

**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL**  
**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS**

**INFORME DE MATERIA INTEGRADORA**

“Estudio teórico-cuántico de pequeñas moléculas orgánicas  
usadas en celdas solares”

Previo a la obtención del título de

**INGENIERO QUÍMICO**

Autora

**ADRIANA DE LOS ÁNGELES ALVARADO RAMÍREZ**

GUAYAQUIL – ECUADOR

AÑO 2017

## RESUMEN

El uso de celdas solares orgánicas (CSO) es una de las mejores opciones al decidir usar energía sostenible. La capa activa de una CSO está compuesta por pequeñas moléculas y es la parte más importante; ya que esta debe cumplir con ciertas condiciones para que se produzca el efecto fotovoltaico. Pequeñas moléculas orgánicas basadas en trifenilamina ((TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B y (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B) y en espirobifluoreno (SF(DPP)<sub>4</sub> y SF(TDPP)<sub>4</sub>) fueron sintetizadas y evaluadas por H. Zhen y colaboradores, y D. Dang y colaboradores; respectivamente, como componentes de la capa activa de una CSO.

El presente trabajo aborda el estudio teórico-cuántico de las cuatro moléculas orgánicas mencionadas. Entre propiedades calculadas tenemos: la energía del orbital molecular ocupado más alto (HOMO), el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO), la brecha de energía entre LUMO y HOMO.

La optimización de las moléculas y sus respectivos cálculos fueron realizados con el software Gaussian09 usando el método de Hartree Fock (HF) con base 6-31G. Las principales propiedades químico-cuánticas calculadas han sido correlacionadas con los datos experimentales con el fin de obtener el coeficiente de correlación.

*Palabras claves: capa activa, HF, HOMO, LUMO, CSO.*

## ABSTRACT

The use of organic solar cells (OSC) is one of the best choices when deciding to use sustainable energy. The active layer of an OSC is made of small molecules and, it is the most important part of an OSC, since it must have certain parameters to produce photovoltaic effect, and thus way to generate electricity. The small organic molecules based in triphenylamine ((TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B and (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B) and spirobifluorene (SF(DPP)<sub>4</sub> and SF(TDPP)<sub>4</sub>) were synthesized and evaluated by H. Zhen and D. Dang, respectively.

This paper deals about theoretical-quantum study of the four organic molecules mentioned, which makes up the active layer. Among the properties calculated: the

highest occupied molecular orbital (HOMO), the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and energy gap between LUMO and HOMO.

The optimization of the molecules and their respective calculations were performed with Gaussian 09 software by Hartree Fock (HF) method with basis 6-31G. The main chemical quantum properties calculated have been correlated with experimental data measurements made by the previously mentioned researchers to obtain the determination coefficient.

*Keywords: Active layer, HF, HOMO, LUMO, OSC.*

## DEDICATORIA

A mis padres

## **AGRADECIMIENTO**

A mis tutores, el Dr. Haci Baykara y el Dr. Peter Iza, por su constante apoyo, criterio científico y consejos durante el proyecto de titulación.

A la Dra. Ximena Zarate, miembro del Instituto de Ciencias Químicas Aplicadas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Chile por las facilidades y ayuda brindada durante este proyecto.

A Alan Turing, padre de la ciencia de la computación, ya que sin él, el mundo actual sería una utopía.

Y al grupo de Gaussian, por su inigualable labor en la química teórica.

## TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

---

MSc. Andrea Gavilanes  
PRESIDENTE DEL TRIBUNAL

---

Dr. Haci Baykara  
DIRECTOR DE PROYECTO INTEGRADOR

---

Dr. Peter Iza  
CO-DIRECTOR DE PROYECTO INTEGRADOR

---

Dra. Olga González  
VOCAL PRINCIPAL

## **DECLARACIÓN EXPRESA**

“La responsabilidad del contenido desarrollado en la presente propuesta de la materia integradora corresponde exclusivamente a:

Adriana Alvarado.

