [48], ver Tabla 2.

Tabla 2. Intercambio/correlación en el funcional PBE1PBE

Intercambio	Correlación
PBE ₁	PBE
25% HF	100% DFT
75% DFT	

3.3.2 Cálculo del espectro electrónico

Una vez optimizadas las estructuras moleculares se determinó el espectro de absorción y la energía de absorción vertical Ω_A , los cuales fueron calculados con la Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT) [49,50] con el funcional PBE1PBE y el conjunto de base 6-31G.

3.3.3 Cálculo de Fluorescencia

La optimización de geometría para el estado excitado se realizó utilizando el método CIS con un conjunto de base STO-3G y la palabra clave cis=direct. Se obtuvieron las frecuencias de fluorescencia y la fuerza del oscilador con el método ZINDO, empleando las geometrías optimizadas de las geometrías del estado excitado. Éste procedimiento ha sido reportado por Sun [41].

3.3.4 Intervalo Orbital Molecular Ocupado de más Alta Energía (*HOMO*) – Orbital Molecular Desocupado de más Baja Energía (*LUMO*).

Para estudiar las propiedades de excitación de la absorción vertical relacionada a la transición de los orbitales de frontera del HOMO al LUMO, se investigaron teóricamente los niveles de energía y las densidades del HOMO y LUMO; además se compararon los niveles de energía para el HOMO y LUMO con aquellos de la fluorescencia vertical.

El intervalo HOMO-LUMO se obtiene directamente del programa Materials Studio mediante el cálculo de energía del sistema optimizado utilizando un conjunto de base DND y el funcional PBE. Los orbitales HOMO y LUMO se mapean utilizando este mismo programa.

3.3.5 Efectos del disolvente

Hasta el momento, se ha abordado el estudio molecular desde el punto de vista de la molécula aislada. Las propiedades así calculadas se pueden comparar con los valores obtenidos en fase gaseosa. Sin embargo, la mayor parte de la

química tiene lugar en disolución y el disolvente puede desempeñar un papel importante sobre las propiedades moleculares.

En la práctica, la técnica más utilizada para calcular los efectos del disolvente es, probablemente, el empleo de un modelo de disolvente continuo [53]. En este caso, la estructura del disolvente se ignora, y el disolvente se modeliza como un dieléctrico continuo de extensión infinita que rodea una cavidad que contiene la molécula de soluto. El dieléctrico continuo se caracteriza por su constante dieléctrica y la molécula de soluto puede tratarse clásicamente como un conjunto de cargas que interactúan con el dieléctrico o puede tratarse mecanocuánticamente. En el tratamiento mecanocuántico, la interacción entre una molécula de soluto y el continuo que la rodea se simula mediante un término de energía de interacción que se añade al hamiltoniano electrónico molecular [31].

En la implementación mecanocuántica usual del modelo de solvatación continuo, se permite que cambien la función de onda electrónica y la densidad de probabilidad electrónica de la molécula de soluto al pasar de fase gaseosa a fase disolución, de forma que se alcance la autoconsistencia entre la distribución de carga del soluto y el campo eléctrico creado por el disolvente. Cualquier tratamiento en el que se alcance la autoconsistencia se denomina modelo del campo de reacción autoconsistente (SCRF).

Existen muchas versiones de los modelos SCRF. Las diferencias entre ellos radican en la elección del tamaño y la forma de la cavidad que contiene la molécula de soluto y en el cálculo de la energía de interacción soluto-disolvente.

Un modelo que utiliza formas moleculares más realistas es el modelo del continuo polarizado (PCM) desarrollado originalmente por Tomasi, Miertus y Scrocco [51,52] en el que se define la cavidad como la unión de una serie de esferas entrelazadas. Como la cavidad PCM tiene una forma compleja, se usa un método numérico para obtener el término de energía de interacción soluto-disolvente [53].

El modelo PCM original ha sufrido diversas modificaciones que han dado lugar a los modelos IPCM (modelo del continuo polarizable de isodensidad), en el que la superficie de la cavidad molecular se define como una superficie de contorno de densidad de probabilidad electrónica constante de la molécula de soluto, y el CPCM (PCM conductor), en el que se utilizan cargas superficiales en la superficie de la cavidad alrededor de la molécula de soluto [54].

De los diversos modelos que se utilizan, el modelo CPCM (modelo del continuo polarizable conductor) fue el que se seleccionó en este trabajo para tener en cuenta los efectos del disolvente sobre los sistemas estudiados.

En este estudio se compararon los sistemas simulados en disolución con las moléculas simuladas de forma aislada.

4 RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Validación del Método Teórico Utilizado

Seleccionar el nivel de teoría adecuado para estudiar un determinado problema y ser capaz de evaluar la calidad de los resultados obtenidos, son dos de las tareas más complicadas dentro del trabajo de un químico teórico y/o computacional. Antes de llevar a cabo cualquier estudio, se debe tener muy presente tanto las posibilidades como las limitaciones de los métodos a utilizar, ya que una aplicación inapropiada de los mismos puede conducir a unos resultados carentes de sentido. Sin embargo, cuando se emplean adecuadamente, constituyen una herramienta muy valiosa en el análisis e interpretación de resultados experimentales, e incluso en la determinación de propiedades moleculares de las que no se dispone de valores empíricos.

La elección de los métodos teóricos utilizados en este trabajo para la descripción y caracterización de los sistemas a estudio, se basó fundamentalmente, en el tamaño de los mismos. Los sistemas estudiados son muy grandes lo que impide un tratamiento teórico que utilice métodos muy precisos como los Hartree Fock. Por lo cual, las opciones para realizar el estudio teórico fueron:

- I. La teoría DFT, que se puede aplicar a sistemas relativamente grandes con un bajo costo computacional comparado con los cálculos HF.
- II. Los métodos semiempíricos, que son relativamente baratos (en tiempo de computación) y pueden aplicarse a moléculas muy grandes.
- III. El método híbrido ONIOM, desarrollado por Morokuma y *col* [40], el cual permite combinar una variedad de métodos químico cuánticos así como métodos de mecánica molecular en múltiples capas. Esta aproximación proporciona un método ideal para cálculos exactos de sistemas de gran tamaño [32].

Para comparar los resultados obtenidos mediante la simulación computacional con los experimentales y de esta forma elegir y validar el método a emplear se estudiaron teóricamente las moléculas sintetizadas por Armaroli y *col* [3] las cuales son:

- 3-Oligo-Fenilenovinileno (3PV)
- 4-Oligo-Fenilenovinileno (4PV)
- Fulleropirrolidina (FP)

- Fulleren-3-Oligo-Fenilenovinileno (C₆₀-3PV)
- Fulleren-4-Oligo-Fenilenovinileno (C₆₀-4PV)

Las moléculas analizadas para la elección del método empleado fueron:

- 3-Oligofenilenovinileno (3PV),
- Fulleropirrolidina (FP)

Estas fueron elegidas debido a que el 3PV cuenta menos átomos que el 4PV en el caso de los oligómeros y por parte de los híbridos de fulleren-oligofenilenovinileno la FP es la que cuenta con la cadena oligomérica más corta, al reducir el tamaño del sistema a estudio el tiempo de computose disminuye

El estudio comenzó con la molécula del 3PV debido a que ésta cuenta con un número de átomos menor que la FP, lo cual hace posible un cálculo más rápido de las diferentes propiedades moleculares. Todos los siguientes cálculos teóricos se llevaron a cabo en el programa de Gaussian[®]03W [42].

En la primera parte del estudio se realizó el cálculo de optimización y frecuencias de los híbridos de fulleren-oligofenilenovinileno utilizando los métodos de Teoría de Funcionales de la Densidad y los métodos semiempíricos, que se especifican a continuación:

- En el caso de la Teoría de Funcionales de la Densidad se analizaron los funcionales híbridos B3LYP y PBE1PBE con un conjunto de base 6-31G. En particular, el funcional B3LYP se convirtió en el funcional más popular y ampliamente utilizado. Este éxito se apoya en el comportamiento sorprendentemente bueno que B3LYP demuestra en numerosas aplicaciones químicas [22]. Por su parte el PBE1PBE ha demostrado que en algunas aplicaciones como el cálculo de potenciales de ionización y afinidad electrónica se obtienen resultados más aproximados a los experimentales que con el B3LYP [55].
- Los métodos Semiempíricos más utilizados actualmente son AM1 (modelo Austin 1) y PM3 (modelo de Parametrización 3). En estudios realizados en hidrocarburos y moléculas con heteroátomos el PM3 proporcionó la mejor descripción en las longitudes de enlace C–C, C–N y C–O [24], por lo cual en el presente trabajo se eligió este método Semiempírico.

Partiendo del cómputo de optimización de geometrías se procedió a calcular la energía de los sistemas para obtener la descripción de la estructura electrónica de moléculas. Uno de los métodos empleados para obtener los estados de excitación de las moléculas se describe brevemente a continuación:

- **ZINDO.** La mayoría de los métodos semiempíricos no están diseñados para predecir correctamente el estado electrónico excitado. La única excepción es el método ZINDO (Zerner's intermediate neglect of differential overlap) llamado también INDO espectroscópico (INDO/S). Éste es una reparametrización del método INDO específicamente para reproducir los resultados de los espectros electrónicos y describir las energías de transición electrónica de estados excitados [30].

Una vez calculados los espectros de absorción electrónica con el método ZINDO a partir de los diferentes métodos utilizados en la optimización de geometrías y frecuencias se procedió a comparar la longitud de absorción máxima (λ_{\max}) experimental de la molécula 3PV con la obtenida teóricamente. En la Tabla 3 se presentan los valores λ_{\max} calculados con diferentes métodos.

Tabla 3. λ_{\max} de absorción del 3PV obtenidas de los distintos métodos analizados.

Método utilizado	λ_{\max} teórica	λ_{\max} experimental*
ZINDO//PM3	371.75 nm	
ZINDO//B3LYP/6-31G	375.94 nm	360 nm*
ZINDO//PBE1PBE/6-31G	373.13 nm	

* λ_{\max} de absorción obtenida en solución de CH_2Cl_2 @ 293 K

Puede observarse a partir de los resultados obtenidos que, en general, todas las metodologías obtienen parámetros muy próximos al valor experimental. Al optimizar con el modelo semiempírico se presentó el valor más cercano al experimental. En este caso también puede advertirse que en los métodos de la Teoría de Funcionales de la Densidad, el funcional híbrido PBE1PBE tiene un mejor comportamiento que el B3LYP. En esta ocasión el PBE1PBE superó los resultados del B3LYP. Otra variable importante en cualquier estudio teórico es el costo computacional, a continuación se presentan los tiempos de computación para el sistema 3PV (Tabla 4).

Tabla 4. Tiempos de cálculo computacional de los diferentes métodos utilizados.

Método utilizado	Tiempo
ZINDO//PM3	3 h 38 min 38 s
ZINDO//B3LYP/6-31G	57 h 2 min 24 s
ZINDO//PBE1PBE/6-31G	48 h 24 min 40 s

Los resultados indican que el método teórico con el menor costo computacional es por mucho el PM3. La diferencia entre el B3LYP y PBE1PBE es significativa, de lo anterior se asume que el PBE1PBE representa mejor el sistema estudiado, por lo cual la segunda opción para la optimización de geometrías y frecuencias es aplicar el método DFT con un funcional híbrido PBE1PBE debido a que el tiempo computacional es menor y el valor de la λ_{\max} de absorción está más cercana a los resultados experimentales que en el caso de utilizar el funcional B3LYP.

Otra de las posibles opciones para llevar a cabo el estudio teórico de la optimización y frecuencias de los híbridos de Fenilenovinileno es emplear la metodología del ONIOM [56].

La forma más habitual en que se utiliza esta técnica consiste en combinar un método de mecánica cuántica (QM, de sus iniciales en inglés) con un método de mecánica molecular (MM). No obstante, en los casos en los que se ha usado esta técnica en la presente tesis se han utilizado dos métodos de QM.

Como se muestra en la Figura 31, se utilizó el método ONIOM bajo el concepto de dos capas: Alta y Baja. En la capa Alta se utilizó el conjunto de base 6-31G con el funcional híbrido PBE1PBE el cual fue elegido sobre el B3LYP gracias a los resultados antes mencionados (Tabla 1). En la capa Baja se utilizó el método Semiempírico PM3. La división de capas fue tratada como lo muestra tal figura.

En el caso del 3PV (y/o 4PV) se eligieron los segmentos oligoméricos para estudiarlos en la Capa Alta de ONIOM debido a la naturaleza de los mismos, ya que son unidades espectroscópicas o cromóforas las cuales absorben y emiten luz, por lo que es de suma importancia que las propiedades electrónicas simuladas de estos componentes sean lo más precisas posibles.

En la capa baja se estudiaron las dos cadenas radicáticas $R=C_{12}H_{25}$ los cuales son de menor jerarquía en los procesos electrónicos ya que no participan en la absorción o emisión de luz del sistema oligofenilenovinileno sino que su presencia es de vital importancia para lograr una alta solubilidad de los híbridos de fullereno-oligofenilenovinileno en solventes orgánicos comunes como el CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, tolueno o THF [3]. La Tabla 5 muestra los resultados obtenidos mediante esta metodología.

Tabla 5. Valores obtenidos al aplicar el método ONIOM a la optimización de geometrías y frecuencias y el método ZINDO para la obtención de los espectros electrónicos.

Método utilizado	λ_{\max} teórica	λ_{\max} experimental	Tiempo
ZINDO//ONIOM	373.13 nm	360 nm	7 h 19 min 37 s

La principal ventaja que confiere este método híbrido es la gran reducción del tiempo computacional si se compara con un cálculo realizado sobre el sistema completo a nivel DFT. Se observa una disminución importante (de 7 a 8 veces) en el tiempo de cálculo al utilizar ONIOM con respecto a emplear DFT-PBE1PBE/6-31G.

El valor de la de absorción del 3PV utilizando el método ONIOM es igual que el obtenido al aplicar DFT-PBE1PBE/6-31G al sistema completo (ver Tabla 3 y Tabla 5) con lo cual se demuestra que la aplicación de este método al estudio de sistemas orgánicos grandes no sacrificó exactitud en resultados por ahorrar tiempo de computo.

El análisis de los resultados indica que la optimización de geometrías y frecuencias con el PM3 (Tabla 3), en el caso de los oligómeros de fenileno, es la metodología que proporciona los espectros electrónicos y λ_{\max} más próximos a los valores experimentales seguida de la técnica híbrida ONIOM que utiliza la aproximación DFT y el semiempírico PM3 para la división del sistema en estudio (Tabla 5).

Partiendo de los resultados obtenidos para el 3PV, se realizó en la molécula de FP el estudio comparativo con el método semiempírico PM3 y ONIOM. Para este tipo de compósitos (fullereno/oligómero) la aproximación DFT fue descartada ya que el costo computacional en dicho sistema fue prohibitivo, aproximadamente 192 h sólo para el cálculo de optimización de geometría. En la Tabla 6 se reportan las λ_{\max} obtenidas.

Tabla 6. λ_{\max} de absorción del FP obtenidas utilizando ZINDO.

Método utilizado	λ_{\max} teórica	λ_{\max} experimental*
ZINDO//PM3	352.11 nm	255 nm*
ZINDO//ONIOM-PBE1PBE/6-31G:PM3	320.51 nm	

* λ_{\max} de absorción obtenida en solución de CH_2Cl_2 @ 293 K

Los resultados de la optimización de geometría y el cálculo de frecuencias obtenidos del métodos Semiempírico se alejan más del resultado experimental que al utilizar ONIOM. A partir de este resultado se eligió ONIOM ya que proporciona mayor aproximación a los resultados experimentales al ser aplicado en la optimización de geometrías y frecuencias de los sistemas bajo estudio.

Una vez seleccionado el método para la optimización de los sistemas moleculares de estudio se procedió a analizar la metodología utilizada para la obtención de las propiedades electrónicas de los mismos. Esto se llevó a cabo comparando los resultados obtenidos del ZINDO con los del método TDDFT

(Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo). La aproximación TDDFT proporciona una visión realista del espectro electrónico en cuanto al número de bandas y sus intensidades relativas, permitiendo una correcta asignación de las mismas ya que incluye los efectos de las perturbaciones dependientes del tiempo. Por tanto, la aproximación TD-DFT constituye una metodología apropiada para el estudio del espectro electrónico de sistemas más grandes [49, 50]. Los resultados fueron obtenidos a nivel TDDFT utilizando el funcional PBE1PBE y el conjunto de base 6-31G. Debido a que éste método utiliza un nivel de teoría mayor que el ZINDO se esperaba que la diferencia entre la λ_{\max} teórica y experimental fuera menor que en el caso del método ZINDO. En la Tabla 7 se muestran los valores obtenidos para el 3PV.

Tabla 7. λ_{\max} de absorción para la molécula 3PV.

Método utilizado	λ_{\max} teórica	λ_{\max} experimental*
ZINDO//PM3	371.75 nm	
ZINDO//ONIOM	373.13 nm	360 nm*
TD-DFT//ONIOM	371.75nm	

* λ_{\max} de absorción obtenida en solución de CH_2Cl_2 @ 293 K

Para el FP al emplear TD-DFT se utilizó el funcional PBE1PBE con el conjunto de base STO-3G. El cambio del conjunto de base fue debido al incremento de los átomos en la estructura molecular lo que impidió el empleo de un conjunto e base mayor.

Tabla 8. λ_{\max} de absorción para la molécula FP.

Método utilizado	λ_{\max} teórica	λ_{\max} experimental*
ZINDO//PM3	352.11 nm	
ZINDO//ONIOM	320.51 nm	255 nm*
TD-DFT//ONIOM	320.15 nm	

* λ_{\max} de absorción obtenida en solución de CH_2Cl_2 @ 293 K

A causa de que no existe diferencia significativa entre los valores de la λ_{\max} obtenida de ZINDO que de TD-DFT para la molécula de la FP, se procedió a evaluar a la estructura del $\text{C}_{60}\text{3PV}$ para el establecimiento del método a utilizar para el cálculo de energía. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. λ de absorción del C₆₀3PV obtenidas a partir de ZINDO y TD-DFT.

Método utilizado	λ_{\max} teórica	λ_{\max} experimental*
ZINDO//ONIOM	321.54 nm, 378.79 nm	253 nm, 388 nm
TD-DFT//ONIOM	270.73 nm, 318.46 nm	

En la Figura 32 se muestran los espectros del C₆₀3PV calculados a partir del método TD-DFT y ZINDO. Se observa como el empleo de la aproximación TD-DFT produce un efecto hipsocrómico del espectro de absorción desplazándolo hacia longitudes de onda menores o de mayor energía. Por lo cual resultó ser la mejor opción para aplicarlo en el estudio del espectro electrónico ya que produce resultados más cercanos a los experimentales. De los valores obtenidos se pudo determinar que el método TD-DFT proporciona mejores resultados que el ZINDO en los híbridos de oligómero-fenilenovinileno.

A partir de la evaluación de los resultados obtenidos con los diferentes métodos y conjuntos de funciones de base, se han seleccionado los procedimientos ONIOM empleando PBE1PBE/6-31G:PM3 para la optimización de geometrías y frecuencias y para el cálculo de las propiedades electrónicas la teoría TD-DFT con PBE1PBE/6-31G para el estudio de los oligómeros y el PBE1PBE/STO-3G para los híbridos de fullereno-oligofenilenovinileno.

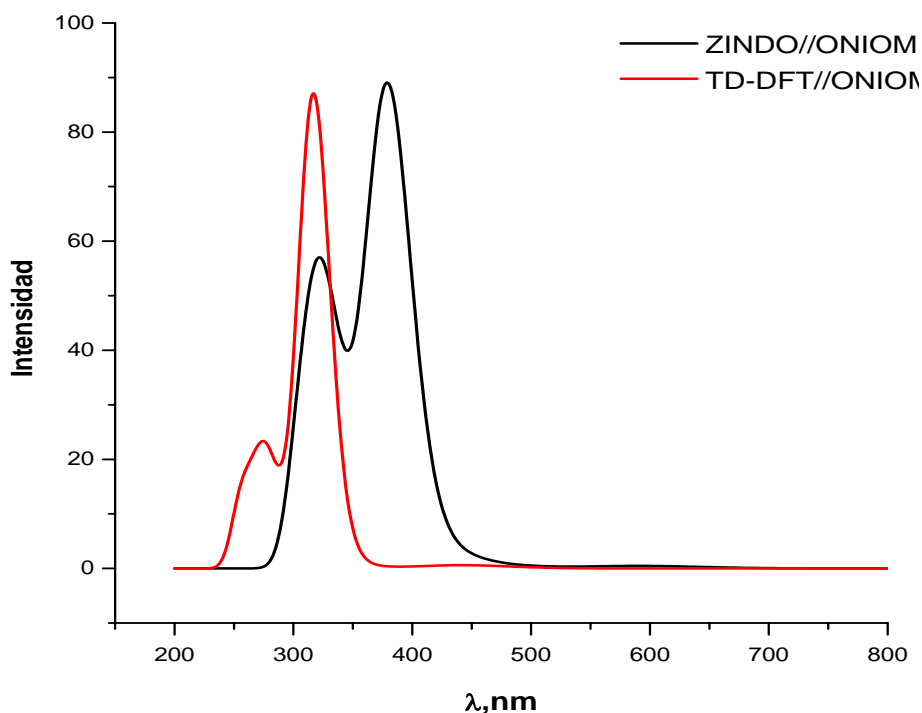


Figura 32. Espectros de absorción del C₆₀3PV obtenidos a partir del método TD-DFT y ZINDO.

Durante los últimos años se ha realizado un considerable esfuerzo en la elaboración de métodos teóricos que permitan el acercamiento de la química cuántica al límite de la precisión experimental en fase gas. Sin embargo, en el mundo de la química experimental lo más habitual es trabajar en disolución. En un gran número de sistemas moleculares, el medio de reacción juega un papel fundamental, ya que puede llegar a modificar la estructura molecular y electrónica además de la reactividad de un compuesto químico. De este modo, se hace necesario evaluar las interacciones soluto-solvente.

En los modelos continuos de solvatación el disolvente está caracterizado por un medio continuo sin estructura que se polariza por efecto del soluto provocando una respuesta electrostática que afecta a la energía, la estructura y las propiedades del soluto [53].

El hecho de introducir una molécula de soluto polar en un disolvente polar produce una serie de efectos de orientación e inducción de momentos dipolares sobre ambos. El resultado de dichos efectos es que el disolvente adquiere una polarización global en la región que rodea a cada molécula de soluto, generando un campo eléctrico para cada una de estas moléculas. Este campo eléctrico distorsiona la función de onda electrónica de la molécula de soluto con respecto a la función de onda de la molécula aislada, produciendo, por tanto, un momento dipolar inducido que se suma al momento dipolar permanente de la molécula aislada. En consecuencia, la función de onda electrónica molecular y todas las propiedades moleculares en disolución diferirán en mayor o menor extensión de las obtenidas en fase gaseosa [57].

Con el fin de analizar la influencia del solvente sobre el espectro electrónico de las moléculas estudiadas, se realizaron cálculos en CH_2Cl_2 a nivel TDDFT, utilizando el funcional PBE1PBE y el conjunto de base 6-31G a partir del sistema optimizado en forma aislada.

La molécula analizada fue el 3PV. Los efectos del solvente se incluyeron a través de un modelo del continuo polarizable modificado, el modelo del continuo polarizable conductor (CPCM) [54]. En la Tabla 10 se observa el incremento en el valor de λ_{max} de absorción teórica al incluir el solvente en el cálculo.

Tabla 10. λ_{max} de absorción del 3PV empleando TD-DFT en ausencia y presencia de CH_2Cl_2 .

Método utilizado	λ_{max} teórica	λ_{max} experimental*
TD-DFT//ONIOM	371.75 nm	360 nm*
TD-DFT con CH_2Cl_2 //ONIOM	384.62 nm	

* λ_{max} de absorción obtenida en solución de CH_2Cl_2 @ 293 K

Otra manera de observar las diferencias que pudieran presentarse debido a la presencia de un solvente en los sistemas estudiados es optimizar previamente la geometría molecular en las mismas condiciones, es decir empleando el mismo solvente que en el cálculo de energía. Debido a que el método ONIOM en el programa Gaussian[®]03 no está implementado para realizar cálculos en presencia de un disolvente, se estudió el efecto de optimizar con solvente en los métodos PM3 y en DFT con el funcional PBE1PBE y conjunto de base 6-31G, los datos obtenidos se resumen en la Tabla 11.

Tabla 11 λ_{\max} de absorción del 3PV calculadas en presencia del solvente CH₂Cl₂.