Y el patrimonio intelectual del mismo a la ESCUELA SUPERIOR  
POLITÉCNICA DEL LITORAL”

---

Adriana Alvarado

## ACRÓNIMOS O SIGLAS

ABO	Aproximación de Born-Oppenheimer
ADL	Aproximación de Densidad Local
ADSL	Aproximación de Densidad De Spin Local
AE	Afinidad electrónica
Al	Aluminio
B3LYP	Becke, 3-Parámetro, Lee-Yang-Parr
CS	Celda Solar
CSO	Celda Solar Orgánica
DFT	Teoría funcional de la densidad (Density Functional Theory)
HF	Hartree Fock
HOMO	Orbital Molecular Ocupado Más Alto (Highest Occupied Molecular Orbital)
IC	Interacción de configuración
KS	Kohn y Shan
LiF	Fluoruro de litio
LUMO	Orbital Molecular Desocupado Más Bajo (Lowest Occupied Molecular Orbital)
MP	Moller-Plesset
OA	Orbitales atómicos
OM	Orbitales moleculares
OTI	Óxido de estaño e indio
PI	Potencial de ionización
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SCF	Campo Autoconsistente (Self Consistent Field)
SEP	Superficie de Energía Potencial
TC	Transferencia de Carga
TOM	Teoría de los Orbitales Moleculares
TOMF	Teoría de Orbitales Moleculares de Frontera
TPA	Trifenilamina
VC	Voltamogramas Cíclicos

## INDICE GENERAL

RESUMEN.....	II
ABSTRACT .....	II
DEDICATORIA.....	IV
AGRADECIMIENTO.....	V
TRIBUNAL DE GRADUACIÓN .....	VI
DECLARACIÓN EXPRESA .....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XI
LISTADO DE TABLAS .....	XII
LISTADO DE GRÁFICOS .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
1 Introducción.....	2
1.1 Antecedentes .....	2
1.2 Definición del Problema .....	3
1.3 Justificación .....	3
1.4 Objetivos .....	7
1.4.1 Objetivo General .....	7
1.4.2 Objetivos Específicos .....	7
1.5 Hipótesis .....	8
1.6 Metodología General .....	8
2 Marco Teórico .....	10
2.1 Introducción a la Química Cuántica .....	10
2.1.1 Método Ab initio.....	11
2.2 Orbitales Moleculares .....	14
2.2.1 Teoría de los Orbitales Moleculares.....	17
2.2.2 Teoría de los Orbitales de Frontera .....	19
2.3 Celdas Solares.....	22
2.3.1 Celda Solar Orgánica (CSO).....	23
2.4 Moléculas orgánicas estudiadas .....	27
2.4.1 (TPATH) <sub>2</sub> (MTPA) <sub>2</sub> B y (TPATH) <sub>4</sub> TPA <sub>2</sub> B .....	27

2.4.2	SF(DPP) <sub>4</sub> y SF(TDPP) <sub>4</sub> .....	29
2.5	Paquetes y detalles computacionales .....	30
2.5.1	Optimización de geometría molecular .....	31
2.5.2	Métodos mecano-cuánticos .....	32
2.5.3	Conjunto de Bases .....	33
3	Metodología .....	36
3.1	Herramientas computacionales .....	36
3.2	Descripción de metodología .....	37
3.2.1	Cálculo de optimización molecular .....	37
3.2.2	Visualización de energías y de orbitales en el HOMO y en el LUMO ..	39
3.2.3	Análisis de regresión lineal.....	40
4	Resultados .....	42
4.1	Moléculas optimizadas.....	42
4.2	Orbitales fronterizos.....	45
4.3	Valores teóricos. ....	49
5	Análisis de resultados .....	54
5.1	Optimización geométrica .....	54
5.2	Energías de orbitales fronterizos .....	54
5.3	Análisis de regresión lineal .....	57
5.4	Otros parámetros químicos-cuánticos .....	57
6	Conclusiones.....	60
7	Recomendaciones .....	60
	REFERENCIAS .....	61
	GLOSARIOS DE TÉRMINOS .....	68
	APÉNDICES O ANEXOS .....	72
A-A	Pasos para ejecución de cálculos .....	72
A-B	Comandos en PuTTY .....	74
A-C	Fichero de entrada en Gaussian 09 .....	75