Optimización	Energía	λ_{\max} teórica	λ_{\max} experimental*
PM3 en CH ₂ Cl ₂	TD-DFT en CH ₂ Cl ₂	383.14 nm	360 nm*
DFT en CH ₂ Cl ₂	TD-DFT en CH ₂ Cl ₂	386.10 nm	

* λ_{\max} de absorción obtenida en solución de CH₂Cl₂ @ 293 K.

Los resultados TDDFT en presencia de CH₂Cl₂ indican que la inclusión del solvente no afecta de forma significativa a la geometría molecular. Por otro lado, se observa en las Tablas 10 y 11 que al introducir el solvente en los cálculos los resultados de la λ_{\max} de absorción obtenidos del cálculo del espectro electrónico, se alejan más que los resultados obtenidos calculando la molécula de forma aislada. En consecuencia, la inclusión del disolvente en los cálculos TD-DFT no conduce a una mejora de los resultados.

Resumiendo, la metodología propuesta en este trabajo para la descripción y caracterización de los sistemas a estudio fue la siguiente:

- Para la optimización de la geometría y frecuencias el método ONIOM en 2 capas. La capa Alta se analiza a nivel DFT con el funcional PBE1PBE y conjunto de base 6-31G y la capa Baja con PM3.
- En el cálculo de energía, del cual se obtiene el espectro electrónico, emplear la aproximación TD-DFT con el funcional PBE1PBE y como conjunto de base el 6-31G para el estudio de los oligómeros y el PBE1PBE/STO-3G para los híbridos de fullereno-oligofenileno.

En todos los casos, los valores obtenidos de λ_{\max} de absorción presentaron una aproximación mayor al tratar a la molécula de forma aislada (en fase gaseosa) que en presencia de disolvente (fase líquida) por lo que puede decirse que debido a que el espectro electrónico calculado presenta un comportamiento más acercado al experimental al analizarlo en fase gaseosa, para los siguientes cálculos sería aceptable trabajar los sistemas de forma aislada.

4.2 Cálculo de optimización y frecuencias

Se calculó la geometría molecular en estado basal en cada uno de los sistemas descritos en la sección 3.2. Todos los cálculos fueron realizados con el programa Gaussian 03 [42] La optimización de la geometría consiste en encontrar un mínimo en la superficie de energía potencial, la cual define la manera en que la energía de un sistema molecular varía con respecto a pequeños cambios en su estructura. La primera derivada de la energía con respecto a las coordenadas nucleares permite la optimización eficiente de la geometría prediciendo las estructuras de equilibrio de los sistemas moleculares, la búsqueda de estados de transición y el mapeo de las coordenadas de reacción. El cómputo de las frecuencias vibracionales de las moléculas resulta del movimiento interatómico dentro de la misma y dependen de la segunda derivada de la energía con respecto a la posición del núcleo [22].

La optimización de geometría y el cálculo de frecuencias se llevó a cabo con el método ONIOM en su esquema de dos capas. La capa alta representada por átomos esféricos y la capa baja, simbolizada por barras. En las Figuras 33 a 37 se muestran las estructuras moleculares optimizadas de los sistemas sintetizados por Armaroli y *col* [3].

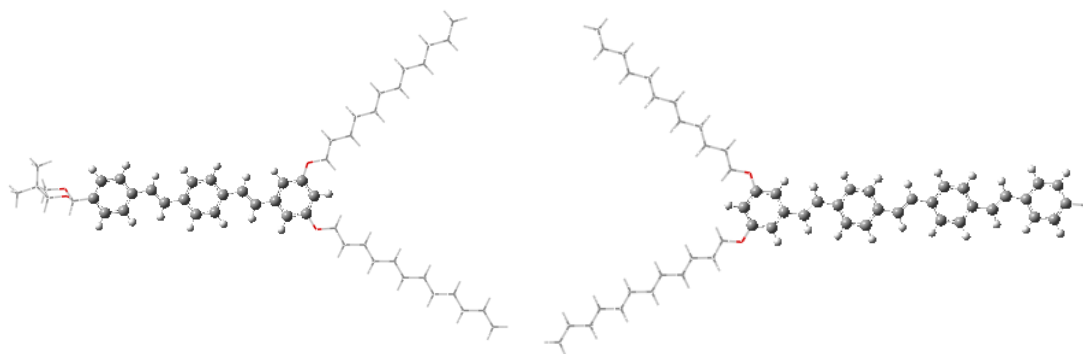


Figure 33. 3PV

Figure 34. 4PV

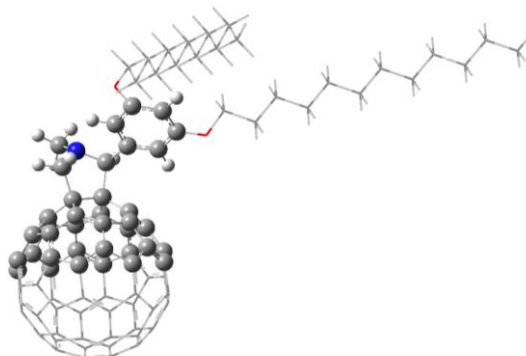
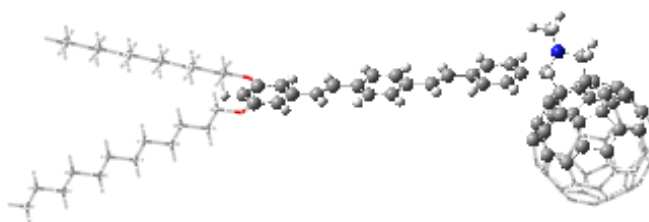
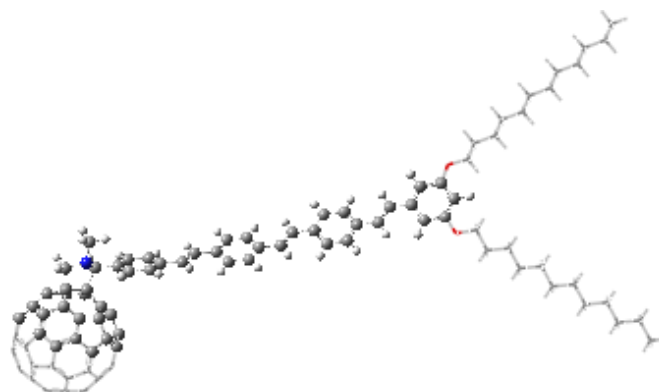
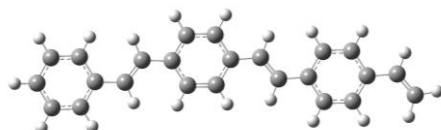


Figure 35. FP

**Figure 36. C₆₀-3PV****Figure 37. C₆₀-4PV**

Se analizaron los oligómeros de *p*-fenilenoivinileno partiendo de 3 unidades espectroscópicas incrementándolas hasta un total de 8. Se ha reportado [15,45] que al aumentar el número éstas unidades las cadenas comparten las propiedades electrónicas esenciales de una cadena de polímero. Según la experimentación al respecto esto se lleva a cabo a partir de 5 hasta 8 unidades [2]. Las cadenas radicálicas C₁₂H₂₅ no se incorporaron en la cadena oligomérica debido a que éstas afectan principalmente la solubilidad y conformación de la molécula pero la estructura electrónica del esqueleto conjugado solo es influenciada indirectamente, por lo cual no fue necesario incluirlas en la estructura molecular, además de que al aplicar ésta medida el tiempo de cálculo se reduce [58].

Debido a que en los híbridos de fullereno-oligofenileno las cadenas oligoméricas se incluyeron en la capa Alta del sistema siendo tratadas a nivel DFT con el funcional PBE1PBE y el conjunto de base 6-31G, el estudio teórico empleado en éstas siguió la misma metodología. La optimización de geometría y frecuencias de los oligómeros se analizó con el método PBE1PBE/6-31G y las estructuras obtenidas se muestran en las Figuras 38 a 43.

**Figure 38. PPV3**

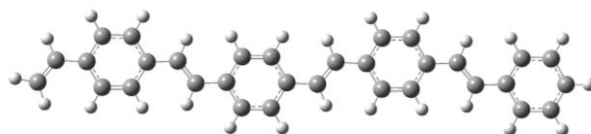


Figure 39. PPV4

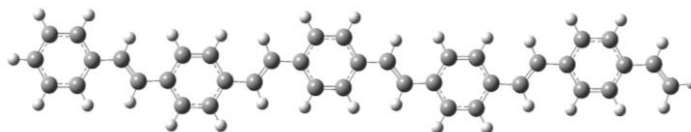


Figure 40. PPV5

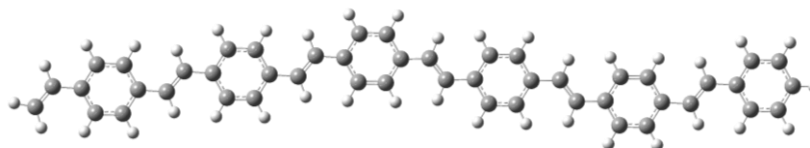


Figure 41. PPV6

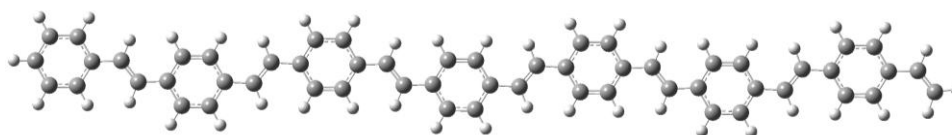


Figure 42. PPV7

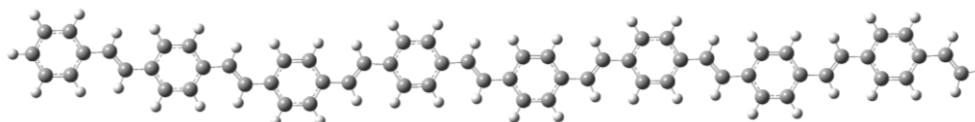
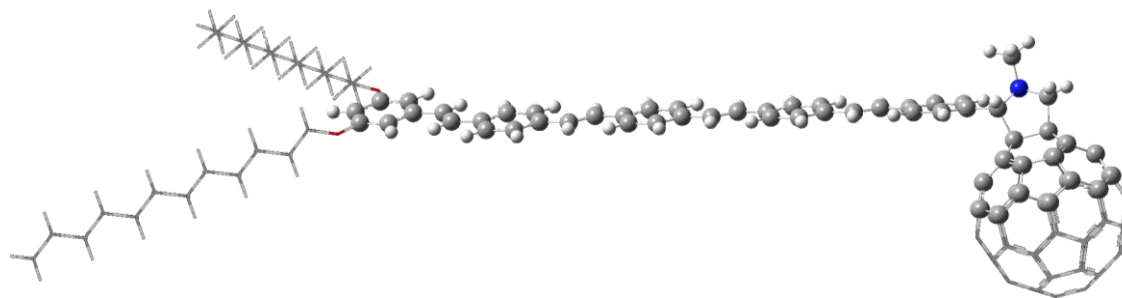
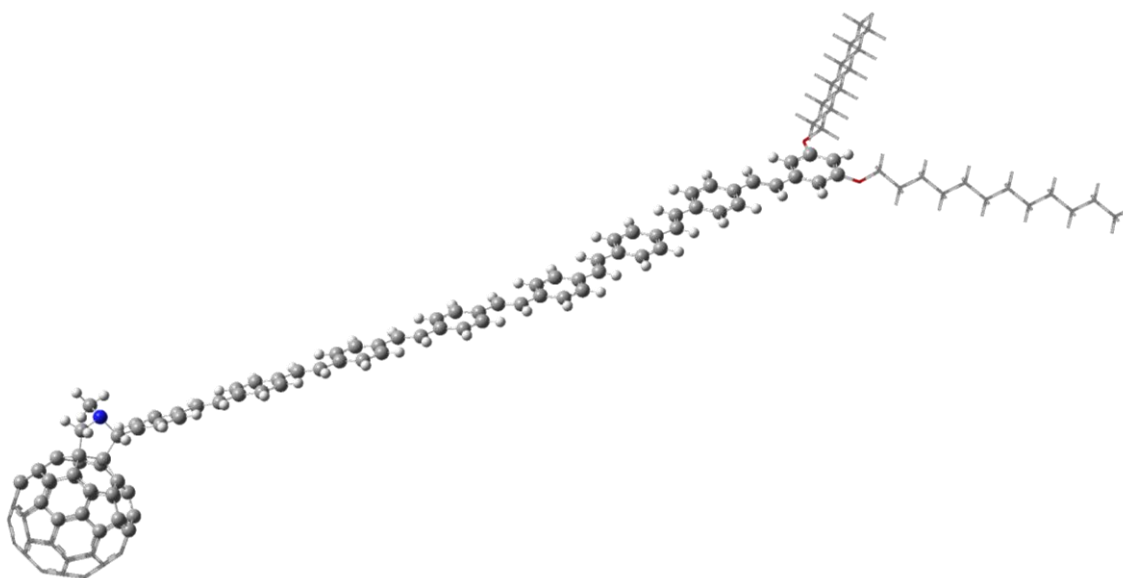


Figure 43. PPV8

Una de las estrategias estructurales propuestas para la obtención de nuevos sistemas donadores/aceptores de electrones se llevó a cabo conservando intacta la fulleropirrolidina y alterando el esqueleto del oligómero. Ésta modificación consistió en la introducción de unidades espectroscópicas en dicho esqueleto para evaluar el efecto que tiene sobre el sistema molecular la extensión del oligómero. Se obtuvieron los sistemas C_{60} -5PV y C_{60} -8PV de los cuales se muestran las estructuras moleculares optimizadas en la figura 44 y 45, respectivamente.

Figure 44. C₆₀-5PVFigura 45. C₆₀-8PV

El esquema empleado para la optimización de geometrías y frecuencias fue el mismo que el utilizado en los híbridos de fullereno-oligofenilenovinileno sintetizados por Armaroli y *col* [3]. En la capa Alta se empleó el PE1PBE/631-G y en la Baja el PM3.

Con el propósito de analizar el resultado de cambiar la unidad aceptora de electrones, se propuso alterar sólo la estructura de la molécula aceptora conservando sin cambio el arreglo pirrolidina-4PV. Se sustituyó el fullereno por un nanotubo de carbono (NTC), el cual se analizó a una longitud de 3 y 9 carbonos.

Se propuso una longitud de 3 carbonos debido a que ésta nos proporciona un número total de 60 átomos de carbono, que es el mismo que en el caso de la molécula del fullereno. Debido a que esta longitud es sumamente pequeña comparada con la obtenida experimentalmente, se procedió a aumentar la longitud a 9 carbonos la cual, aunque continúa siendo muy poco representativa para los experimentales, a nivel teórico puede tomarse como aceptable.

Las geometrías moleculares optimizadas se muestran en la Figura 46 y 47. La metodología empleada siguió el mismo esquema que el de los híbridos de fullereno-oligofenileno-oligovinileno.

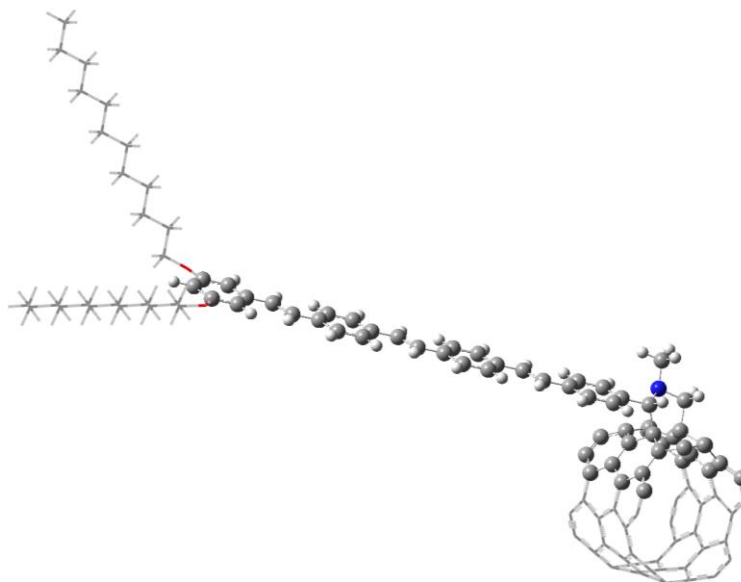


Figura 46. Nanotubo de carbono-(3)-4PV

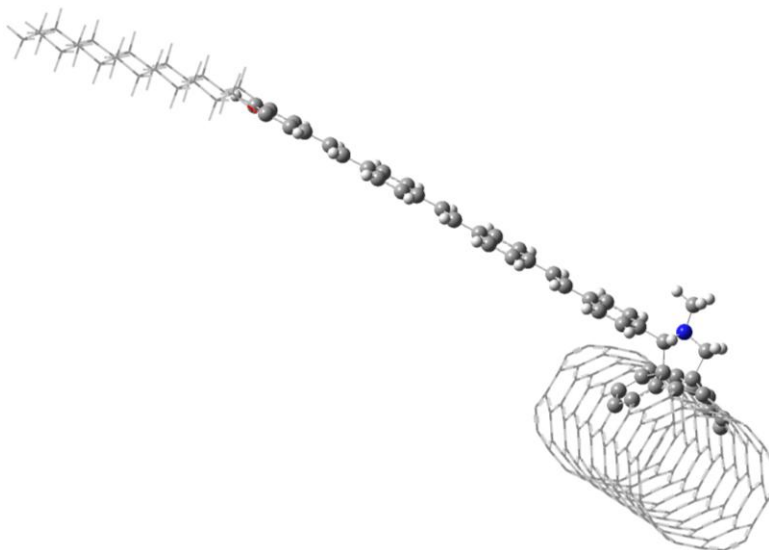


Figure 47. Nanotubo de carbono (9)-4PV

En general, se pretende analizar el efecto que las distintas modificaciones de la estructura química tienen sobre la capacidad donadora y aceptora de electrones de los sistemas bajo estudio.

4.3 Cálculo del espectro electrónico

Los espectros de absorción fueron obtenidos a partir del cálculo de energía de la geometría molecular optimizada. Se utilizó la aproximación TD-DFT (teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo) empleando el funcional híbrido PBE1PBE con el conjunto de base 6-31G. Los espectros de absorción y fluorescencia experimentales de los compuestos de referencia se muestran en la Figura 48 y 49. La experimentación fue llevada a cabo a 298 K y en presencia de CH_2Cl_2 . En la Tabla 12 se muestran los valores de las λ de absorción obtenidas experimentalmente por Armaroli y *col* [3].

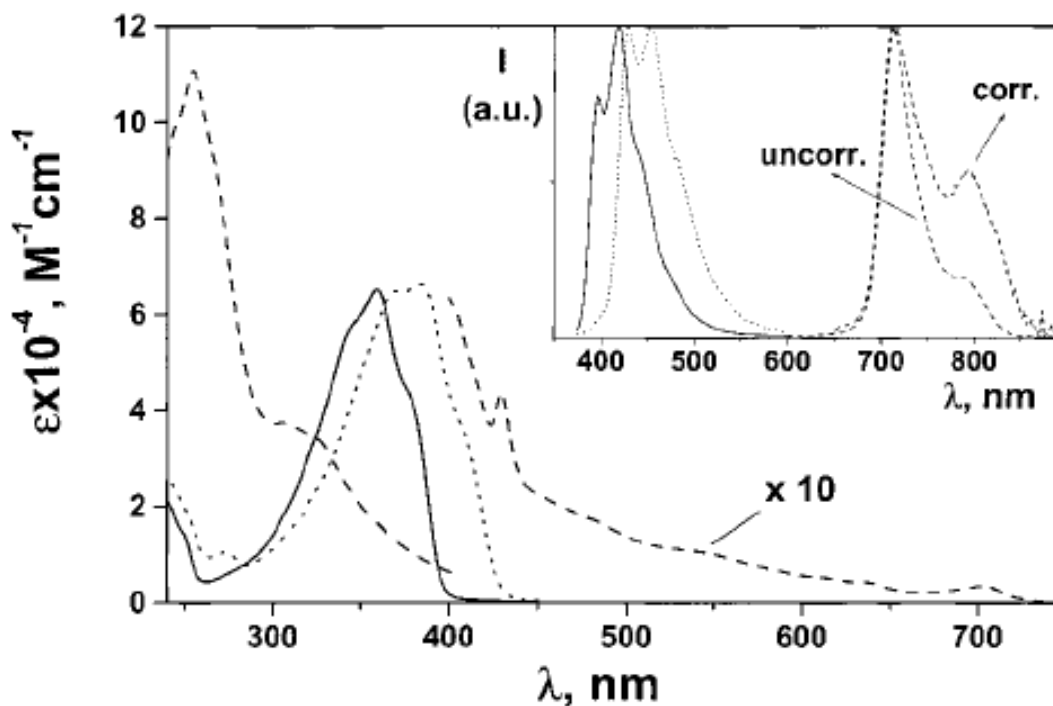


Figure 48. Espectro de absorción y de luminiscencia (parte superior derecha) del 3PV (línea continua), 4PV (línea punteada) y del FP (línea discontinua) [3].

Tabla 12. Absorciones electrónicas de los compuestos de referencia.

Molécula	λ EXPERIMENTAL
3PV	360 nm
4PV	383 nm
FP	255 nm , 305 nm
C ₆₀ -3PV	253 nm, 348 nm
C ₆₀ -4PV	254 nm, 388 nm

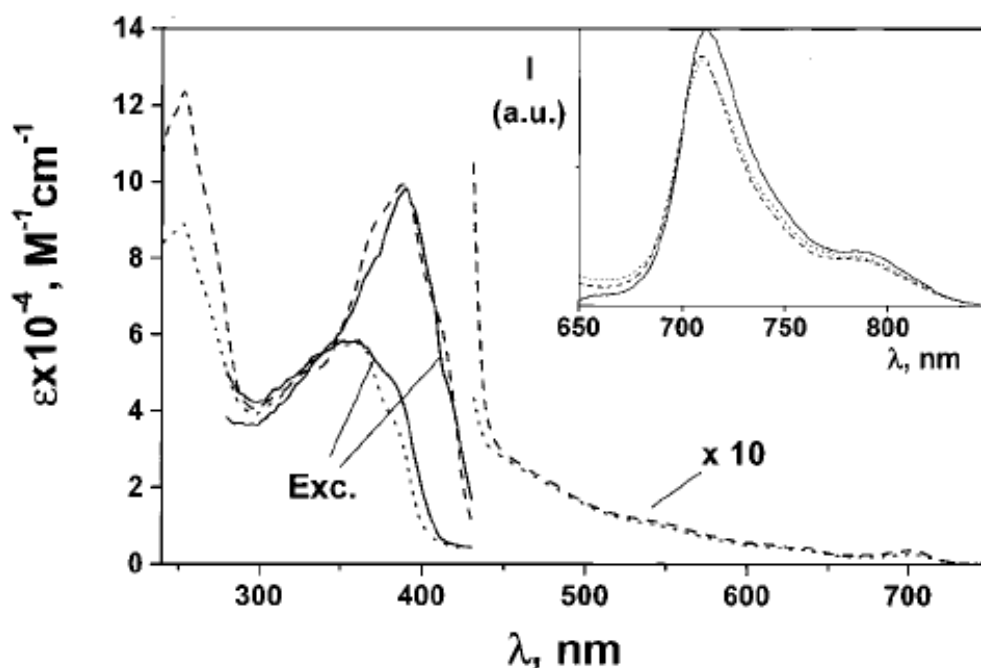


Figure 49. Espectro de absorción del espectro del C_{60} 3PV (línea punteada) y del C_{60} 4PV (línea discontinua) [3].

A partir de las geometrías optimizadas con el método ONIOM se obtuvieron los espectros de absorción electrónicos mediante el cálculo de energía. En el caso del 3PV y 4PV se utilizó la aproximación TD-DFT con el funcional PBE1PBE y el conjunto de base 631G. De éste cálculo se obtienen además, los estados excitados de los sistemas moleculares. El análisis teórico de los estados excitados permite una asignación precisa de las bandas de absorción observadas en los espectros electrónicos. Todos los cálculos fueron hechos con el programa Gaussian[®]03W [42].

Otro de los parámetros calculados es la energía de absorción vertical. El proceso de absorción se rige por el *principio de Frank-Condon*, que indica que las transiciones más favorecidas son las que podemos llamar *transiciones verticales*. Puesto que los electrones se mueven mucho más de prisa que los núcleos, la transición electrónica tiene lugar en un intervalo de tiempo tan corto que apenas cambian las posiciones y las velocidades de los núcleos, lo que explica que las transiciones electrónicas puedan representarse mediante líneas verticales en el diagrama de Energía-distancia internuclear (Ver Figura 12). Las energías correspondientes a los máximos de las bandas en el espectro de absorción pueden ser comparadas con las energías de transiciones verticales (absorción vertical), ya que se encuentra generalmente aceptado el hecho de que los máximos de dichas bandas se encuentran muy próximas a las energías de excitación verticales [59].

Un descriptor importante en las transiciones electrónicas es la fuerza del oscilador ya que es una de las magnitudes que caracterizan a las bandas espectrales y se utiliza habitualmente para medir la intensidad de las bandas electrónicas [59].

El espectro de absorción electrónico teórico del 3PV muestra una banda de absorción a 371 nm, la cual implica la promoción de un electrón desde el HOMO hasta LUMO. La energía de excitación vertical (Ω_A) registrada fue de 3.33 eV y la fuerza oscilador (f) calculada para la transición HOMO→LUMO (H→L) fue de 2.34.

Para el 4PV se presentó un estado excitado con una transición HOMO→LUMO ligado a una energía de excitación vertical de 2.97 eV, con una fuerza oscilador, $f=2.9833$. Dicho estado es el responsable de la banda de absorción observada a 395 nm. El espectro de absorción del 3PV y 4PV se muestra en la Figura 50 y en la Tabla 13 las longitudes de absorción.

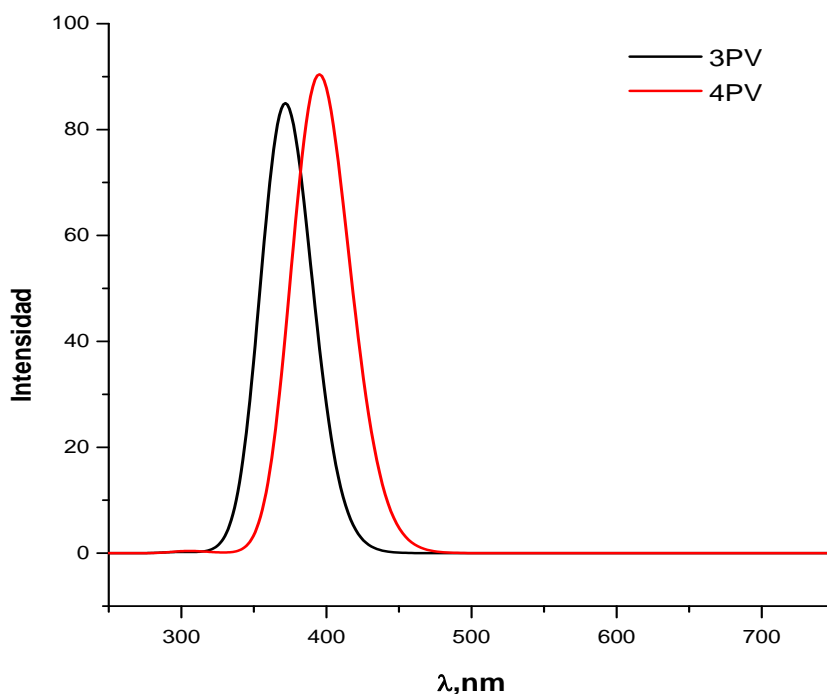


Figure 50. Espectro del 3PV y 4PV teóricos.

Tabla 13. Absorciones electrónicas teóricas del 3PV y 4PV.

Molécula	λ TEÓRICA
3PV	371 nm
4PV	395 nm

En el caso de las moléculas FP, C₆₀-3PV y C₆₀-4PV el cálculo de los espectros electrónicos y estados excitados se realizó con la aproximación TDDFT utilizando el funcional PBE1PBE y como conjunto de base el STO-3G partiendo de las geometrías optimizadas con el método ONIOM.

Los espectros de absorción electrónicos de estas moléculas se muestran en la Figura 51 y en la Tabla 14 se asignan los valores de longitud de onda correspondientes a las absorciones más intensas. En la Tabla 15 se muestran los distintos parámetros que son obtenidos a partir del cálculo de energía de las moléculas estudiadas.

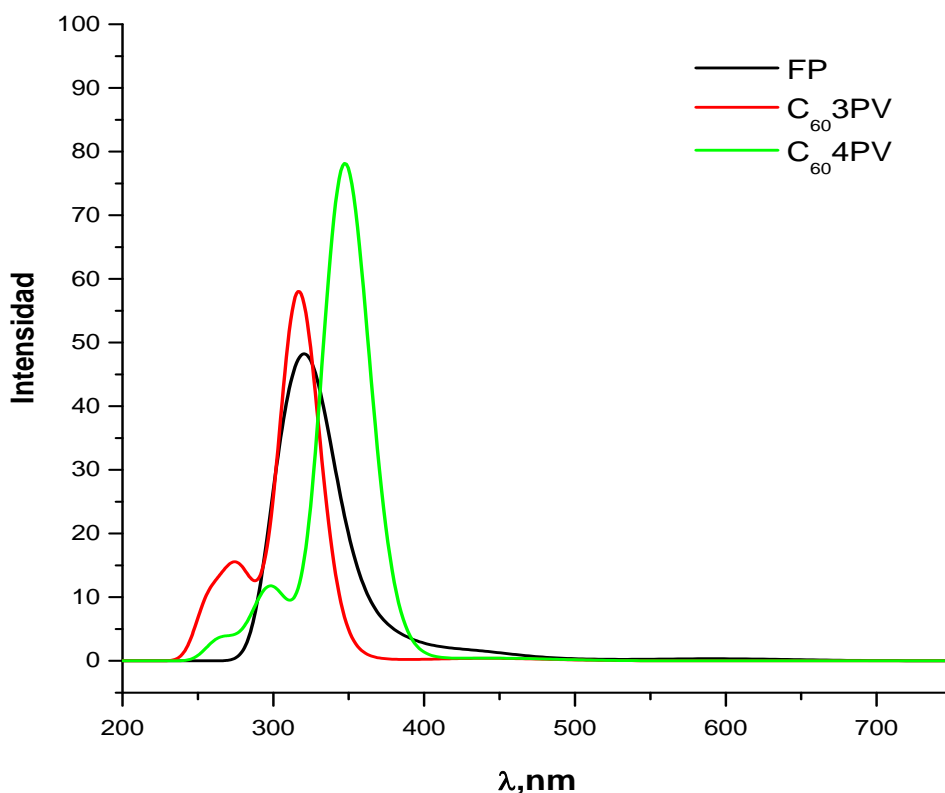


Figura 51. Espectros electrónicos de absorción de la FP, C₆₀ 3PV y C₆₀ 4PV calculados teóricamente.

Tabla 14. Absorciones electrónicas teóricas del FP, C₆₀-3PV y C₆₀-4PV.

Molécula	λ TEÓRICA
FP	320.15 nm
C ₆₀ -3PV	270.73 nm, 318.46 nm
C ₆₀ -4PV	292.12 nm, 357.22 nm

Tabla 15. Datos obtenidos de los espectros electrónicos de absorción de los compuestos de referencia.

Molécula	λ (nm)	Ω_A (eV)	Fuerza de oscilador	Transiciones electrónicas
3PV	371	3.33	2.34	H→L(H-0→L+0)
4PV	395	2.97	2.9833	H-0→L+0
FP	320.15	3.89	0.1818	H-0→L+23 H-3→L+12
C ₆₀ -3PV	318.46	3.9	1.26	H-1→L+4 H-1→L+5 H-10→L+1 H-2→L+3 H-6→L+3
	270.73	4.49	0.2025	H-4→L+3 H-4→L+5 H-5→L+3 H-4→L+4
C ₆₀ -4PV	357.22	3.57	3.1699	H-1→L+3 H-1→L+4
	292.12	4.14	0.3416	H-3→L+3 H-1→L+8 H-3→L+4 H-4→L+3

Se realizó el estudio comparativo de la estructura molecular del PPV3 con el 3PV para analizar el efecto producido en el espectro electrónico de absorción al excluir de las cadenas radicálicas C₁₂H₂₅ de la cadena oligomérica, Figura 52. El espectro electrónico del PPV3 muestra una banda de absorción a 385.9 nm y se registró una Ω_A de 3.21 eV con una $f=2.1753$. Dicho estado de excitación correspondió a una transición electrónica tipo HOMO→LUMO. En la Tabla 16 se resumen las propiedades electrónicas de las dos moléculas.

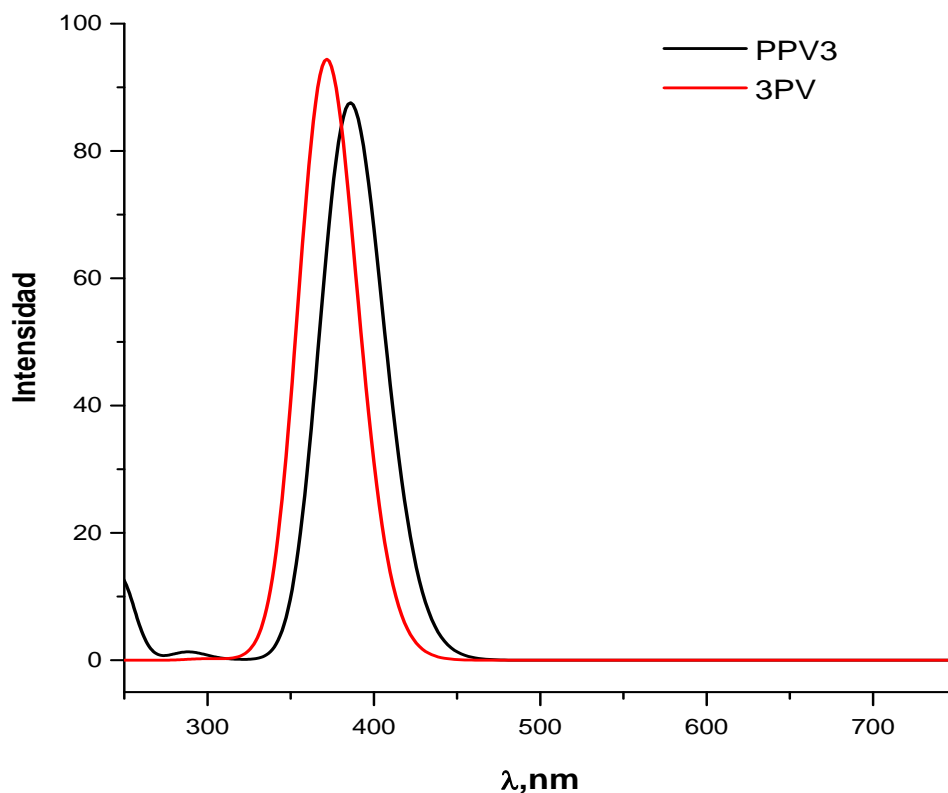


Figura 52. Espectro de absorción de la molécula 3PV y el oligómero PPV3.

Tabla 16. Absorciones electrónicas teóricas del PPV3 y 3PV

Molécula	$\lambda_{\text{EXPERIMENTAL}}$	$\lambda_{\text{TEÓRICA}}$	Transición electrónica	Ω_A	f
3PV	360 nm	371 nm	H→L	3.33eV	2.34
PPV3		385.9 nm	H→L	3.21 eV	2.17

Como se puede observar la exclusión de las cadenas radicáticas no afecta de forma significativa las propiedades electrónicas del PPV3, además de que uno de los descriptores más importantes dentro del estudio del espectro electrónico, como lo es el indicador de las transiciones electrónicas, permanece sin cambio. Esto nos permite estimar las propiedades electrónicas de los oligómeros con cadenas radicáticas partiendo del análisis de la cadena oligomérica sin cadenas radicáticas.

A continuación se muestran los espectros electrónicos de los oligómeros de *p*-fenilenoivinileno estudiados, Figura 53, así como las longitudes de onda a las cuales se presentaron las absorciones electrónicas más intensas, Tabla 17.

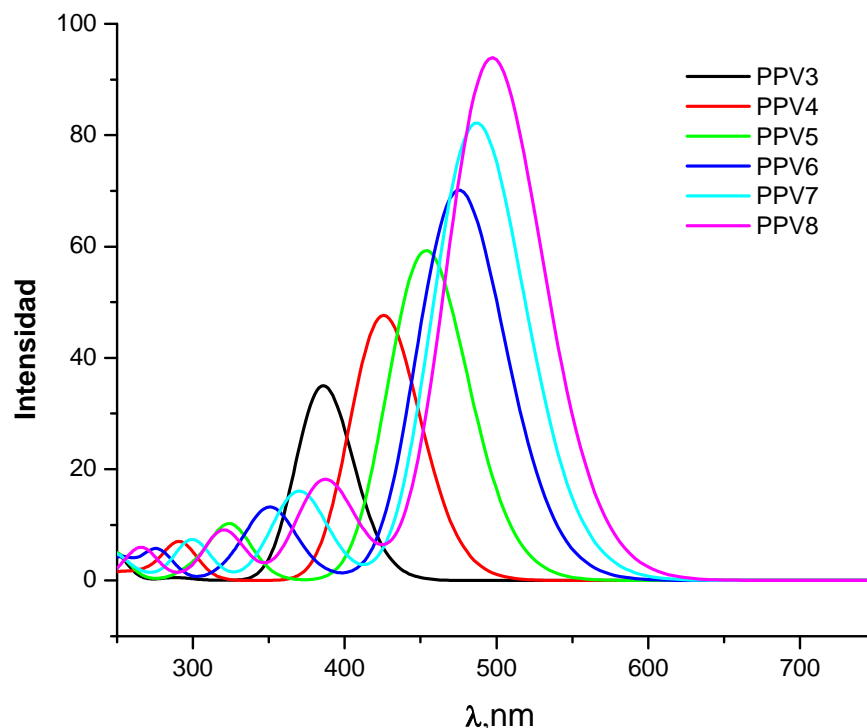


Figura 53. Espectro de absorción de las cadenas oligoméricas.

Tabla 17. Absorciones electrónicas de los oligómeros de *p*-fenilvinileno.

Molécula	$\lambda_{TEÓRICA}$ nm, (Intensidad)
PPV3	247.52(5.299); 385.9(35.02)
PPV4	293.26(6.86); 425.53(47.32)
PPV5	248.14(4.08); 293.26(6.86); 452.49(59.23)
PPV6	277.01(5.70); 352.11(13.18); 476.19(70.09)
PPV7	249.38(4.87); 300.30(7.37); 370.37(16.05); 487.80(82.20)
PPV8	275.65(6.02); 323.62(8.86); 389.11(18.15); 497.51(93.92)

La extensión de la cadena oligomérica expande el sistema π conjugado con lo cual se produjo un desplazamiento batocrómico de la banda de absorción más intensa de cada uno de los espectros electrónicos, ya que se desplaza hacia longitudes de onda más grandes o de menor energía.

Las longitudes de onda de luz ultravioleta que una molécula absorbe están determinadas por las diferencias de energía entre los orbitales de la molécula. Los enlaces sigma son muy estables, y los electrones en éstos enlaces normalmente no se afectan a longitudes de onda mayores de 200 nm [60].

Los enlaces π tienen electrones que se excitan más fácilmente y pasan a orbitales de mayor energía. [60]. Se pueden resumir los efectos de la conjugación en la longitud de onda de la absorción ultravioleta enunciando una regla general: *Un compuesto que contiene un mayor número de dobles enlaces conjugados, absorbe la luz a mayores longitudes de onda* [60].

El incremento de unidades espectroscópicas en los oligómeros bajo estudio provocó que la separación energética entre los orbitales HOMO y LUMO fuera menor y por consiguiente se requiere de menor energía para excitar un electrón de un orbital molecular a otro. En la Tabla 18 se describen las transiciones electrónicas que se presentaron con la absorción de luz ultravioleta-visible así como los valores de Ω_A y f para los oligómeros de *p*-fenilenoivinileno. Conforme la extensión de la cadena oligomérica se incrementó los valores de Ω_A disminuyeron ya que como se estipuló anteriormente, cuando un compuesto absorbe a longitudes de onda mayores, la energía necesaria para provocar una transición electrónica disminuye. Además puede observarse que las fuerzas de oscilador están de acuerdo con las intensidades relativas de las bandas de absorción.

Para llevar a cabo la conversión de luz en corriente eléctrica el primer paso es la absorción de un fotón lo cual es un factor esencial y el principal limitante en las celdas solares orgánicas ya que la cantidad de fotones absorbidos en estos dispositivos es baja debido esencialmente al espesor de la capa activa en la celda el cual es muy delgado y a que el espectro de absorción de estos materiales no concuerda con el espectro solar terrestre [7]. El máximo del espectro solar terrestre se encuentra entre 500 y 800 nm [61] y la mayoría de los polímeros conjugados absorben a longitudes de onda menores con lo cual la separación energética entre los orbitales HOMO y LUMO se incrementa ($\geq 2\text{eV}$), por eso la única forma de incrementar la captación solar es introduciendo materiales con un gap reducido [2].

De los resultados obtenidos del estudio de los oligómeros de *p*-fenilenoivinileno se observa que conforme se incrementó el número de unidades espectroscópicas la banda de absorción más intensa experimentó un desplazamiento batocrómico. En el caso del PPV8, éste presentó una λ de absorción $\approx 500\text{nm}$. Por lo que se esperaba que al realizar el cambio estructural de los híbridos de fullereno oligofenilenoivinileno mediante la adición de unidades cromóforas a la cadena oligomérica, el espectro de absorción electrónico de estos presentara el mismo efecto.

Se ha reportado que al contar con una cadena oligomérica de 5 a 8 unidades el sistema molecular a estudio tendrá las propiedades electrónicas esenciales de las cadenas poliméricas infinitas [2,15,45]. Debido a esto se analizaron los sistemas C₆₀-5PV y C₆₀-8PV ya que en estos casos, la longitud de la cadena oligomérica es el límite menor y el mayor de los propuestos.

Los espectros de absorción de los híbridos propuestos así como los de los compuestos de referencia se exponen en la Figura 54 mostrándose los datos de las absorciones electrónicas en la Tabla 19.

Tabla 18. Datos obtenidos de los espectros electrónicos de absorción de los oligómeros de *p*-fenilenoivinileno.

Molécula	λ (nm)	Ω_A (eV)	Fuerza de oscilador	Transiciones electrónicas
PPV3	385.9	3.21	2.1753	H→L(H-0→L-0)
PPV4	425.53	2.91	2.9537	H-1→L+1
	293.26	4.25	0.3987	H-0→L+2
PPV5	452.49	2.73	3.6818	H-0→L-0
	326.8	3.82	0.5888	H-1→L+1
	248.14	4.97	0.0845	H-0→L+2
				H-2→L+2
PPV6	476.19	2.61	4.3543	H-9→L+30
	352.11	3.52	0.6848	H-3→L+2
	277.01	4.47	0.2134	H-3→L+1
				H-0→L-0
				H-1→L+1
PPV7	487.80	2.55	5.1070	H-0→L-0
	370.37	3.44	0.7218	H-1→L+1
	300.30	4.13	0.4262	H-0→L+2
				H-2→L+0
				H-2→L+2
				H-3→L+3
249.38	5.01	0.0869	H-0→L+6	
PPV8	497.51	2.49	5.8324	H-5→L+11
	389.11	3.19	0.9302	H-1→L+6
				H-1→L+1
				H-2→L+4
	323.63	3.86	0.5248	H-0→L-0
				H-1→L+1
				H-2→L+0
H-0→L+0				
275.65	4.63	0.1674	H-2→L+2	
275.65	4.63	0.1674	H-3→L+3	
			H-4→L+2	

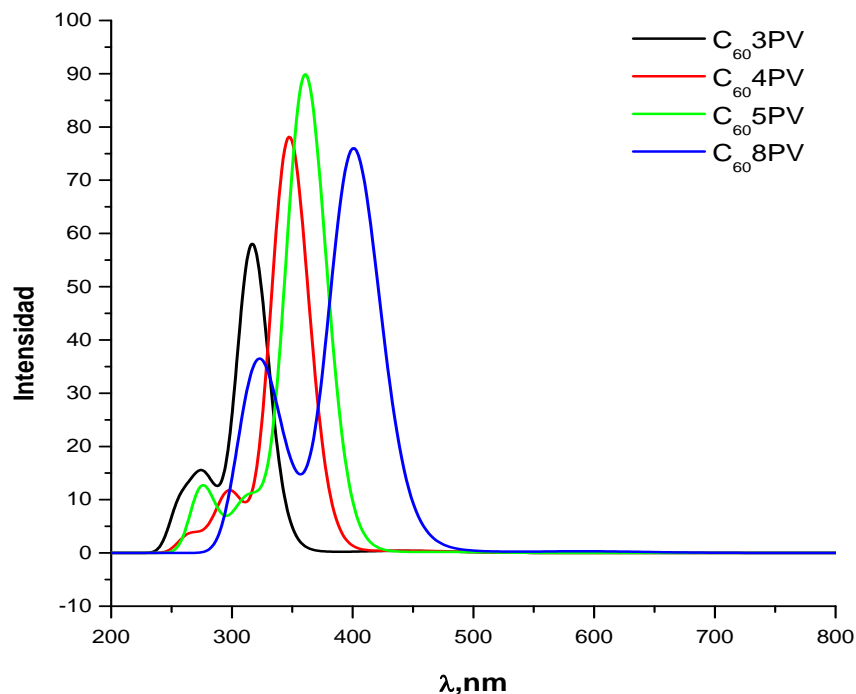


Figura 54. Espectro electrónico de absorción de los híbridos de fullereno-oligofenileno.

Tabla 19. Absorciones electrónicas de los híbridos de fullereno oligofenileno

Molécula	$\lambda_{TEÓRICA}$ nm, (Intensidad)
C ₆₀ -3PV	270.13(15); 318.46(57)
C ₆₀ -4PV	292.12(12); 357.22(77)
C ₆₀ -5PV	272.24(13.5); 371.01(90);
C ₆₀ -8PV	321.65(37.34), 402.06(76.14)

Como resultado de la inclusión de las cadenas oligoméricas extendidas los espectros de absorción sufrieron un desplazamiento batocrómico, tal como se esperaba, pero no se logró un acercamiento considerable hacia la zona en la cual el espectro solar terrestre presenta su máximo. Aun así estos cambios nos indican una reducción de la energía necesaria para provocar transiciones electrónicas.

Los espectros electrónicos de la Figura 55 son el resultado de analizar el cambio de la unidad aceptora de electrones en la estructura molecular. Se comparó como la sustitución del fullereno por un nanotubo afectaba en la absorción electrónica del compuesto. Dado que el cálculo de energía es prohibitivo cuando el sistema aumenta la estructura analizada fue la que contenía el nanotubo de longitud 3. Se observa que no existe un cambio significativo en las longitudes de absorción de dichos compuestos, por lo que el cambio del sistema aceptor en la estructura no representa un cambio drástico para la misma en lo correspondiente a la absorción electrónica. En la Tabla 20 se muestran las longitudes de absorción de dichos compuestos.

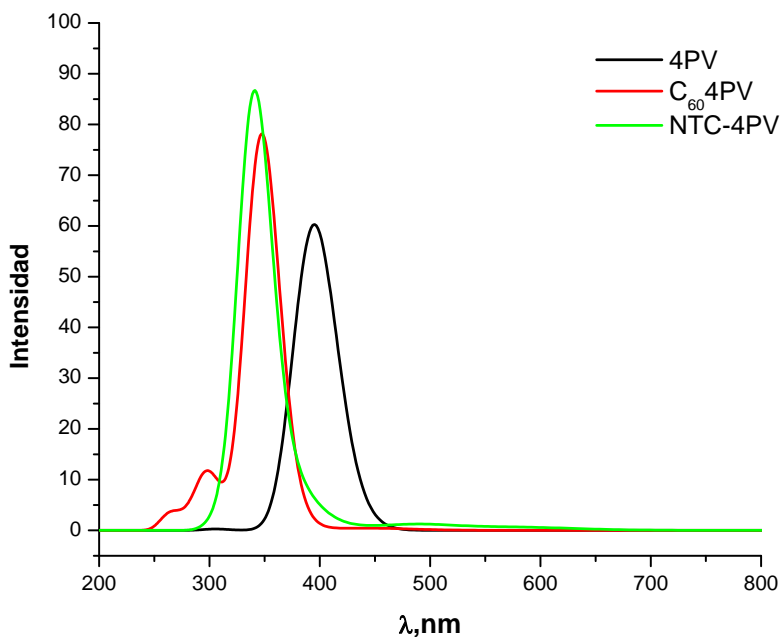


Figura 55. Espectros de absorción de la cadena oligomérica 4PV, C₆₀ 4PV y NTC-4PV.

Tabla 20. Absorciones electrónicas del 4PV C₆₀ 4PV y NTC3 4PV.

Molécula	$\lambda_{TEÓRICA}$ nm, (Intensidad)
4PV	395(60)
C ₆₀ -4PV	294.12(12); 347.22(77))
NTC3-4PV	341.21 (88);

En Tabla 21 se resumen los datos obtenidos del cálculo de energía que permiten la descripción de los espectros electrónicos de las moléculas híbridas propuestas.