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructuras moleculares de (TPATH) <sub>2</sub> (MTPA) <sub>2</sub> B y (TPATH) <sub>4</sub> TPA <sub>2</sub> B. ....	5
Figura 1.2 Estructuras moleculares de SF(DPP) <sub>4</sub> y SF(TDPP) <sub>4</sub> . ....	6
Figura 2.1. Formación de un orbital molecular (OM) de enlace sigma según su función de onda $\psi$ . ....	15
Figura 2.2. Hibridación de orbitales s y p de dos átomos de carbono. ....	20
Figura 2.3. Diagrama de bandas de energías D-A.....	25
Figura 2.4. Transferencia de carga a través de una interfaz D-A. ....	26
Figura 3.1. Diagrama de las estaciones entre ESPOL- Ecuador y la Universidad Autónoma de Chile (UAC)- Chile. ....	36
Figura 3.2. Fichero de GaussView para el cálculo de optimización en Gaussian 09. ....	38
Figura 4.1. (TPATH) <sub>2</sub> (MTPA) <sub>2</sub> B optimizada con método y base/RHF 6-31G .....	43
Figura 4.2. (TPATH) <sub>4</sub> TPA <sub>2</sub> B optimizada con método y base RHF/6-31G . ....	43
Figura 4.3. SF(DPP) <sub>4</sub> optimizada con método y base RHF/6-31G. ....	44
Figura 4.4. SF(TDPP) <sub>4</sub> optimizada con método y base RHF/6-31G. ....	44
Figura 4.5. Orbitales moleculares fronterizos de (TPATH) <sub>2</sub> (MTPA) <sub>2</sub> B obtenidos mediante RHF/6-31G. ....	45
Figura 4.6. Orbitales moleculares fronterizos de (TPATH) <sub>4</sub> TPA <sub>2</sub> B obtenidos mediante RHF/6-31G. ....	46
Figura 4.7. Orbitales moleculares fronterizos de SF(DPP) <sub>4</sub> obtenidos mediante RHF/6-31G. ....	47
Figura 4.8. Orbitales moleculares fronterizos de SF(TDPP) <sub>4</sub> obtenidos con método y base RHF/6-31G. ....	48
Figura 4.9 Comparación de LUMO, HOMO y brecha de energía experimentales versus teóricos con su respectivo coeficiente de determinación de las moléculas basadas en trifenilamina .....	50
Figura 4.10. Comparación de LUMO, HOMO y brecha de energía experimentales versus teóricos con su respectivo coeficiente de determinación de las moléculas basadas en espirobifluoreno. ....	51
Figura 9.1. Ventana de "Gaussian Calculation Setup" de GaussView.....	72
Figura 9.2. a) Ventana de editor de OMs de GaussView. b) Ventana de Superficies y contornos. c) Ventana para generar cubos. ....	74

## LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de celdas solares. ....	23
Tabla 2. Propiedades de (TPA <sup>Th</sup> ) <sub>2</sub> (MTPA) <sub>2</sub> B y (TPA <sup>Th</sup> ) <sub>4</sub> TPA <sub>2</sub> B.....	29
Tabla 3. Propiedades de SF(DPP) <sub>4</sub> y SF(TDPP) <sub>4</sub> . ....	29
Tabla 4. Energía total después de la optimización con RHF/6-31G de las moléculas estudiadas.....	42
Tabla 5. Comparación de LUMO, HOMO y brecha de energía teóricos (obtenidos con RHF/6-31G) versus experimentales de las moléculas basadas en trifenilamina. ....	49
Tabla 6. Comparación de LUMO, HOMO y brecha de energía teóricos (obtenidos con RHF/6-31G) versus experimentales de las moléculas basadas en espirobifluoreno. ....	50
Tabla 7. Comparación de longitud de onda experimental y teórica correspondiente a la energía de banda. ....	51
Tabla 8. Otros parámetros químicos-cuánticos.....	52