Tabla 21. Datos obtenidos de los espectros electrónicos de absorción de las estructuras propuestas.

Molécula	λ (nm)	Ω_A (eV)	Fuerza de oscilador	Transiciones electrónicas
C ₆₀ -5PV	371	3.44	3.6898	H→L(H-0→L+0)
	272	4.51	0.1962	H-0→L+0
C ₆₀ -8PV	402	3.10	1.2771	H-4→L+3
				H-0→L+5
				H-12→L+0
				H-3→L+11
				H-4→L+3
NTC3-4PV	321	3.73	0.1497	H-0→L+5
				H-0→L+4
				H-2→L+11
NTC3-4PV	341.21	3.63	2.6513	

4.4 Cálculo de la Fluorescencia

Una vez que la especie ha sido excitada a niveles energéticos superiores, la desactivación o pérdida de energía en exceso se puede efectuar a través de diferentes procesos. El camino más probable hacia el estado fundamental es aquel que minimiza el tiempo de vida del estado excitado. Por lo tanto, si a desactivación por fluorescencia es rápida con respecto a los procesos sin radiación, se observa tal emisión [62]. En la Figura 56 se muestran los espectros de emisión teóricos del 3PV y 4PV y en la Tabla 22, los datos de λ de emisión del espectro electrónico teórico y experimental. Los datos experimentales fueron obtenidos en solución de CH_2Cl_2 a 298 K.

El espectro de emisión así como los demás descriptores del proceso de fluorescencia fueron obtenidos a partir de la optimización de la geometría para el estado excitado. Se empleó el método CIS con un conjunto de base STO-3G y la palabra clave cis=direct. Ésta metodología para la obtención de fluorescencia ha sido reportada por Sun [41].

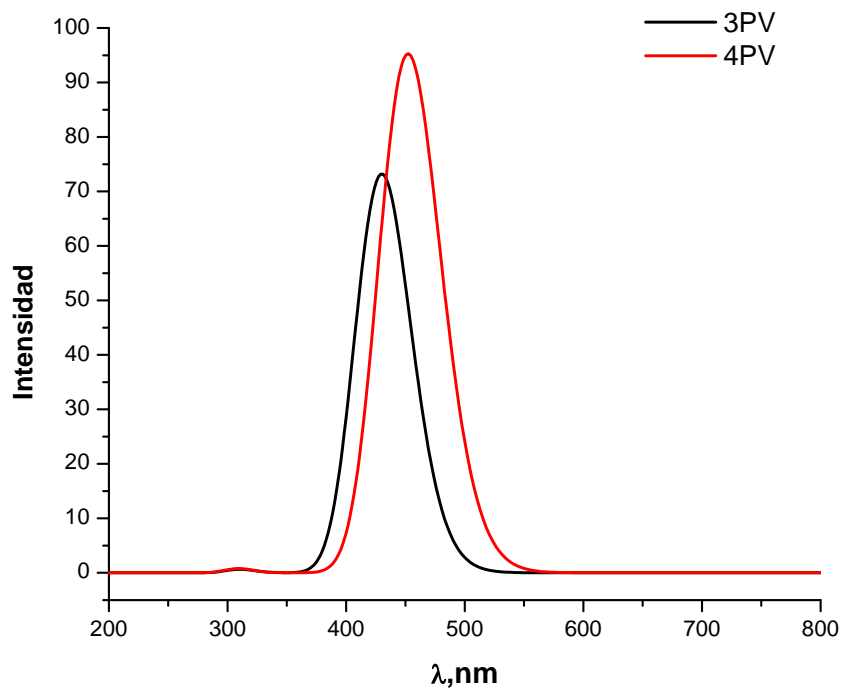


Figura 56. Espectro Teórico de Fluorescencia del 3PV y 4PV.

Tabla 22. λ de emisión del 3PV y 4PV.

Molécula	λ EXPERIMENTAL nm,	λ TEÓRICA nm
3PV	396	430.1
4PV	428	452.30

El estudio teórico de fluorescencia se aplicó también a los diferentes oligómeros de *p*-fenilenoivinileno. Al efectuar la comparación de los espectros de absorción y emisión de los oligómeros se pudo observar un desplazamiento batocrómico de los espectros electrónicos ya que se desplazaron a λ de onda mayores. Debido a las pérdidas de energía que experimenta la molécula antes de regresar a su estado basal, las cuales se ocasionan principalmente por choques moleculares de la especie excitada con el solvente, se provoca que la energía de excitación sea mayor que la energía de emisión. Este proceso se conoce como cambio de Stokes el cual se caracteriza por un incremento efectivo en la longitud de onda siendo la λ de emisión $>$ λ de absorción [63]. En la Figura 57 se observan los espectros de emisión de fluorescencia de los distintos oligómeros bajo estudio y en las Tabla 23 y 24 se resumen las emisiones registradas así como los descriptores del espectro de emisión de estos..

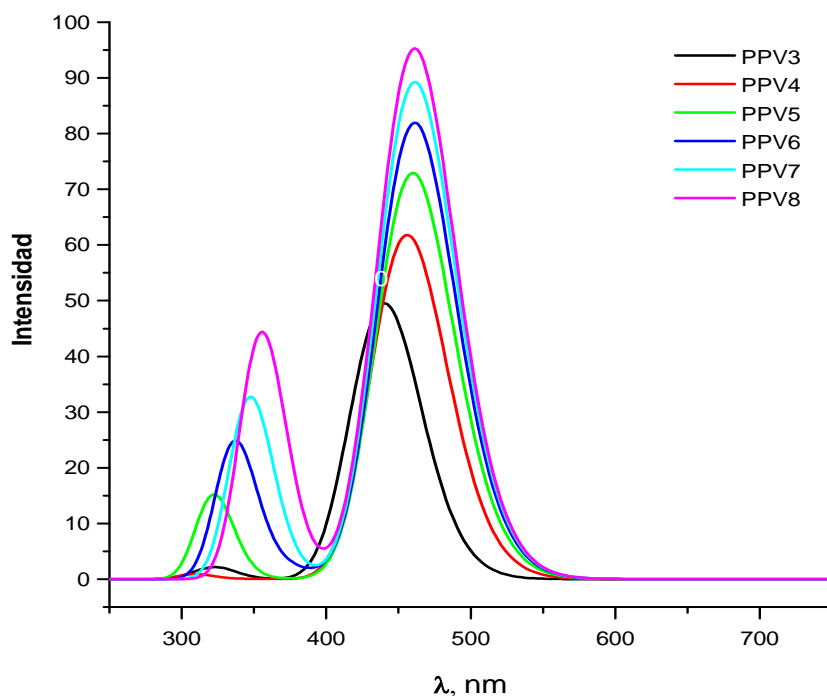


Figura 57. Espectro de fluorescencia de los oligómeros de *p*-fenilenoivinileno

Tabla 23. λ de emisión de los oligómeros de *p*-fenilenoivinileno.

Molécula	λ TEÓRICA nm, (Intensidad)
PPV3	322.58(2.16); 438.66(49.40)
PPV4	309.60(0.90); 454.55(61.70);
PPV5	321.54(15.10); 460.83(72.92)
PPV6	377.84(24.89); 460.83(81.96)
PPV7	348.43(32.69); 460.83(89.28)
PPV8	355.87(44.39); 460.83(95.30)

Tabla 24 Datos obtenidos de los espectros electrónicos de emisión de los oligómeros de *p*-fenilenoivinileno.

Molécula	λ (nm)	Ω_F (eV)	Fuerza de oscilador	Transiciones electrónicas
PPV3	438.66	2.82	2.0502	L+0→H-0 L+1→H-1
	322.58	3.81	0.0781	L+1→H-0 L+0→H-1
PPV4	454.55	2.72	2.5586	L+0→H-0 L+1→H-1
	309.60	4.01	0.0375	L+7→H-0 L+0→H-7 L+6→H-0
PPV5	460.83	2.70	3.0206	L+0→H-0 L+1→H-1
	321.54	3.81	0.6295	L+2→H-0 L+1→H-1 L+0→H-2 L+2→H-2
PPV6	460.83	2.59	3.3937	L+0→H-0 L+1→H-1
	377.84	3.48	1.0254	L+1→H-1 L-2→H-0 L+0→H-2 L+2→H-2
PPV7	460.83	2.49	3.70	L+0→H-0 L+1→H-1
	348.43;	3.37	1.3506	L+1→H-1 L-2→H-0 L+0→H-2 L+2→H-2
PPV8	460.83	2.69	3.9457	L+0→H-0 L+1→H-1
	355.87	3.49	1.8347	L+1→H-1 L+2→H-0 L+2→H-2 L+0→H-2

A continuación, se aborda el estudio de los espectros de fluorescencia de los híbridos de fullereno-oligofenileno. Este tipo de sistemas como ya se ha mencionado están constituidos por un grupo donador y un grupo aceptor de electrones. Uno de los procesos fotoquímicos elementales mas importantes en química y biología son las reacciones de transferencia electrónica. Mulliken introdujo el concepto de transición de transferencia de carga (CT, *Charge Transfer*) para referirse a una excitación directa a un estado en el que un electrón se transfiere desde un grupo donador (D) a uno aceptor (A). Cuando estas moléculas se excitan de forma radiativa, se puede llegar a un estado localmente excitado (LE) y/o a un estado de transferencia intramolecular de carga (ICT, *Intramolecular Charge Transfer*), donde el grupo π -donador cede un electrón al grupo π -aceptor produciéndose un desacoplamiento de las dos subunidades y una separación de cargas. Posteriormente el sistema puede emitir radiativamente desde cualquiera de estos dos estados, traduciéndose en el espectro en la posible existencia de dos bandas de fluorescencia por lo que se habla de fluorescencia dual, Figura 58 [64].

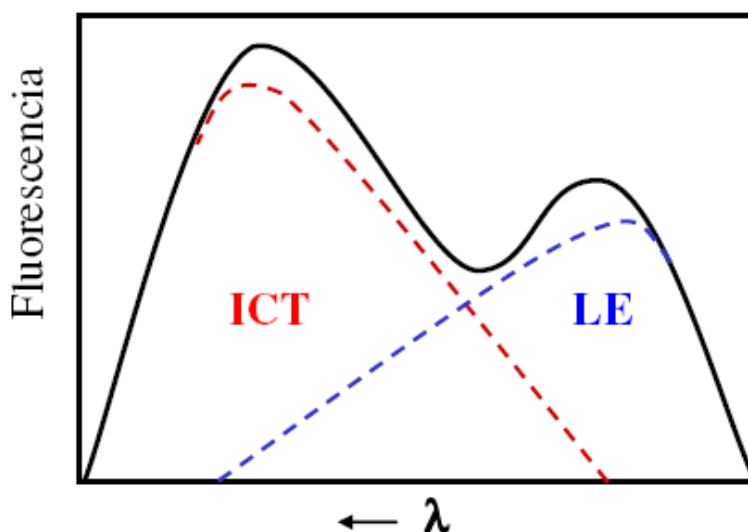


Figura 58. Representación de un espectro de fluorescencia dual.

El fenómeno de fluorescencia dual fue descubierto por Lippert hace 40 años en algunos derivados de benceno y la molécula típica es el *p*-(N,N'-dimetil-amino) benzonitrilo (DMABN) Tras la excitación en la zona del ultravioleta, el espectro de emisión revela dos bandas de fluorescencia; una con el usual pequeño desplazamiento de Stokes asignada al estado LE, conocida generalmente como banda de fluorescencia "normal" y una segunda banda, que aparece a una longitud de onda mayor que la anterior atribuida a un estado excitado ICT, denominada banda de fluorescencia "anómala". [65].

En la Figura 59 se muestran los espectros de los híbridos de fullereno-oligofenileno en los cuales se observan dos bandas de fluorescencia las cuales pueden ser atribuidas al fenómeno de fluorescencia dual. Esto nos permite corroborar el fenómeno de la transferencia de carga en estos sistemas.

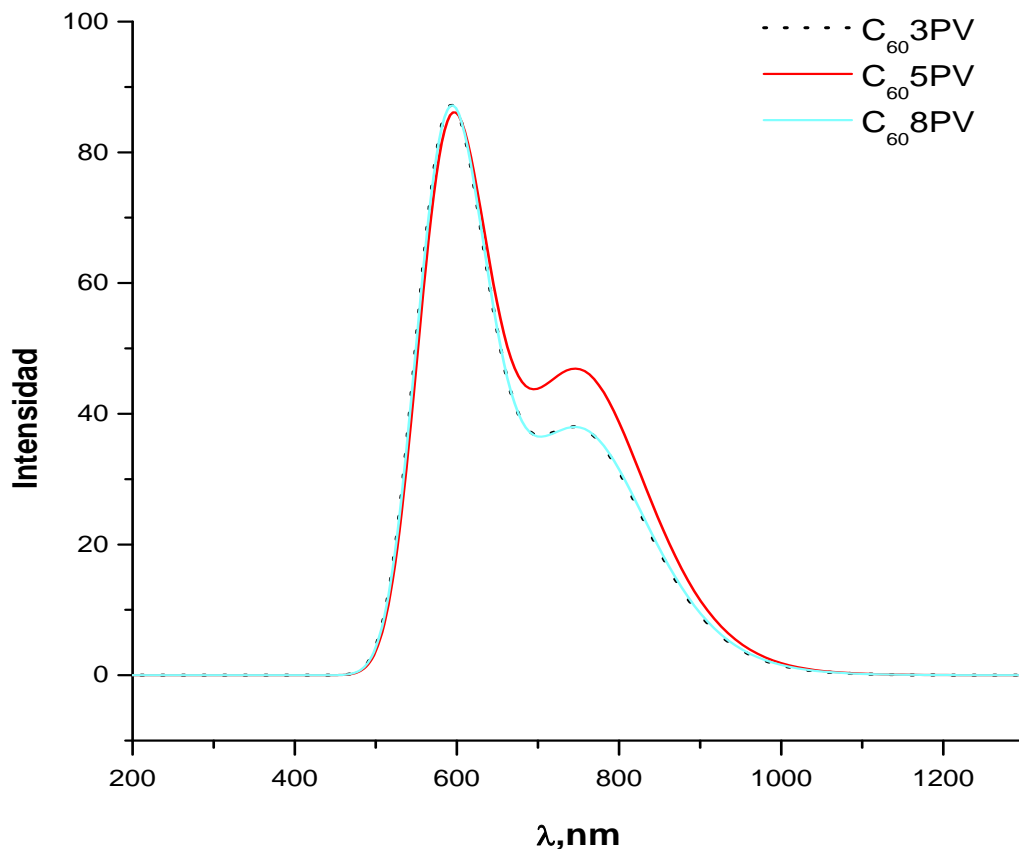


Figura 59. Espectros de fluorescencia del C₆₀-3PV, C₆₀-5PV y C₆₀-8PV

En la Tabla 25 se resumen las longitudes de onda a la cuales se presentaron las bandas de fluorescencia y en la Tabla 26 se presentan los datos de obtenidos de los espectros de emisión.

Tabla 25. λ de emisión de los híbridos de fullereno-oligofenileno.

Molécula	λ TEÓRICA nm, (Intensidad)
C ₆₀ -3PV	593.95(87.21); 745.27(37.99)
C ₆₀ -5PV	595.85(86.11); 747.35(46.93)
C ₆₀ -8PV	593.95(87.21); 745.27(37.99)

Tabla 26 Datos obtenidos de los espectros electrónicos de emisión de los híbridos de fullereno oligofenileno vinileno.

Molécula	λ (nm)	Ω_F (eV)	Fuerza de oscilador	Transiciones electrónicas
C ₆₀ -3PV	593.95	2.09	0.0058	L+1→H-0 L+0→H-1 L+0→H-3
	745.27	1.64	0.0025	L+0→H-0
C ₆₀ -5PV	595.85	2.08	0.0058	L+0→H-0 L+1→H-1
	747.35	1.64	0.0031	L+0→H-0
C ₆₀ -8PV	593.95	2.04	0.0058	L+1→H-0 L+0→H-1
	747.27	1.64	0.0037	L+0→H-0

En las Figuras 60 a 62 se muestran los espectros de fluorescencia de los oligómeros puros (OPV) y de la mezcla fullereno-oligofenileno vinileno (C₆₀-OPV). El espectro de fluorescencia de los híbridos de fullereno-oligofenileno vinileno graficado contra el del oligómero es completamente plano mientras que en el caso de los oligómeros se exhiben bandas máximas de fluorescencia.

La desactivación de la fotoluminiscencia se ha reportado en diferentes compuestos con estructura donador-aceptor [7,1766,67]. La fuerte desactivación que se observa cuando se mezcla el OPV con el C₆₀ nos indica la ocurrencia de una transferencia de carga fotoinducida entre el OPV (donador) y el C₆₀ (aceptor). Éste proceso también revela que la energía incidente que fue absorbida no está siendo invertida para contribución del proceso de fluorescencia sino que está siendo empleada para la deseada generación de fotoportadores. Además, sugiere la existencia estados separados de los portadores de carga antes de que ocurra una recombinación radiativa esto provocara que los excitones sean disociados en forma eficiente, lo cual conduce a un realce del proceso de transferencia de carga fotoinducido entre el OPV y el C₆₀ [66].

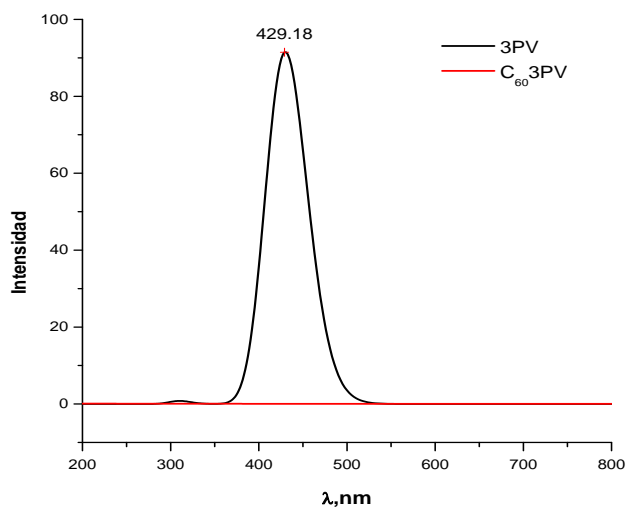


Figura 60. Fluorescencia del 3PV y $C_{60}3PV$.

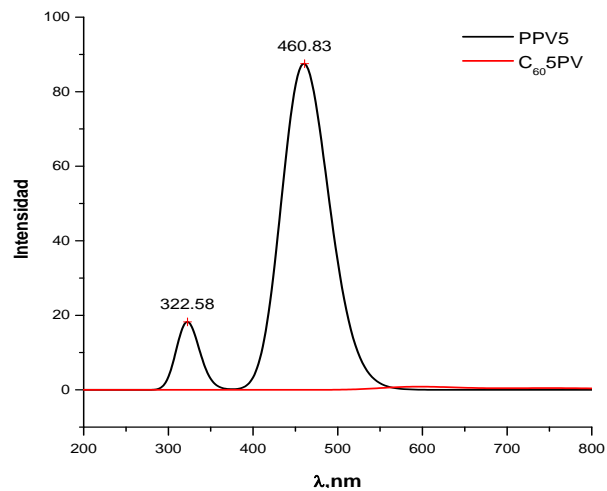


Figura 61. Fluorescencia del PPV5 y $C_{60}5PV$

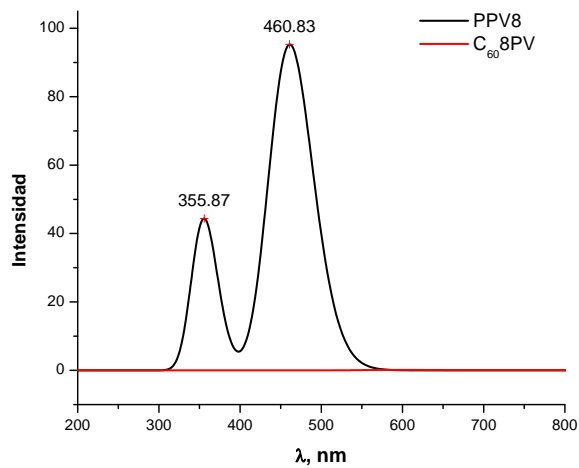
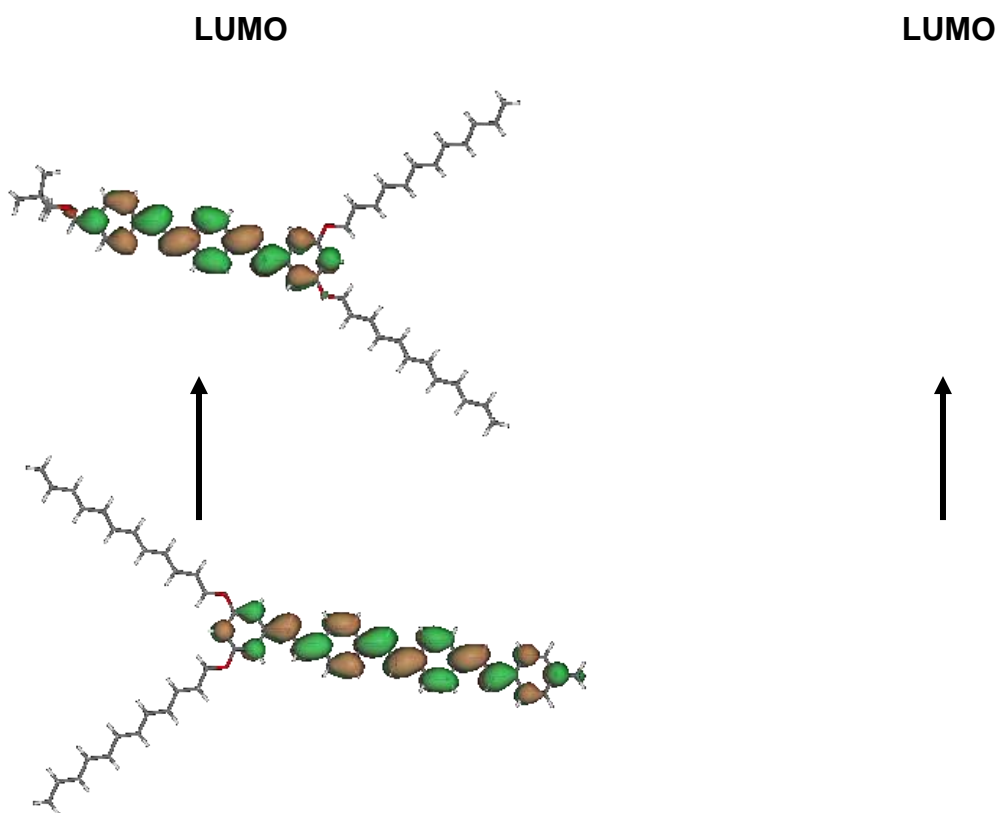
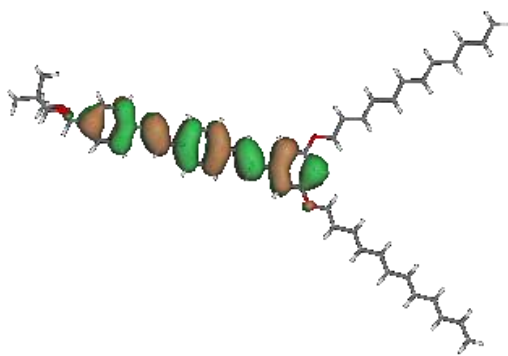


Figura 62. Fluorescencia del PPV8 y $C_{60}8PV$

4.5 Análisis del Orbital Molecular Ocupado de más Alta Energía (HOMO) y del Orbital Molecular Desocupado de más Baja Energía (LUMO)

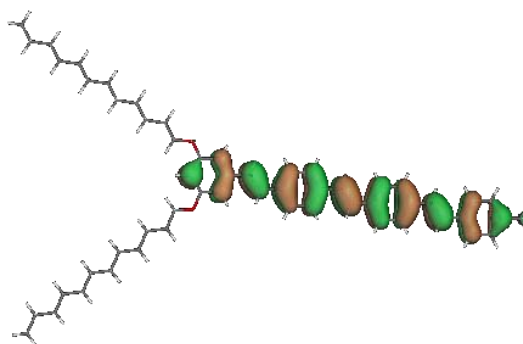
El estudio de la distribución espacial de los orbitales frontera: el orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) y el orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO) proporcionan una estrategia con la cual las propiedades fotovoltaicas y electroquímicas de las moléculas, como la separación y transferencia de cargas, pueden ser entendidas [68]. Para conocer tal distribución se calculó, partiendo de la estructura optimizada con el método ONIOM en Gaussian[®]03, la energía del sistema utilizando el programa Materials Studio con un conjunto de base DND y el funcional PBE. Éste cálculo nos proporciona la energía de los orbitales de HOMO y LUMO en el estado basal así como la topología de los mismos. A continuación se muestran las topologías de los orbitales moleculares de las moléculas simuladas.





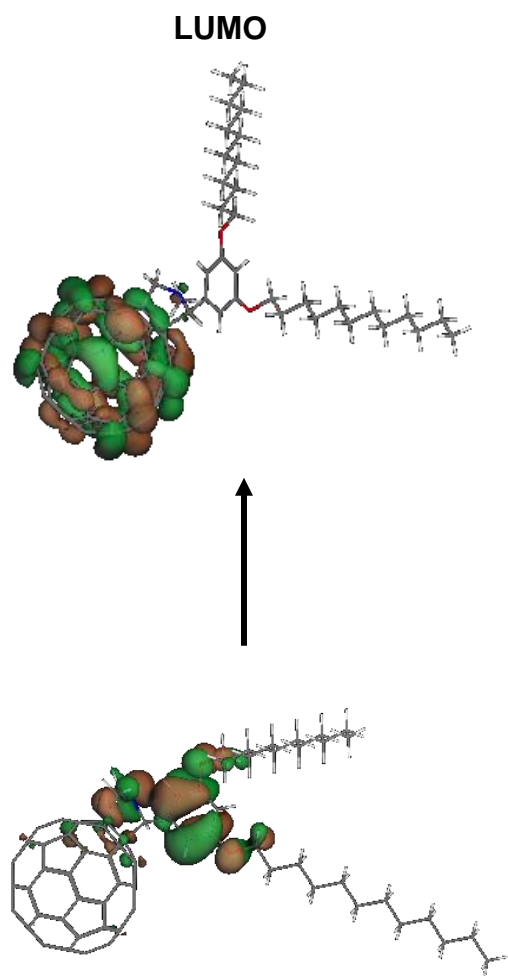
HOMO

Figura 63. 3PV



HOMO

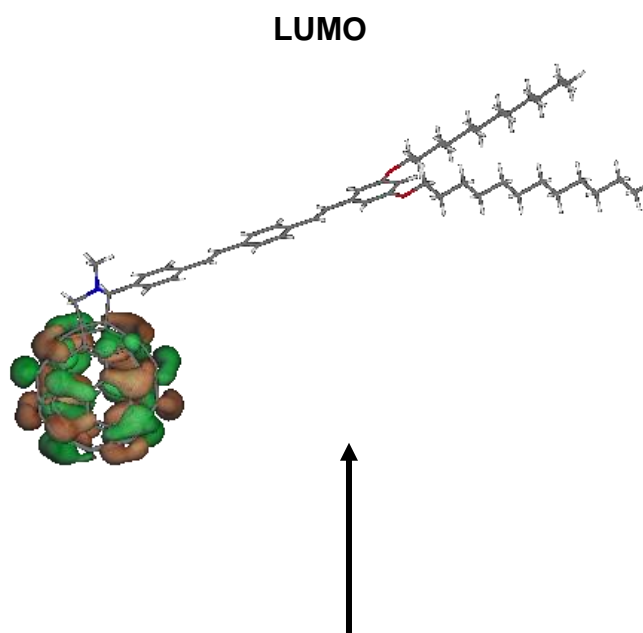
Figura 64. 4PV



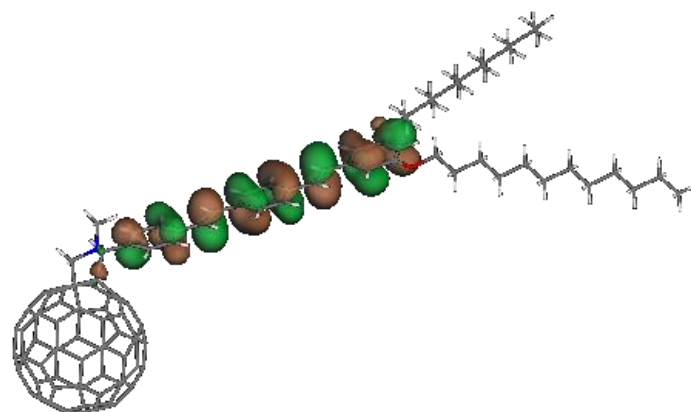
LUMO

HOMO

Figura 65. FP



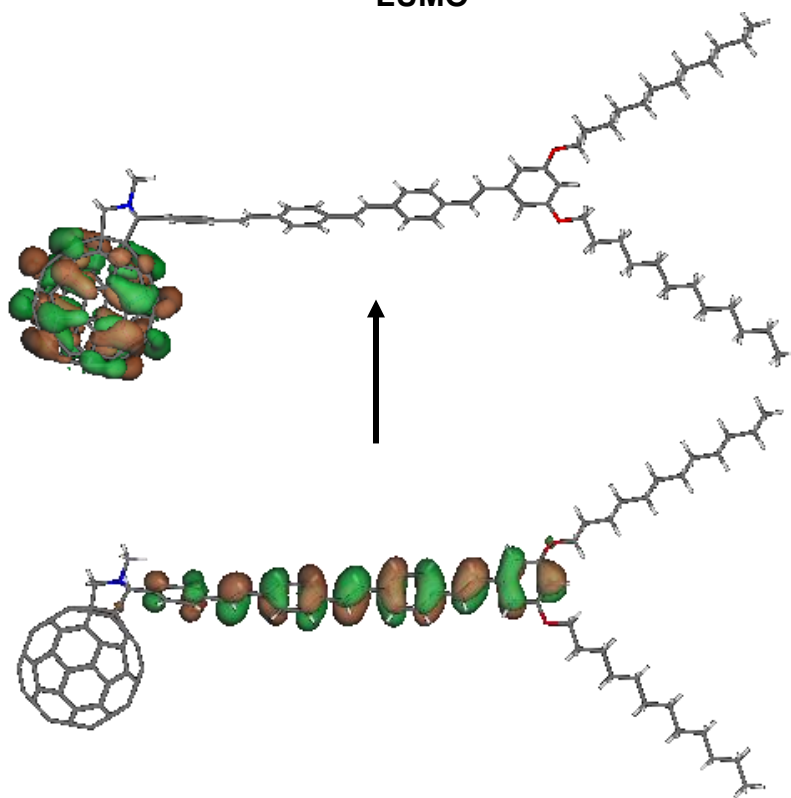
LUMO



HOMO

Figura 66. C₆₀3PV

LUMO



HOMO

Figura 67. C₆₀4PV

LUMO

LUMO

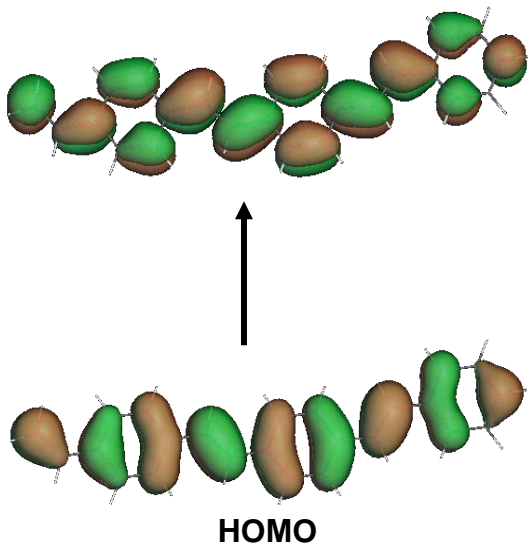


Figura 68. PPV3

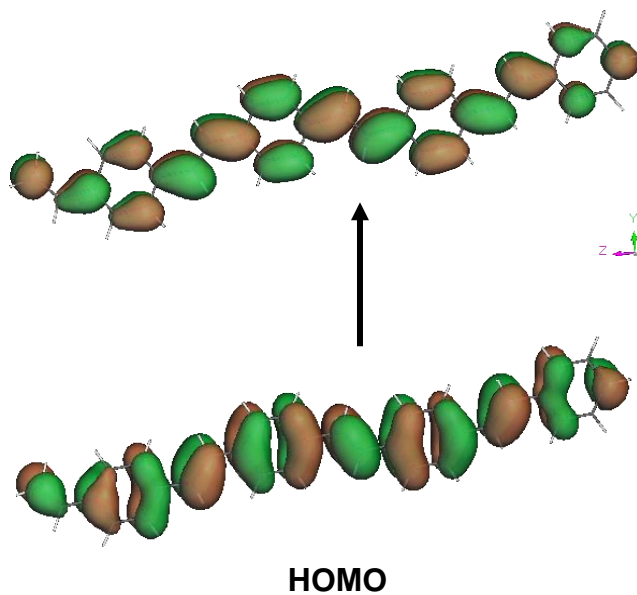


Figura 69. PPV4

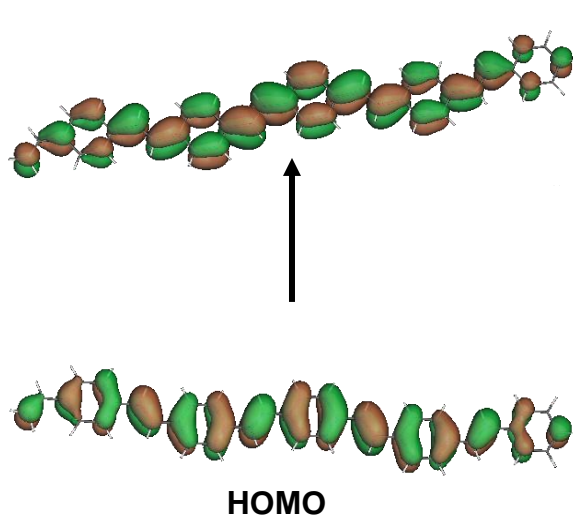


Figura 70. PPV5

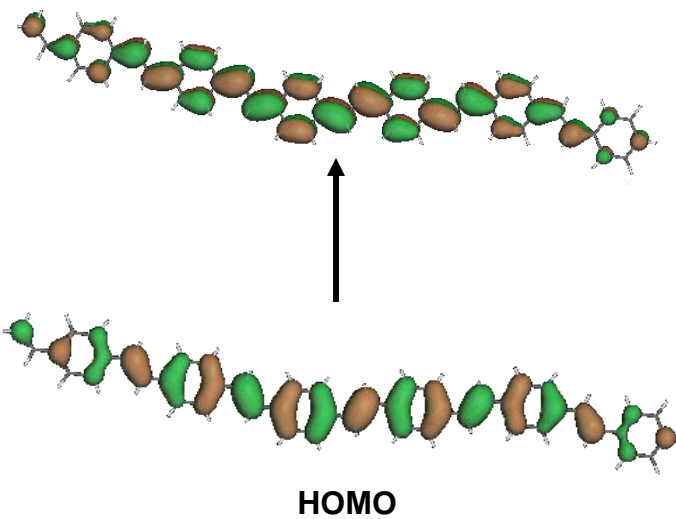


Figura 71. PPV6

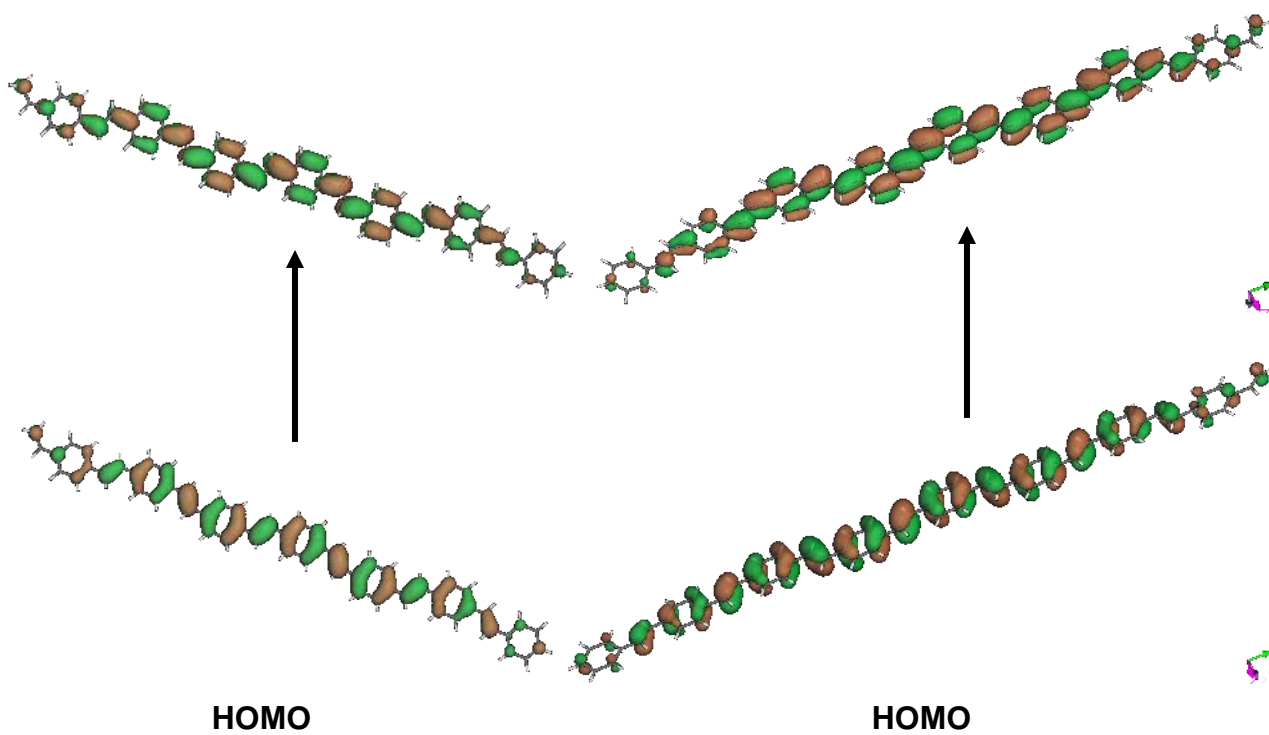


Figura 72. PPV7

Figura 73. PPV8

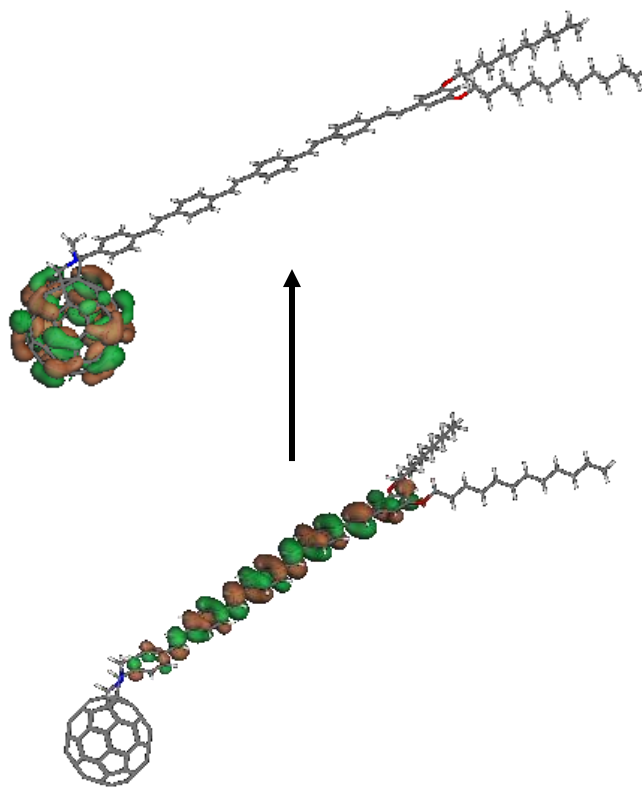
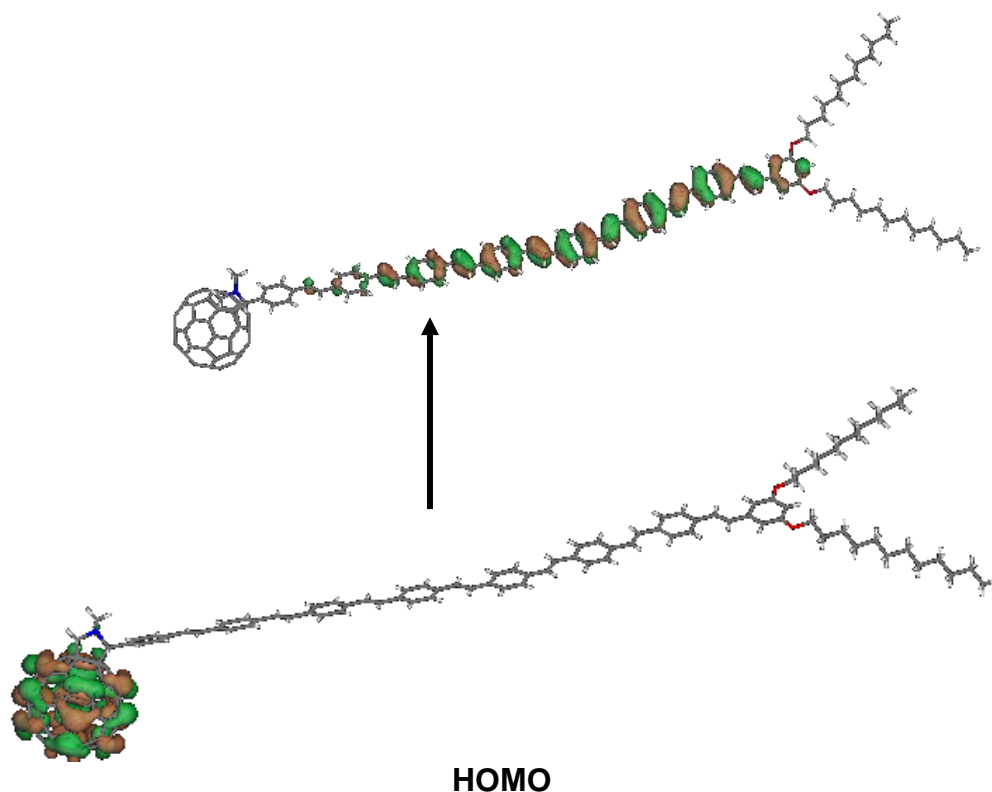


Figura 74. C₆₀5PV



HOMO

Figura 75. C₆₀5PV LUMO

Los cálculos revelaron que en el caso de los híbridos de fullereno oligofenilenovinileno el orbital frontera HOMO estaba localizado en la entidad oligomérica mientras que el LUMO se encontraba en el fullereno. En el estudio de la capacidad aceptora, el orbital de interés es el LUMO, ya que, desde un punto de vista monoeléctrico, el proceso de reducción implica la introducción de un electrón adicional en dicho orbital. La energía de este orbital se puede utilizar de forma semicuantitativa como estimación de la capacidad aceptora de electrones de un compuesto, mientras que la capacidad donadora del sistema es estimada con la energía del orbital HOMO [31]. Por lo cual la localización del HOMO y LUMO en los sistemas moleculares estudiados sugiere que es posible que se lleve a cabo el proceso de transferencia electrónica fotoinducida [69].

En el caso del híbrido de nanotubo3-4PV el HOMO y LUMO se localizaron en el nanotubo y la cadena oligomérica respectivamente, presentando un comportamiento similar al de los híbridos de fullereno-oligofenilenovinileno el cual sugiere que se presenta un proceso de transferencia electrónica fotoinducida desde la cadena oligomérica hacia el nanotubo, Figura 76.

LUMO

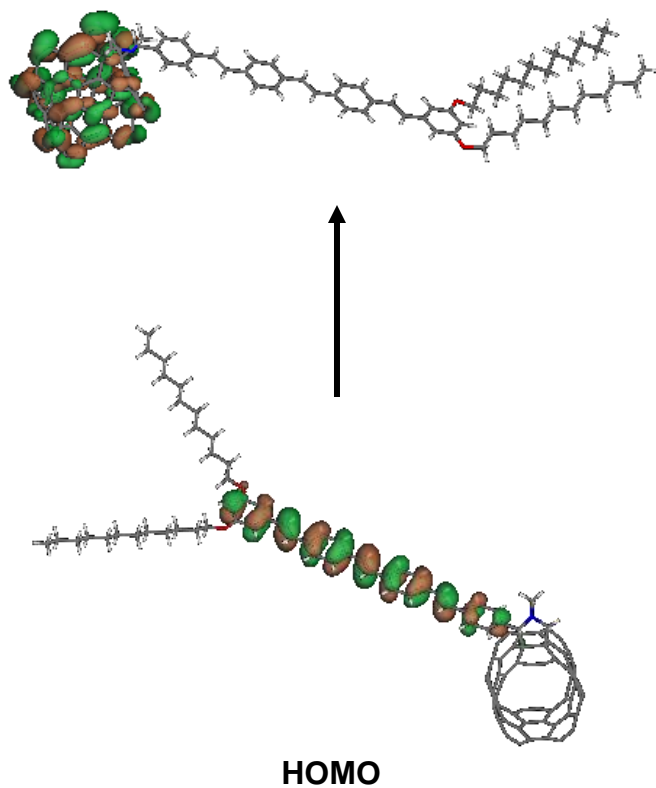
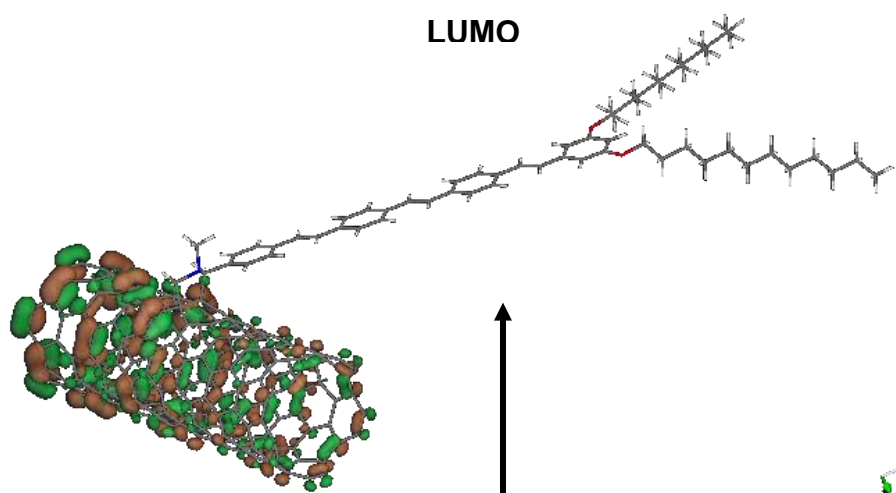


Figura 76. NTC3-4PV

Al incrementar la longitud de la estructura aceptora el HOMO se localizó en el nanotubo presentándose la misma situación en el mapeo del LUMO, lo cual nos sugiere que en éste sistema donador-aceptor la transferencia intramolecular no se lleva a cabo.



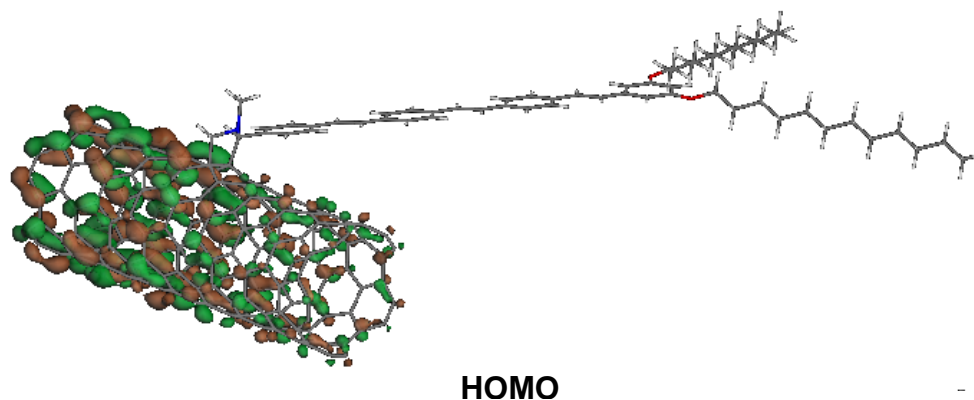
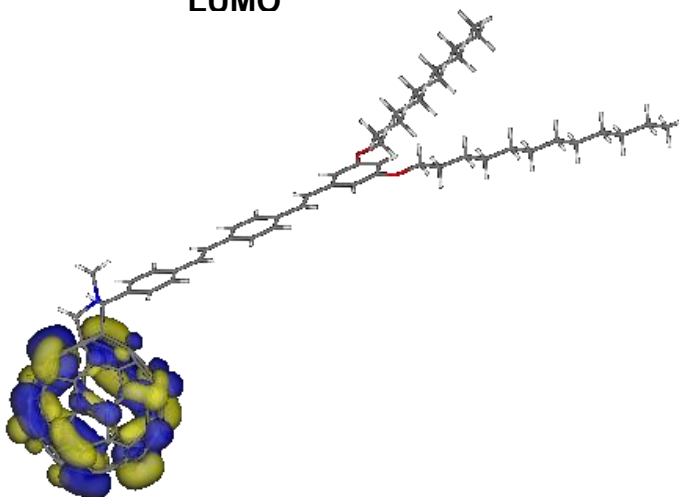


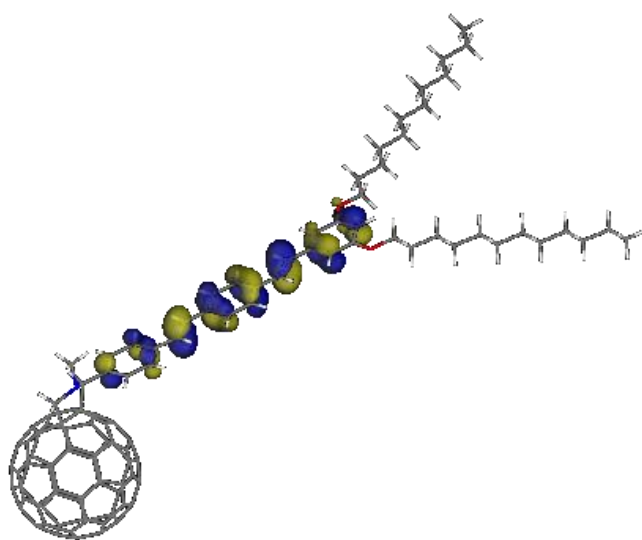
Figura 77. NTC9-4PV

El análisis de los orbitales moleculares en el primer estado excitado se llevó a cabo mediante la optimización de geometría del estado excitado utilizando el método CIS con un conjunto de base STO-3G y la palabra clave cis=direct. Éste procedimiento ha sido reportado por Sun [41].

De acuerdo con los resultados obtenidos las densidades del HOMO están localizadas sobre la cadena oligomérica, mientras que las densidades del LUMO son localizadas en el fullereno, lo cual sugiere que las moléculas de OPV y fullereno actúan como donador de electrones y aceptor de electrones, respectivamente [70]. Como resultado de la transferencia de carga del OPV hacia la unidad de C_{60} los huecos y los electrones estarán localizados en el OPV y C_{60} , respectivamente. Las topologías de los orbitales moleculares de híbridos de fullereno oligofenileno en estado excitado se muestran de la Figura 78 a la 80.

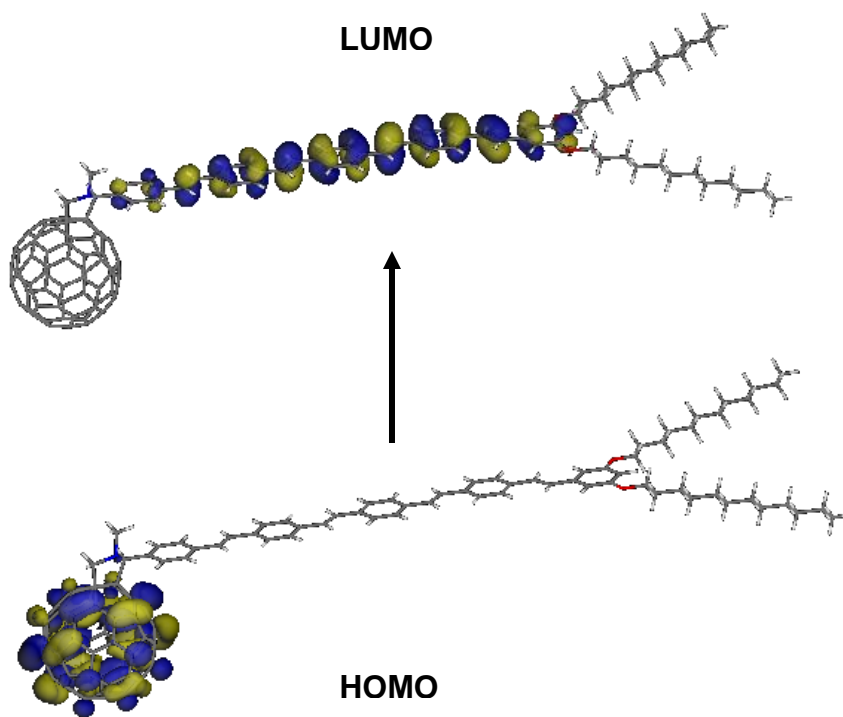
LUMO





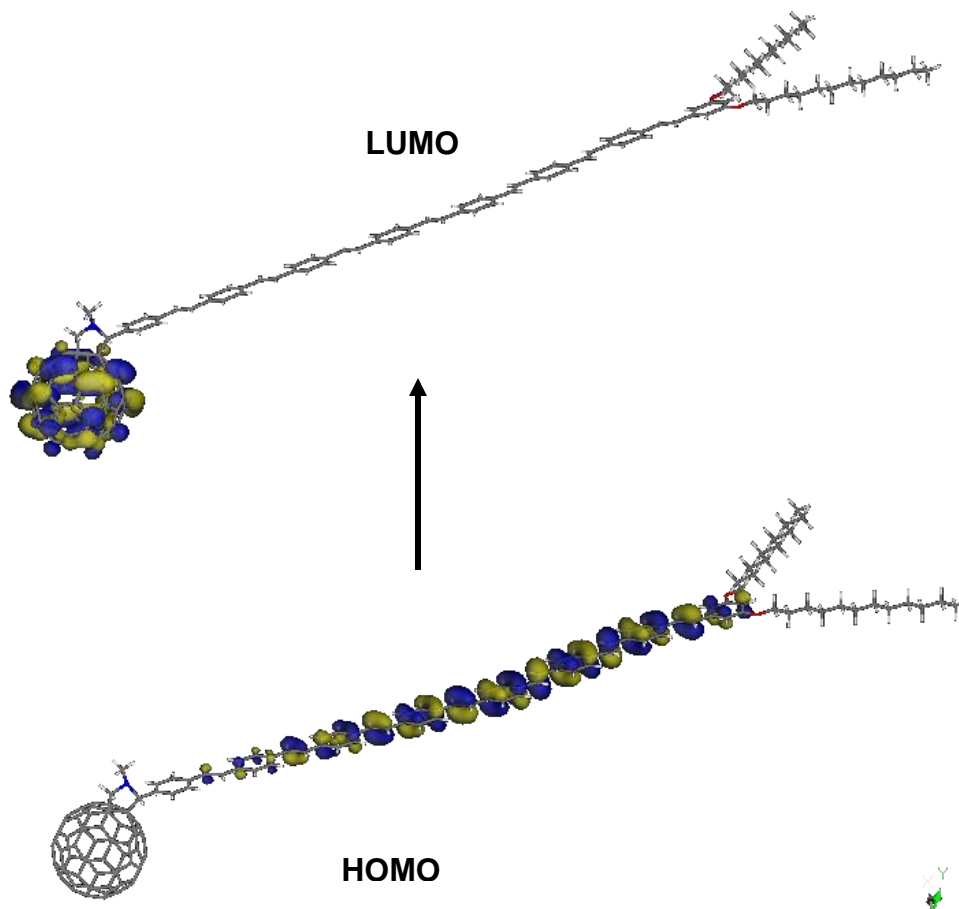
HOMO

Figura 78. C₆₀3PV



LUMO

HOMO

Figura 79. C₆₀5PVFigura 80. C₆₀8PV

La diferencia en las energías del HOMO y LUMO, denominada banda prohibida sirve como medida de la excitabilidad de la molécula: entre más pequeña sea la energía, más fácil será excitada. El nivel del HOMO en los semiconductores orgánicos equivale a la banda de valencia en los inorgánicos. La misma analogía existe entre el LUMO y el nivel de la banda de conducción [71]. Por otra parte con la energía del LUMO se puede estimar la capacidad aceptora de electrones de un compuesto mientras que con la energía del HOMO la capacidad donadora [31]. En la Figura 81 se correlacionan las energías de los orbitales moleculares frontera de las moléculas sintetizadas por Armaroli y *col* [3], las cuales fueron utilizadas como sistemas de referencia.

Se observar en la Figura 81 que la energía del LUMO disminuye considerablemente al incluir el Fullerenos en la estructura molecular con lo que se mejora de la capacidad aceptora de electrones en tales sistemas. Además, la disminución de la energía del LUMO contribuye a la reducción de energía del intervalo HOMO-LUMO (ΔE) lo que implica una mayor facilidad para excitar un electrón de un orbital molecular a otro. Las energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de las estructura analizadas fueron estimadas mediante el cálculo de energía de los orbitales moleculares en el programa Materials Studio.

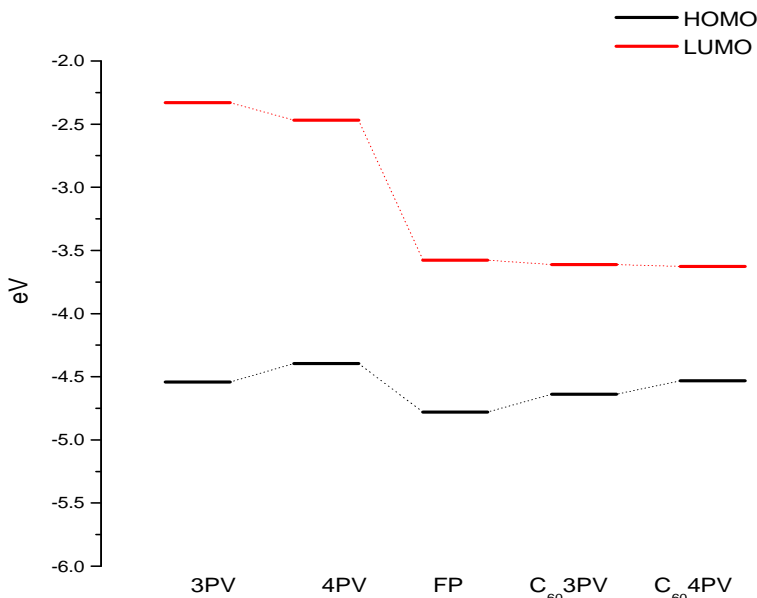


Figura 81. Diagrama de orbitales moleculares mostrando las energías calculadas para el HOMO y LUMO del 3PV, 4PV, FP, C₆₀3PV, C₆₀4PV.

Analizando la capacidad donadora y aceptora de los híbridos de fullereno-oligofenilenovinileno se observa que la energía del LUMO apenas se ve modificada indicando que la capacidad aceptora de electrones es muy similar en los tres sistemas (FP, C₆₀3PV y C₆₀4PV) mientras que la energía del HOMO se afecta en mayor grado conforme se incrementa la longitud de la cadena oligomérica esto nos revela como el oligómero afecta la capacidad donadora del sistema.

Tabla 27. Energías de los orbitales HOMO y LUMO e intervalo de energías HOMO-LUMO (ΔE) de las moléculas de referencia.

Molécula	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE
3PV	-4.541	-2.330	2.211
4PV	-4.396	-2.469	1.900
FP	-4.781	-3.577	1.204
C ₆₀ -3PV	-4.639	-3.613	1.509
C ₆₀ -4PV	-4.531	-3.626	0.905

Al estimar las energías del HOMO y LUMO de las cadenas oligoméricas de mayor extensión se permitió evaluar el intervalo HOMO-LUMO (ΔE) el cual, como se observa en la Figura 83, presentó una reducción conforme se aumentó

el número de unidades espectroscópicas en el esqueleto oligomérico. La disminución de la separación energética entre los orbitales HOMO y LUMO nos indica que conforme crece el oligómero será más fácilmente excitado. Esto concuerda con los resultados obtenidos al analizar los espectros electrónicos de absorción. A partir de estos resultados se asume que el carácter donador del oligómero se incrementó con la extensión del mismo.

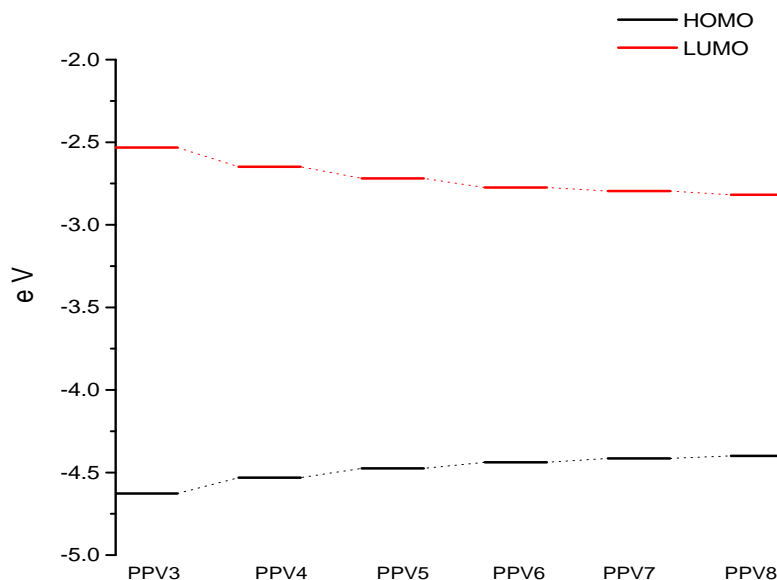


Figura 82. Diagrama de orbitales moleculares mostrando las energías calculadas para el HOMO y LUMO del PPV3, PPV4, PPV5, PPV6, PPV7 y PPV8.

En la Tabla 28 se resumen las energías de los orbitales HOMO LUMO de los oligómeros de *p*-fenilenvinileno estudiados. Como se esperaba, con el incremento del número de unidades oligoméricas, la energía del HOMO se incrementó y la del LUMO decreció con lo cual la diferencia de energía entre HOMO y LUMO también disminuyó.

Tabla 28. Energías de los orbitales HOMO y LUMO e intervalo de energías HOMO-LUMO (ΔE) de los oligómeros de *p*-fenilenvinileno.

Molécula	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE
PPV3	-4.627	-2.532	2.095
PPV4	-4.531	-2.694	1.882
PPV5	-4.475	-2.719	1.756
PPV6	-4.438	-2.774	1.6698
PPV7	-4.415	-2.796	1.619

PPV8	-4.399	-2.818	1.581
------	--------	--------	-------

En la Figura 83 se correlacionan las energías de los orbitales moleculares de los híbridos de aceptor-oligofenileno (fullereno-oligofenileno y nanotubo-oligofenileno).

Al realizar el cambio estructural en los híbridos de fullereno-oligofenileno mediante la extensión de la cadena oligomérica se disminuyó el ΔE lo cual nos indica que se requiere de menor energía para provocar una transición electrónica lo cual favorecerá por consiguiente la transferencia electrónica. Debido a que el electrón es transferido desde una molécula conductora de huecos tipo *p* hacia la molécula C₆₀ conductora de electrones tipo *n*, este tipo de transferencia electrónica se ha denominado transferencia electrónica donador → aceptor [2].

En el caso de la estructura molecular nanotubo-oligofenileno la reducción del ΔE nos indica que la molécula será más fácilmente excitada que los híbridos de fullereno-oligofenileno pero esto se debe a la naturaleza misma del nanotubo cuyo ΔE es muy pequeño (0.034 eV, calculado teóricamente). Mediante el análisis de la distribución de las densidades del HOMO y LUMO se determinó que en estos sistemas no se presenta una transferencia electrónica tipo donador → aceptor sino que la transición del electrón es de un orbital molecular a otro pero en el mismo nanotubo. La Tabla 29 indica los valores obtenidos para estos sistemas moleculares.

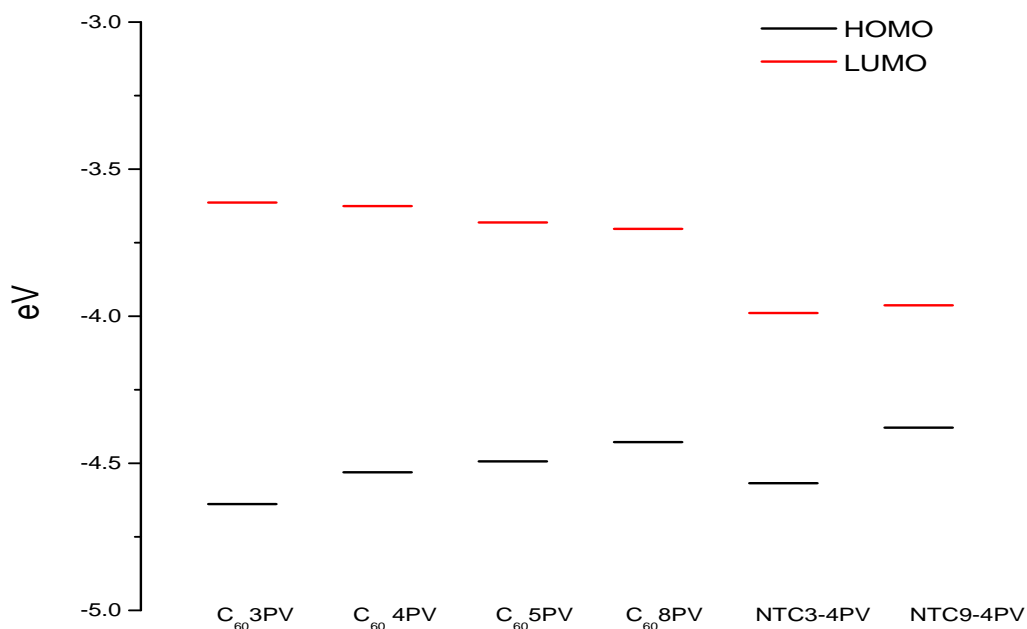


Figura 83 Diagrama de orbitales moleculares mostrando las energías calculadas para el HOMO y LUMO del C₆₀-3PV, C₆₀-4PV, C₆₀-5PV, C₆₀-8PV, NTC3-4PVy NT9-4PV.

Tabla 29. Energías de los orbitales HOMO y LUMO e intervalo de energías HOMO-LUMO (ΔE) de los compósitos donador-aceptor.

Molécula	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE
C ₆₀ -3PV	-4.639	-3.613	1.509
C ₆₀ -4PV	-4.531	-3.626	0.905
C ₆₀ -5PV	-4.493	-3.681	0.812
C ₆₀ -8PV	-4.428	-3.703	0.725
NTC3-4PV	-4.568	-3.989	0.579
NTC9-4PV	-4.379	-3.963	0.416

Un parámetro importante para el diseño de una celda de heterojuntura en bulto tipo donador/aceptor es que se lleve a cabo transferencia de carga de forma eficiente por lo cual es de vital importancia estimar las posiciones relativas de los niveles HOMO/LUMO en los sistemas a estudio. El conocimiento de estos valores es requerido para seleccionar los sistemas donador-aceptor apropiados [66].

Para que en el dispositivo fotovoltaico se lleve a cabo la transferencia de carga de forma efectiva los niveles de energía del HOMO y LUMO de los dos materiales deben de acomodarse en forma de “cascada” para garantizar la generación de cargas después de la fotoexcitación [11] tal como se muestra en la Figura 84.

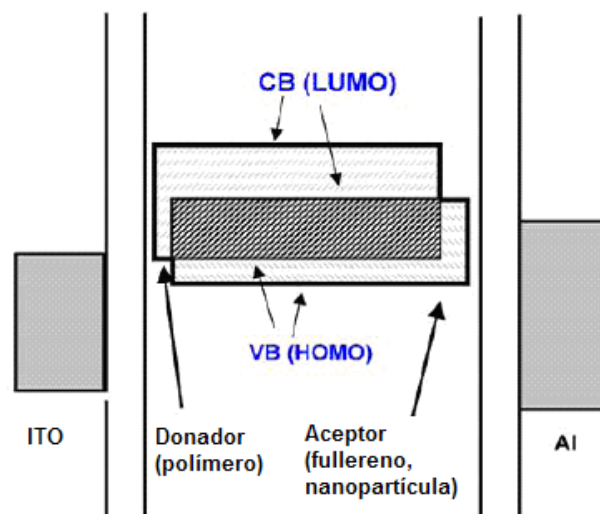


Figura 84. Posicionamiento de los niveles de energía HOMO y LUMO para una separación de carga eficiente.

Este acomodo determina el tipo de comportamiento que las moléculas tendrán. En este caso las posiciones relativas del HOMO y LUMO del OPV con respecto a los del C_{60} indica que el OPV puede ser empleado como donador de electrones en el proceso de la transferencia electrónica fotoinducida hacia el aceptor C_{60} [67]

La transferencia electrónica fotoinducida ocurre cuando para el electrón en el estado excitado S_1 es energéticamente favorable el ser transferido al C_{60} , lo cual se reflejara mediante un decaimiento de la fotoluminiscencia [2]. Bajo esta configuración debido a la posición LUMO del donador (OPV) comparado con el del aceptor (C_{60}), los electrones fotogenerados en el OPV serán transferidos del OPV hacia el C_{60} , por lo tanto no podrán recombinarse con los huecos en el HOMO del OPV siendo transportados a través del C_{60} hacia el electrodo de Al [66].

A continuación se muestran los diagramas de energías de las moléculas $C_{60}3PV$ (Figura 85) y $C_{60}4PV$ (Figura 86), sintetizadas por Armaroli y *col* [3], así como los de las configuraciones propuestas como posibles materiales para su aplicación en los dispositivos fotovoltaicos: $C_{60}5PV$ (Figura 87), $C_{60}8PV$ (Figura 88), NTC3-4PV (Figura 89) y NTC9-4PV(Figura 90).

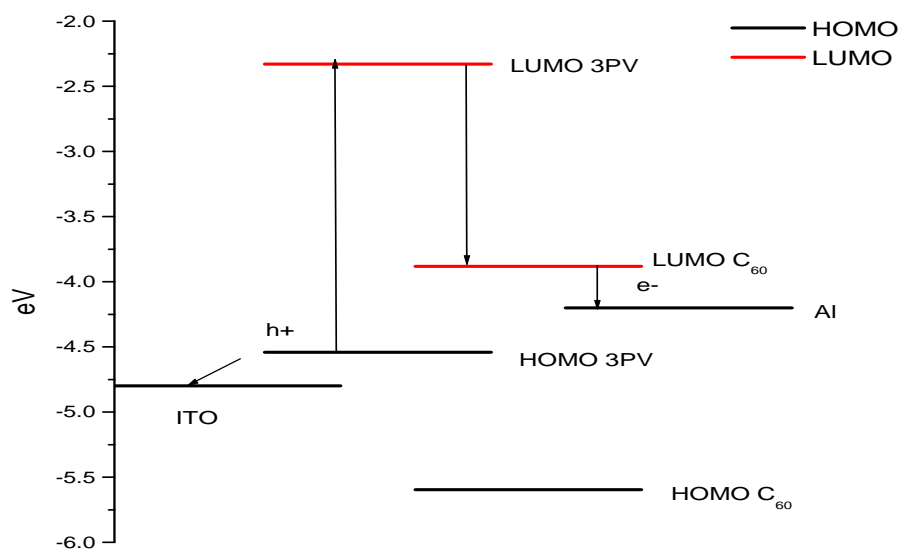


Figura 85. Diagrama de niveles de energía del dispositivo con la molécula $C_{60}3PV$

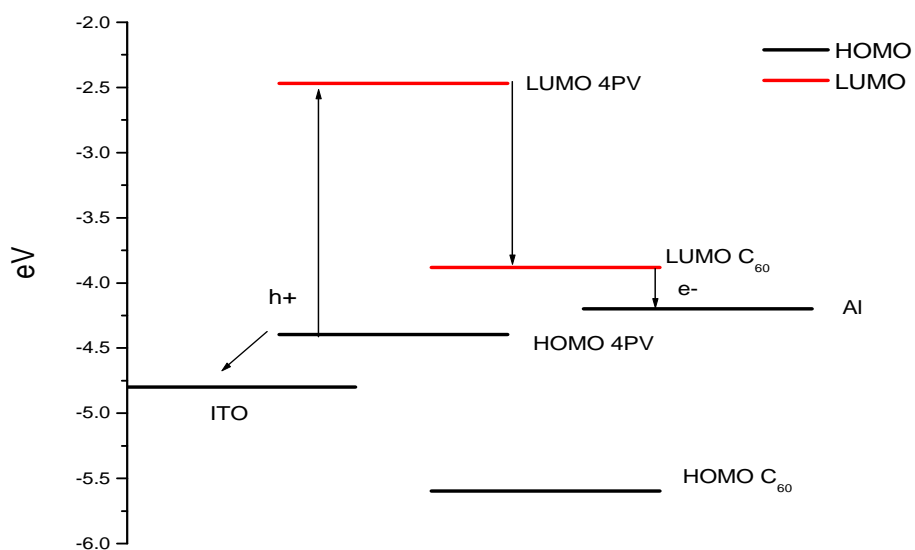


Figura 86. Diagrama de niveles de energía del dispositivo con la molécula $C_{60}4PV$

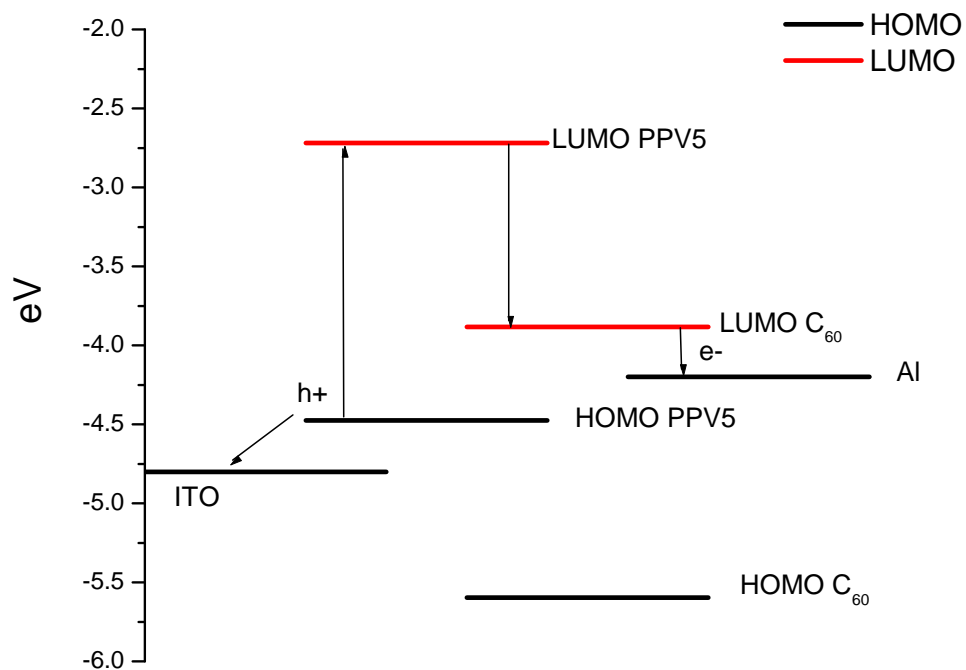


Figura 87. Diagrama de niveles de energía del dispositivo con la molécula C₆₀5PV

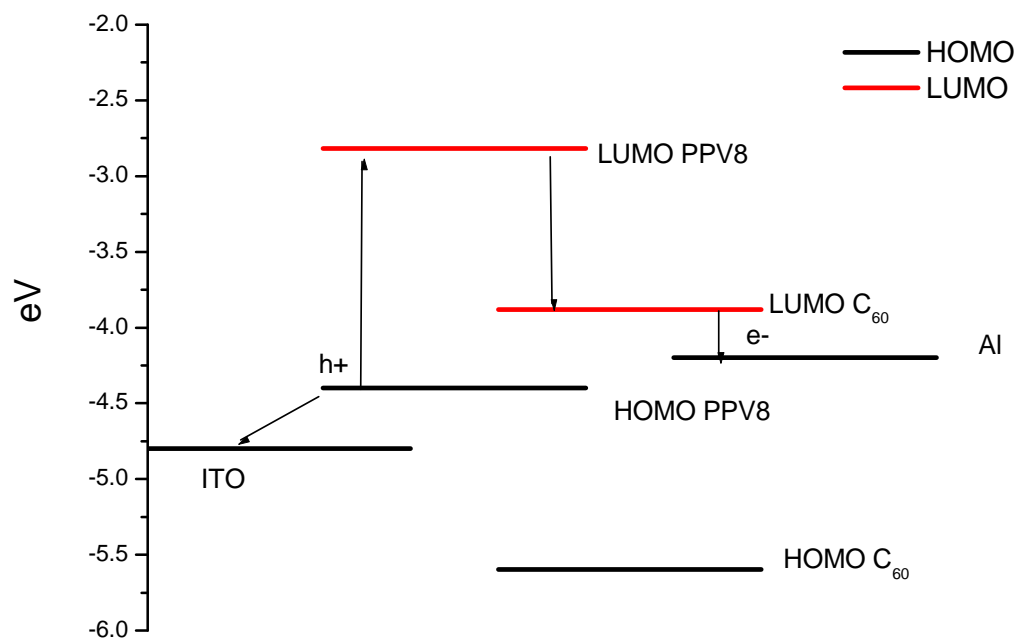


Figura 88. Diagrama de niveles de energía del dispositivo con la molécula C₆₀8PV

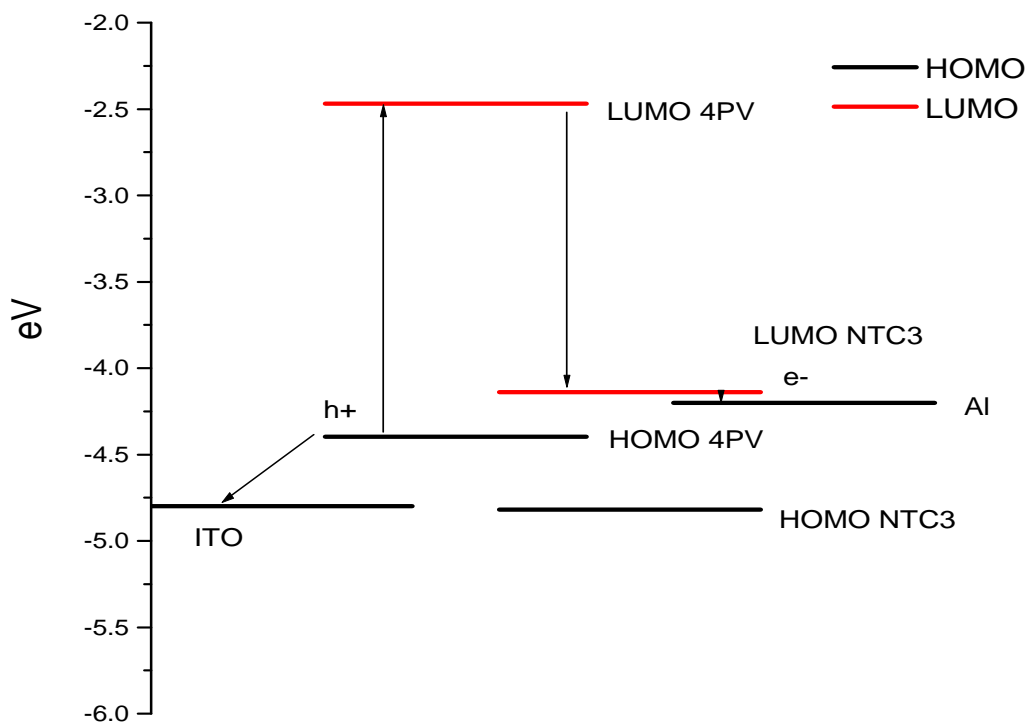


Figura 89. Diagrama de niveles de energía del dispositivo con la molécula NTC3-4PV

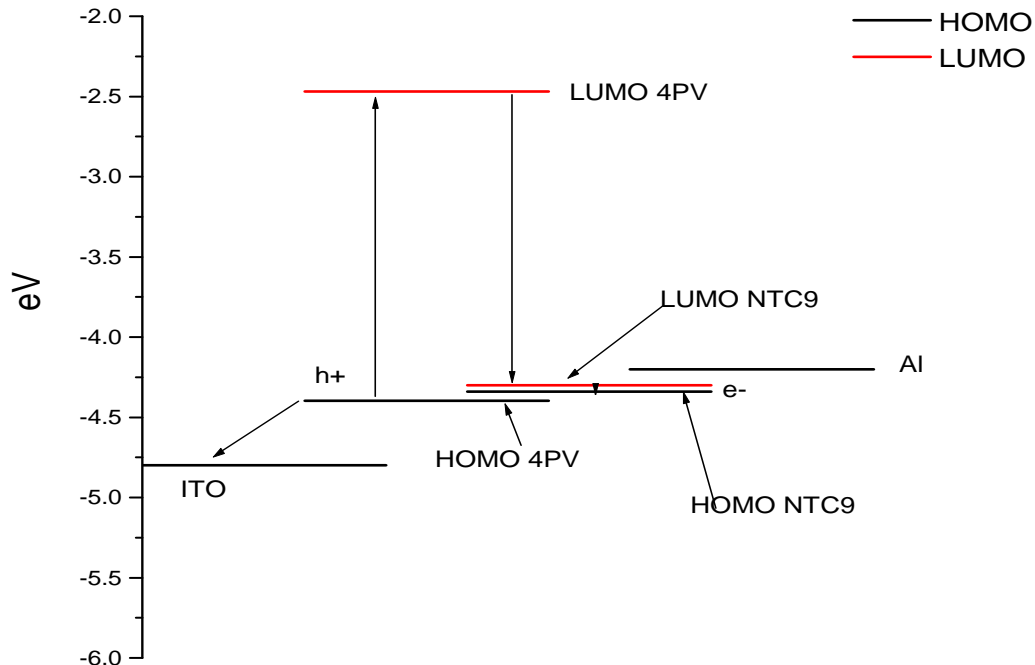


Figura 90. Diagrama de niveles de energía del dispositivo con la molécula NTC9-4PV

De estos diagramas puede observarse que todos los híbridos de fullereno-oligofenileno-oligofenileno cumplen con la configuración indispensable para que se

lleve a cabo la transferencia de carga fotoinducida donador \rightarrow aceptor. En el caso del sistema molecular NTC9-4PV no se cumple tal configuración ya que como se muestra en la Figura 90 en caso de que el electrón pasara del HOMO al LUMO del OPV y de ahí hacia LUMO del NTC éste se recombinaría en el HOMO del mismo por lo cual no podría ser inyectado en el electrodo de Al y de esta forma contribuir a la fotocorriente. Como ya se ha descrito anteriormente el proceso de la transferencia del electrón del OPV hacia el C_{60} no se lleva a cabo.

Además del acomodo estratégico que deben de tener el HOMO y LUMO de las moléculas donadora y aceptora para que se pueda llevar a cabo la transferencia electrónica de manera adecuada es necesario que la diferencia de energía del LUMO del donador con respecto a la del LUMO del aceptor, $\Delta E(\text{LUMO})$ no sea muy grande, entre menor sea la $\Delta E(\text{LUMO})$ el par Donador/Aceptor (D/A) será más conveniente para una eficiente transferencia de carga[66]. Se han reportado en sistemas moleculares donador \rightarrow aceptor valores de $\Delta E(\text{LUMO})=0.3$ eV, debido a la diferencia tan pequeña entre energías del LUMO este tipo de moléculas son las más aptas para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos[67] y e valor más altos reportado en que se presenta transferencia de carga es $\Delta E= 1.2$ eV [66]

Entre mayor es la separación energética $\Delta E(\text{LUMO})$ las interacciones entre las dos moléculas son muy débiles lo que provoca que la transferencia de carga entre el donador (OPV) y el aceptor (C_{60}) no se produzca. A continuación se muestran los valores obtenidos para los distintos sistemas analizados

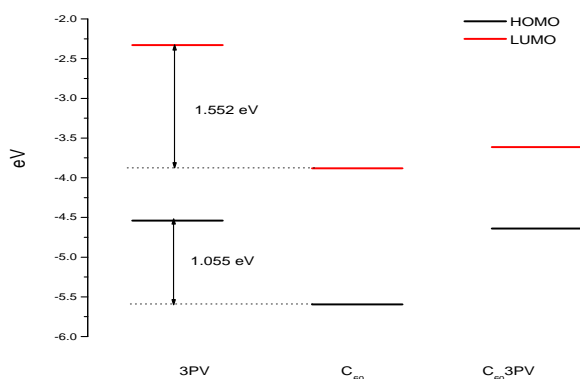


Figura 91. Energías del HOMO y LUMO para el 3PV, C_{60} y C_{60} 3PV.

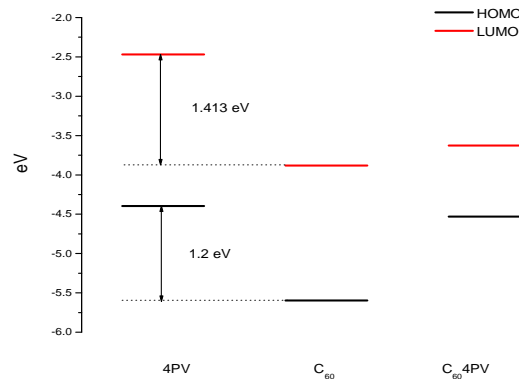


Figura 92. Energías del HOMO y LUMO para el 4PV, C_{60} y C_{60} 4PV

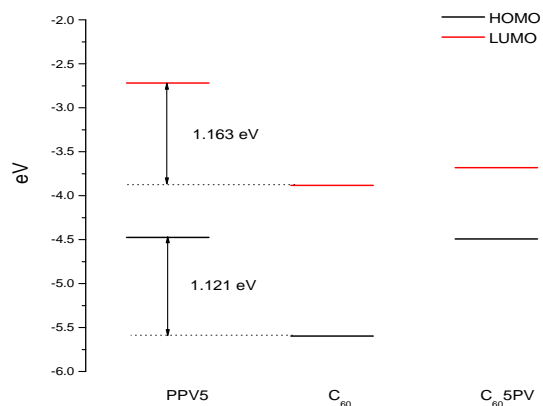


Figura 93. Energías del HOMO y LUMO para el PPV5, C₆₀ y C₆₀5PV.

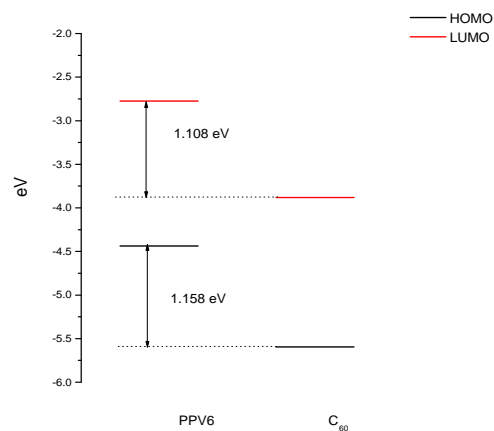


Figura 94. Energías del HOMO y LUMO para el PPV6 y C₆₀.

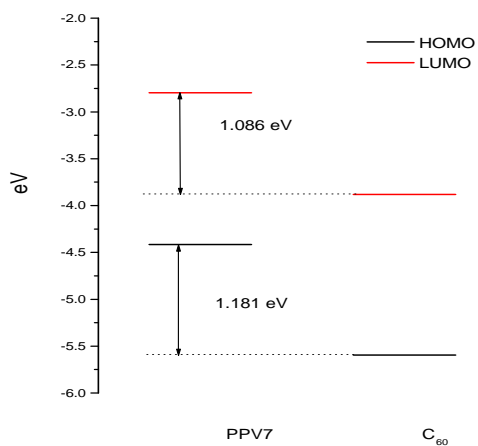


Figura 95. Energías del HOMO y LUMO para el PPV7, C₆₀ y C₆₀7PV.

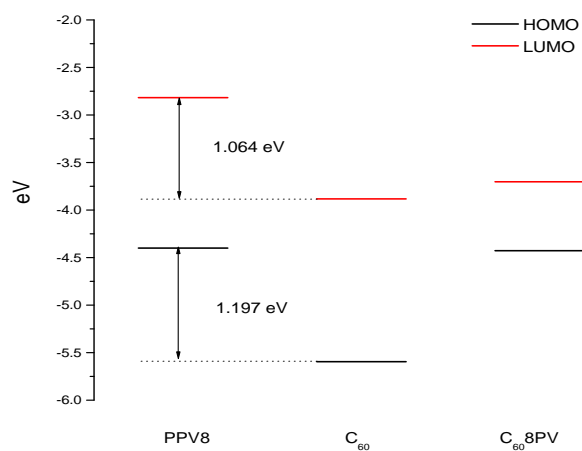


Figura 96. Energías del HOMO y LUMO para el PPV8, C₆₀ y C₆₀8PV.

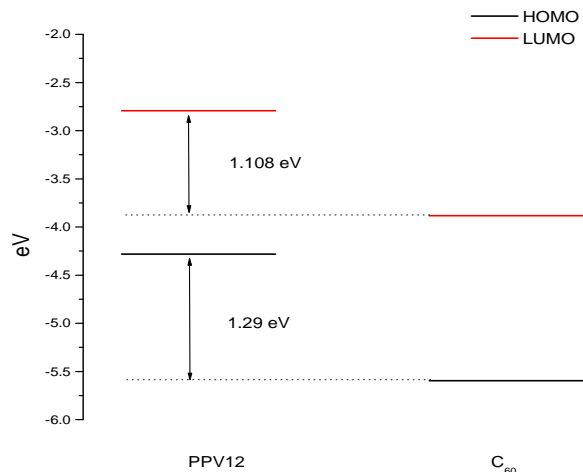


Figura 97. Energías del HOMO y LUMO para el PPV12 y C₆₀.

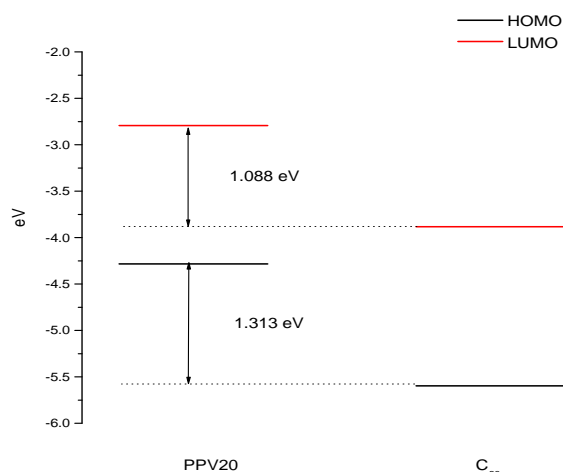


Figura 98. Energías del HOMO y LUMO para el PPV20 y C₆₀.

De los resultados obtenidos podemos observar que conforme la extensión del oligómero se incrementó la $\Delta E(\text{LUMO})$ disminuyó considerablemente por lo cual se espera que la transferencia electrónica fotoinducida se mejore con respecto a la de los compuestos de referencia al emplear híbridos de fullereno con la cadena oligomérica más grande. En el caso de los oligómeros se muestra que el aumento de la longitud de la cadena oligomérica a 12 y 20 unidades espectroscópicas no influyó significativamente en los valores del $\Delta E(\text{LUMO})$ por lo que se asume que el comportamiento del oligómero de 8 unidades es representativo de cadenas oligoméricas más grandes y comparte las propiedades electrónicas de los mismos.

Por otra parte el analizar las $\Delta E(\text{LUMO})$ de los híbridos de nanotubo-4PV permitió corroborar que en el caso del híbrido de nanotubo NTC9-4V no es posible que se lleve a cabo una transferencia electrónica donador \rightarrow aceptor ya que las interacciones entre las dos moléculas son muy débiles debido a que el $\Delta E(\text{LUMO})$ es muy grande. Caso similar se presenta en el nanotubo3-4PV. En las Figuras 99 y 100 se muestran las energías para estos compósitos.

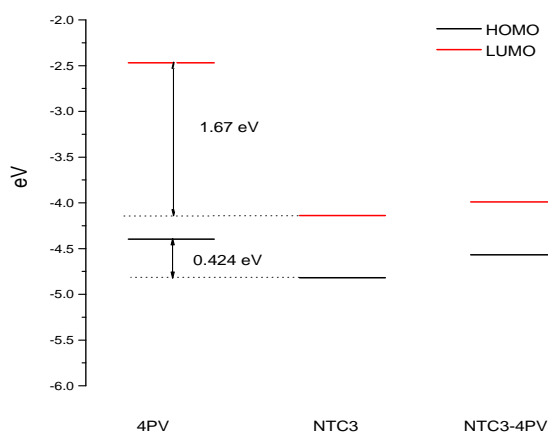


Figura 99. Energías del HOMO y LUMO para el 4PV, NTC3 y NTC3-4PV.

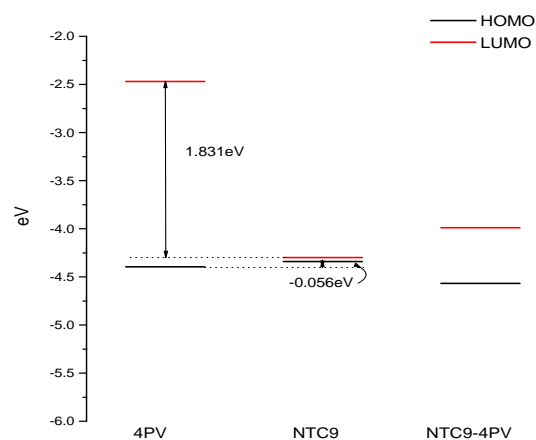


Figura 100. Energías del HOMO y LUMO para el 4PV, NTC9 y NTC9-4PV.

Por último se exponen los resultados calculados de la energía de los orbitales moleculares en los cuales se comparan las energías del HOMO y LUMO en la absorción vertical y en la fluorescencia vertical.

El intervalo de energía HOMO-LUMO (ΔE) en el caso de la fluorescencia vertical es menor que para la absorción vertical. Conforme se incrementa el número de oligómeros en la cadena la energía necesaria para provocar una transición electrónica disminuye. Al incorporar el fullereno el ΔE presenta una reducción de alrededor del 50% lo cual manifiesta la importancia de considerar al fullereno en la estructura molecular de los materiales fotovoltaicos.

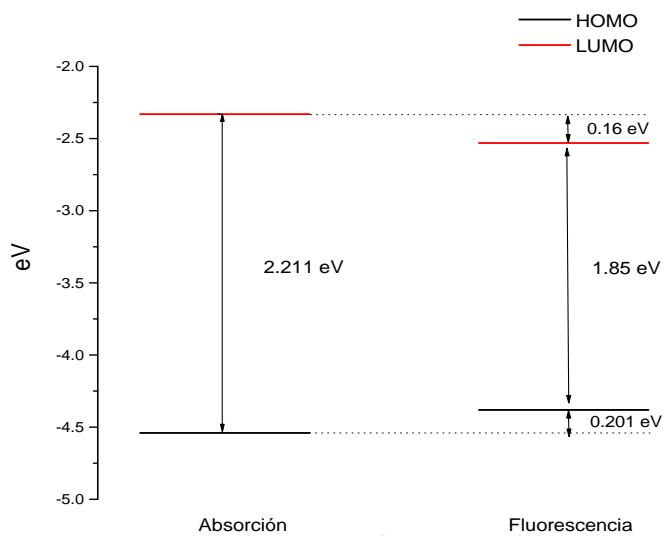


Figura 101. Niveles de energía de Absorción y Fluorescencia del PPV3.

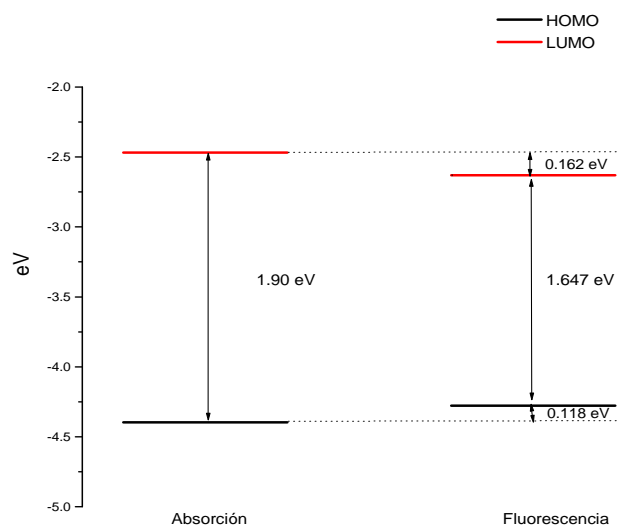


Figura 102 Niveles de energía de Absorción y Fluorescencia del PPV4.

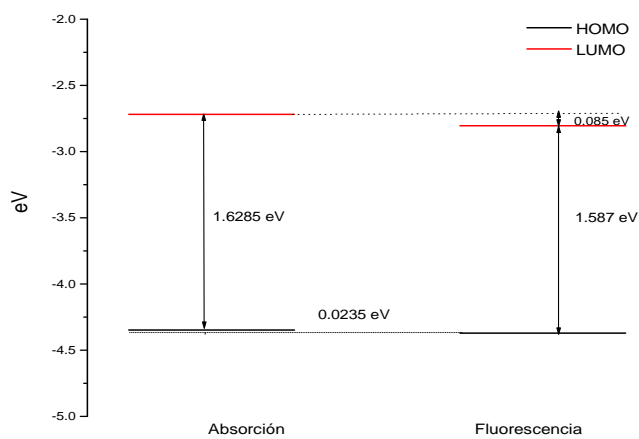


Figura 103 Niveles de energía de Absorción y Fluorescencia del PPV5.

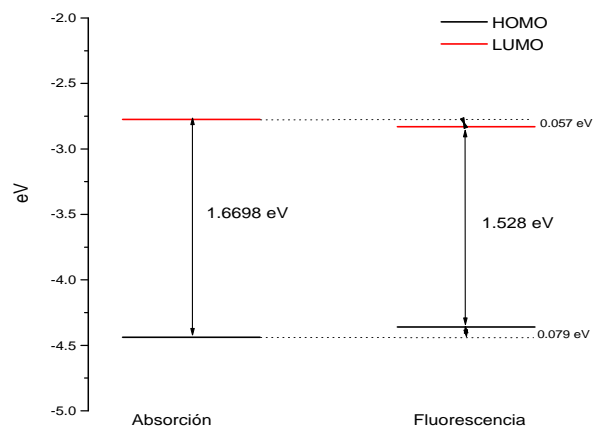


Figure 104 Niveles de energía de Absorción y Fluorescencia del PPV6.

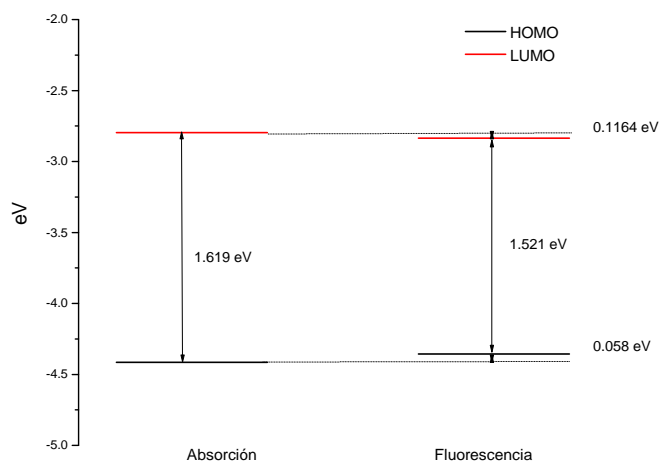


Figura 105 Niveles de energía de Absorción y Fluorescencia del PPV7.

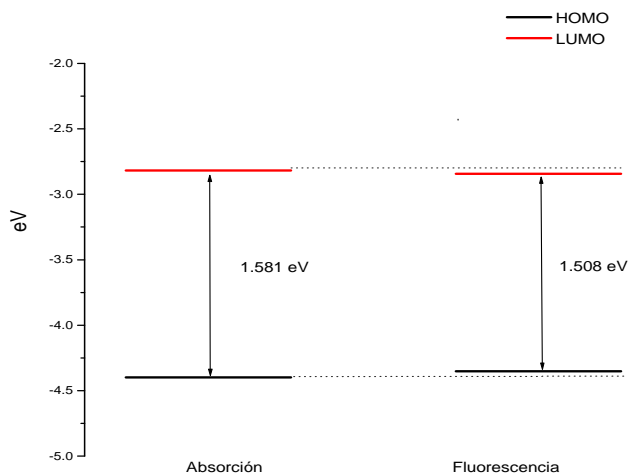


Figura 106 Niveles de energía de Absorción y Fluorescencia del PPV8.

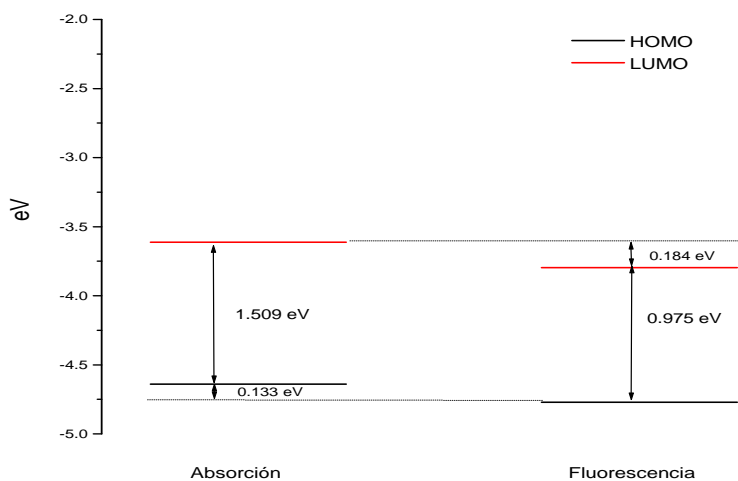


Figura 107. Niveles de energía de Absorción y Fluorescencia del C₆₀3PV.

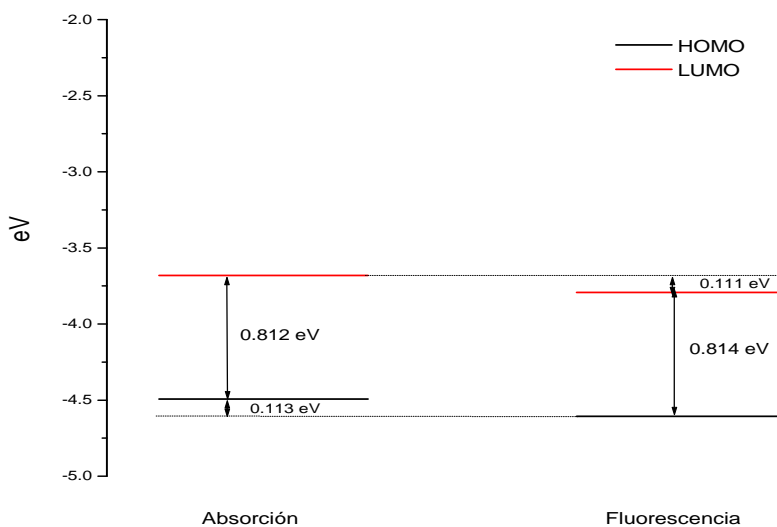


Figura 108 Niveles de energía de Absorción y Fluorescencia del C₆₀5PV.

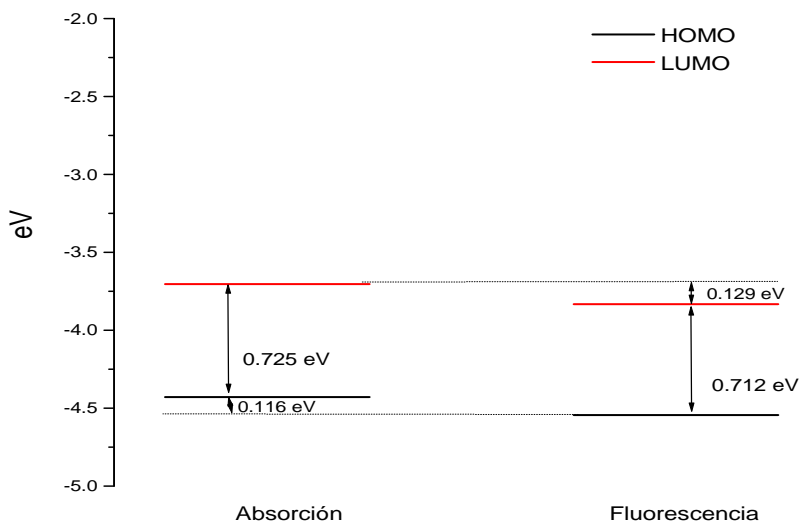


Figura 109. Niveles de energía de Absorción y Fluorescencia del C₆₀8PV.

5 CONCLUSIONES

En la presente Tesis se ha abordado el estudio teórico de las propiedades estructurales y electrónicas de las moléculas de oligómero-fenilenovinileno, híbridos de fullereno-oligofenilenovinileno e híbridos de nanotubo-4PV. Dichas moléculas han sido elegidas por el interés que suscitan dentro del campo de los materiales fotovoltaicos. La metodología principalmente utilizada ha sido la Teoría de Funcionales de la Densidad, en sus versiones independiente y dependiente del tiempo (DFT y TD-DFT). La calidad y validez de los resultados han sido calibrados mediante la comparación con otras aproximaciones metodológicas. En general, la validación de los métodos de cálculos químico-cuánticos ha permitido racionalizar las propiedades estructurales y electrónicas de los distintos sistemas moleculares tanto en estado basal como en estado excitado, incidiendo especialmente en la influencia que las modificaciones estructurales ejercen sobre las propiedades electrónicas de dichos compuestos. A continuación se señalan algunos de los resultados más relevantes obtenidos para los diversos sistemas:

El estudio llevado a cabo ha permitido la caracterización de la estructura y propiedades electrónicas de las moléculas en su estado basal y excitado.

Para la caracterización de la estructura molecular se empleó el método ONIOM en 2 capas, en el cual se utilizó la aproximación DFT con el funcional híbrido PBE1PBE y conjunto de base el 6-31G para la Capa Alta y el método semiempírico PM3 para la Capa baja, ya que proporcionó resultados satisfactorios en el cálculo de geometrías y frecuencias.

En el cálculo de energía, del cual se obtiene el espectro electrónico, se empleó la aproximación TD-DFT con el funcional PBE1PBE y como conjunto de base el 6-31G para el estudio de los oligómeros y el PBE1PBE/STO-3G para los híbridos de fullereno-oligofenilenovinileno.

La aproximación TDDFT proporciona una descripción más acertada del espectro electrónico que el método ZINDO para los sistemas estudiados.

El cálculo teórico de los espectros de absorción y emisión y el análisis de las bandas principales, han permitido caracterizar la naturaleza de las mismas.

La extensión del esqueleto oligomérico ocasionó una reducción del ΔE lo cual nos indica que la molécula será más fácilmente excitada aumentando su capacidad donadora.

El transporte de electrones en las moléculas fue analizado basándose en la distribución espacial de sus orbitales frontera (HOMO y LUMO).

Se encontró que en el caso de los híbridos de fullereno oligofenileno vinileno el HOMO estaba localizado en la unidad donadora y el LUMO fue localizado en la unidad aceptora presentándose un proceso de transferencia electrónica fotoinducida desde la cadena oligomérica hacia el fullereno.

En el caso del nanotubo se encontró que el HOMO y LUMO se localizaban sobre el mismo, por lo que el proceso de transferencia electrónica donador → aceptor no se presentará.

El análisis de las posiciones relativas de los niveles HOMO/LUMO es de vital importancia en la selección de los sistemas donador/aceptor adecuados para el diseño de una celda de heterojuntura en bulto tipo donador/aceptor.

Conforme la extensión del oligómero se incrementó la $\Delta E(\text{LUMO})$ disminuyó considerablemente por lo cual se asume que la transferencia electrónica fotoinducida mejorará con respecto a la de los compuestos de referencia al emplear híbridos de fullereno con la cadena oligomérica más grande.

Sustituir el fullereno por un nanotubo en el sistema híbrido a aplicarse en una celda de heterojuntura en bulto tipo donador/aceptor no es factible ya que el arreglo de sistema donador-aceptor no se logra debido a que la $\Delta E(\text{LUMO})$ es muy grande debido a que las interacciones entre las dos moléculas son muy débiles.

Se ha demostrado el beneficio que representa la aplicación de la química computacional en el diseño y análisis de nuevos compuestos, sin la necesidad de sintetizar una gran variedad de compuestos de los cuales, solo unos cuantos resultarían de importancia.

En muchos aspectos, los cálculos teóricos son ya más poderosos que los experimentos. Cualquier especie química puede ser estudiada teóricamente: los cálculos sobre cationes, aniones y otros intermedios reactivos, que presentan serias dificultades a la hora de ser estudiados experimentalmente, no plantean, en principio, mayor problema que los cálculos realizados sobre moléculas más estables. Información detallada sobre estructuras de intermedios de reacción, estados excitados, así como sobre disposiciones moleculares hipotéticas o moléculas deformadas, únicamente puede ser obtenida a través de los cálculos computacionales.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] Goetzberger A., Hebling C., y Schock H-W. 2003. Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Materials. Science and Engineering R*, 40,1-46.
- [2] Hoppe H. y Sariciftci N.S. 2004. Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research Society*. 19,7,1924-1945
- [3] Nierengarten JF, Nicoud J F, Eckert J F, Echegoyen L, Liu S G, Barigletti F, Armarolli Nicola, Ouali L, Krasnikov V, and Hadziioannou. Fullerene-Oligophenylenevinylene Hibrids: Synthesis, Electronic Properties and Incorporation in Photovoltaic Devices. *Journal of American Chemical Society*. 2000. 122, 31, 7467-7479.
- [4] Tang C W. 1986. Two Layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*. 48,183.
- [5] Hiramoto M, Suezaki M and Yokoyama M: 1990. Effect of thin gold interstitial-layer n the photovoltaic properties of tandem organic solar cells. *Chemical Physics Letters*. 19, 327.
- [6] Gross M, Gu T, Tsamouras D, Melzer C, Kasnikv V, Gisselbrecht J P, Hadziioannou and Nierengarten J F. 2002. Photovoltaic Devices from Fullerene-Oligophenylene-ethylene Conjugates. *CHEMPHYSCEM*.1,124-127
- [7] Davenas J, Ltaief A, Chaabane B R, Bouazizi A. 2006. Photovoltaic properties of bulk heterojunction solar cells with improved spectral coverage. *Materials Science & Engineering C*. 19,7,344-347.
- [8] Kim H, Lee K. 2004. Polymer photovoltaic cells based on conjugated polymer-fullerene composites. *Current Applied Physics*. 4, 323-326.
- [9] Quan S, Teng F., Xu Z, Qian L, Zhang T, Liu D, Hou Y, Wang Y y Xu X. 2007. Temperature dependence of photoluminescence in MEH-PPV blend films *Journal of Luminescence*. 124, 1, 81-84
- [10] Mozer A J, Sariciftci N S. 2006. Conjugated polymer photovoltaic devices and materials. *Comptes Rendus Chimie*. 9,568-577.
- [11] Brabec C J. 2004. Organic Photovoltaics: technology and market. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 83, 273-292
- [12] Jäger-Waldau A. 2006. European Photovoltaics in World Wide comparison. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 352, 1922-1927.
- [13] Dittmer J.J., Lazzaroni R, Leclere P, Moretti P, Granström M., Bredas J.L, Petritsch K, Marseglia E.A., Friend R.H. 2000. Crystal network formation in organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 61, 53-61.
- [14] Gebeyehu D, Maenning B, Drechsel J, Leo K, Pfeiffer M. 2003. Bulk heterojunction devices based on donor-acceptor organic small molecule blends. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 79, 81-92.
- [15] Nunzi JM. 2002. Molecular photonics: materials, physics and devices, Organic photovoltaic materials and devices. *C.R. Physique*.3, 523-542.
- [16] Gebeyehu D, Pfeiffer M, Maennig B, Drechsel J, Werner A, Leo K. 2004. Highly efficient p-i-n type organic photovoltaic devices. *Thin Solid Films* . 451-452, 29-32.

- [17] Kim H, Kim J Y, Lee K, Park Y, Jin Y, Suh H. 2001. Organic photovoltaic cells based on conjugated polymer/fullerene composites. *Current Applied Physics*. 1, 139-143.
- [18] Oh S-W, Rhee H-W, Kim Y C, Yu J W. 2006. Network structure organic photovoltaic device. *Current Applied Physics*. 6, 739-742.
- [19] Adamopoulos G, Heiser T, Giovanella, Ould-Saad S, van de Wetering K I, Brochon C, Zorba T, Paraskevopoulos K M, Hadziioannou G. 2006. Electronic Transport properties aspects and structure of polymer-fullerene based organic semiconductors for photovoltaic devices. *Thin Solid Films*. 511-512, 371-376.
- [20] Brabec C J. Hocheffziente Photovoltaik Bayern Innovativ. Organic Solar Cells. *Konarka*
- [21] Segura J L, Giacalone F, Gomez R, Martin N, Guldi D M, Luo C, Swartz A, Riedel I, Chirvse D, Parisi J, Dyakonov V, Sariciftci N S, Padinger F. 2005. Design, synthesis and photovoltaic properties of [60] fullerene based molecular materials. *Materials Science & Engineering C*. 25, 835-842.
- [22] Foresman J.; *Exploring Chemistry with electronic structure methods*; 2nd Ed.
- [23] Lewars E. 2003. Molecular Mechanics. *COMPUTATIONAL CHEMISTRY. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Edit. Kluwer Academic Publishers. Peterborough, Ontario, Canada. pp. 43-79.
- [24] Hehre W J, 2003. Quantum Chemical Models. *A guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*. Edit. Wavefunction, Inc. CA, United States of America. pp. 22-32
- [25] Bertran Rusca J, Branchadell Gallo V, Moreno Ferrer M, Sodupe Roure M. 2000. Introducción a la Estructura Molecular. *Química Cuántica*. Editorial Síntesis, S.A. Madrid, España. pp. 120.
- [26] Parr R G y Yang W. 1989. Density Functional Theory of Atoms and Molecules, New York, Oxford University Press
- [27] Hohenberg P y Kohn W. 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Physics Review B*. 136, 864-971.
- [28] Andres J, Beltran J. 2000. Química Teórica y Computacional. *Publications de la Universitat Jaume I*.
- [29] Kohn W., Sham L. 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Journal of Physical Review A*. 140, 1133-1138.
- [30] Young D, 2001 Computational Chemistry, A practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems. Edit. John Wiley & Sons. United States of America.
- [31] Milian Medina B. 2004. Análogos Tiofénicos del TCNQ. Estudio Teórico de las Propiedades Estructurales y Electrónicas. Departamento de Física-Química (Instituto de Ciencia Molecular). Universitat de Valencia. Servei de Publicacions.
- [32] Morokuma K, Froese R D J. 1999. Accurate calculations of bond-breaking energies in C₆₀ using the three-layered ONIOM method. *Chemical Physics Letters*. 305, 419-424
- [33] Svensson M, Humbel S, Froese R D J, Matsubara T, Sieber Stefan, Morokuma Keiji. 1996. ONIOM: A Multilayered Integrated MO + MM Method for Geometry Optimizations and Single Point Energy Predictions. A Test for Diels-Alder Reactions and Pt(P(t-Bu)₃)₂ + H₂ Oxidative Addition. *Journal of Physical Chemistry*. 100, 50, 19357-19363.

- [34] Stratmann R E, Scuseria G E, Frisch M J. 1996 Achieving linear scaling in exchange-correlation density functional quadratures. *Chemical Physics Letters*. 257, 213-223.
- [35] White C A, Johnson B G, Oill P.M.W., Head-Gordon M. 1996. Linear scaling density functional calculations via the continuous fast multipole method. *Chemical Physics Letters*. 253, 268-278.
- [36] Dapprich S, Komáromi I, Byun K Suzie, Morokuma Keiji, Frisch M J. 1999. A new ONIOM. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*.461-462, 1-21.
- [37] Vreven T, Morokuma K, Farkas Ö, Bernhard-Schlegel H, Frisch M J. 2002. Geometry Optimization with QM/MM, ONIOM, and Other Combined Methods. I. Microiterations and Constraints. © 2003 Wiley Periodicals, Inc.
- [38] Maseras F, Morokuma K. 1995. *Journal of Computational Chemistry*
- [39] Morokuma K. 2003. ONIOM and Its Applications to Material Chemistry and Catalyses. *Bulletin of Korean Chemical Society*. 24,6, 797-801.
- [40] Humbel S, Sieber S, Morokuma K. 1996. *Journal of Chemical Physics*. 105, 1959.
- [41] Sun M. 2006. Excited state properties of novel p- and n-type organic semiconductors with an anthracene unit. *Chemical Physics*. 320, 155-163.
- [42] Gaussian 03, Revision B.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [43] Frisch Æ., Dennington II R.D., Keith T. A. Nielsen A.B. and Holder A. J. GaussView Reference. Gaussian Inc.
- [44] MS Modeling 3.2 © 2005. Accelrys Software Inc.
- [45] Charra F, Fichou D, Nunzi J M, Pfeffer N. 1992. *Chemical Physics Letters* 192, 566.
- [46] Gaussian 98. Revision A.11.2, Gaussian 98, Revision A.11.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
- [47] Adamo C. Barone V. *Journal of Chemical Physics*. 110 (13) (1999) 6158.

- [48] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. *Physical Review Letters* 77 (1996) 3865.
- [49] Bauernschmitt R and Ahlrichs R. 1996. Treatment of Electronic Excitations within the adiabatic Aproximation of Time Dependent Density Funcional Theory. *Chemical Physics Letters*. 256, 454-464.
- [50] Bauernschmitt R, Häser M, Treutler O and Ahlrichs R. 1997. Calculation of excitation energies within time-depedent density functional theory using auxiliary basis set expansions. *Chemical Physics Letters*. 264, 573-578.
- [51] Miertus S, Scrooco E and Tomasi J. 1981. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of *ab initio* molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics*. 55,117.
- [52] Miertu S and Tomasi J. 1982. Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes. *Chemical Physics*. 65,1,239-245.
- [53] Tomasi J and Perisco M. 2003, *Chemical Reviews*. 94, 2027.
- [54] Barone V and Cossi M. 1998. *Journal of Physical Chemistry A*. 102, 1995.
- [55] Cramer C J. 2004. *Essentials of Computational Chemistry . Theories and Models*. Edit. Wiley. Second Edition.
- [56] Mendoza-Huizar L.H., Palomar-Pardave M.,Robles J. 2004. A theoretical quantum study on the distribution of electrophilic and nucleophilic active sites on the Au(100) surface modeled as finite clusters. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*.679, 187-194.
- [57] Milián Medina B. 2004. Análogos Tiofénicos del TCNQ: Estudio Teórico de las Propiedades Estructurales y Electrónicas. Departamento de Química Física Instituto de Ciencia Molecular. Memoria de Tesis Doctoral. Valencia, España
- [58] Sun M , Kjellberg P, Beenken WJ.D., Pullerits T. 2006. Comparison of the electronic structure of PPV and its derivative DIOXA-PPV. *Chemical Physics*. 327, 474-484.
- [59] Requena A, Zúñiga J. 2004. *Espectroscopía*. Edit. PEARSON Prentice Hall. Madrid, España.
- [60] Wade L.G, Jr. 1993 *Química Orgânica*. Segunda Edicion. Edit. Prentice Hall.
- [61] Kymakis E, Amaratunga G A J . 2003. Photovoltaic cells on dye-sensitisation of single-wall carbon nanotibes in a polymer matrix. *Solar Energy Materials & Solar Cells*.80, 465-472.
- [62] Skoog D A, Leary J J. 1994. *Analisis Instrumental, Espectrometría de Fluorescencia Molecular*. Edit. McGraw-Hill. 4ta Edición. 201-219.
- [63] Laidler K J, Meiser J H.1998. *Fisicoquímica. Fundmentos de la Espectroscopía Química*. Edit. Compañía Editorial Continental SA de CV. Primera reimpresion. pp 583-593.
- [64] Gómez Lara I. 2005. Estudio *ab initio* demaecanismos de reaccion en sistemas moleculares fotosensibles. Departamento de Química i Inorganica. Universitat Rovira i Virgil. Memoria de Tesis Doctoral. Tarragona.
- [65] Rong-Xing H, Xiang-Yuan L. 2007. An anti-quinoid structure in dual fluorescence of fluozazene molecule and solvent effect of intramolecular charge transfer. *Chemical Physics*. 332, 325-335.

[66] Sharma G D, Sharma Kumar Shailendra and Roy M.S. 2004. Photovoltaic properties of Schottky device on dye sensitized poly(3-phenyl azo methane thiophene) thin film. *Thin Solid Films*. 468, 208-215.

[67] Sharma G D, Sharma Kumar Shailendra, Kumar R and Roy M.S. 2006. Electric and photovoltaic response of bulk hetero-junction device made from poly (3-phenyl azo methane thiophene) (PPAT) and 1,1'-diallyl substituted 4,4'-dipyridine (DADP). *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 90, 1888-1904.

[68] Mizuseki H, Igarashi N, Belosludov R V, Farajian A A, Kawazoe Y. 2003. Theoretical study of phthalocyanine-fullerene complex for a high efficiency photovoltaic device using *ab initio* electronic structure calculation. *Synthetic Metals*. 138, 281-283.

[69] Sadanayaka A S D, Araki Y, Ito O, Deviprasad G R, Smith P M, Rogers L M, Zandler M E, D'Souza F. 2006. Photoinduced electron transfer in fullerene triads bearing pyrene and fluorene. *Chemical Physics*. Xxx, xxx-xxx

[70] Sun M, Li Y, Ma Fengcai.. 2005. Intermolecular charge and energy transfer in neurosporene and chlorophyll *a* derivative complex. *Chemical Physics Letters*. 412, 425-429.

[71] <http://en.wikipedia.org/wiki>