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

# 1 Introducción

## 1.1 Antecedentes

Una forma de obtener energía eléctrica de origen sostenible es mediante las celdas solares (CS), que son dispositivos que convierten energía solar en electricidad. La primera celda solar patentada fue la de Russel Ohl en el año 1946 [1], más tarde, en el año 1975 los científicos estadounidense Tang y Albrecht crearon la primera celda solar natural, la cual tenía como capa activa<sup>1</sup> clorofila-a [2].

En las últimas décadas se han sintetizado nuevas moléculas orgánicas para ser usadas en CS y progresivamente han ido incrementando la conversión de energía solar en electricidad, como por ejemplo tenemos la investigación realizada por Mathew en donde se obtuvo una eficiencia del 13% en CS sensibilizadas con tinte través de ingeniería molecular de sensibilizadores de porfirina [3] y el trabajo realizado por Bouachrine y colaboradores, quienes diseñaron una molécula de nuevos materiales  $\pi$ -conjugados basados en tiadiazolotiofiazina [4]. La eficiencia más alta registrada en celdas solares orgánicas (CSO) se dio en una celda de arquitectura multi-unión<sup>2</sup>, dando una conversión energética del 20% [5], [6].

Para el diseño y construcción de CSO es necesario utilizar materiales adecuados que sean aceptores y donadores de electrones en la capa activa, para satisfacer los requerimientos energéticos con el fin de generar el efecto fotovoltaico<sup>3</sup> [7]. El valor de las propiedades de la capa activa se las puede obtener de manera teórica, tal y como lo hizo Xerri, quien ha investigado el rol de las características del enlace- $\pi$  en tintes para la aplicación en celdas solares mediante la Teoría del Funcional de la Densidad [8].

---

<sup>1</sup> La capa activa está compuesta por pequeñas moléculas orgánicas donde se genera corriente fotoeléctrica gracias a la interacción con la luz solar [81].

<sup>2</sup> Las células solares multi-unión o tándem es una estructura de SC preparadas por dos o más subcélulas solares conectadas en serie o en paralelo [5], [6].

<sup>3</sup> Efecto Fotovoltaico es el proceso en el cual se transforma la energía solar en energía eléctrica; este efecto ocurre en una celda fotovoltaica o también llamada celda solar [82].

## 1.2 Definición del Problema

Es de conocimiento general que el uso de energía fósil no es sustentable y, según Malhotra, la humanidad tiene que buscar recursos renovables para sobrevivir a largo plazo [9]. La energía solar es un recurso renovable prácticamente inagotable, por lo que, es la mejor candidata para sustituir las energías no renovables altamente contaminantes, como por ejemplo los combustibles fósiles y la energía nuclear.

La forma en la que más se aprovecha la energía proveniente del sol es mediante efecto fotovoltaico. La energía fotovoltaica es una de las energías renovables que más se utiliza, pero es poco eficiente [10], por lo tanto, se necesita desarrollar nuevos tipos de compuestos que constituyan la capa activa de la celda fotovoltaica para que pueda elevar su eficiencia.

Una característica que poseen las celdas solares comunes es el costo, ya que para fabricar la capa activa se usa silicio en su estado más puro y esto conlleva procesos a altas temperaturas y condiciones de vacío [11]. Como alternativa al silicio en CS es el uso de pequeñas moléculas orgánicas que tienen bajo costo, peso ligero, alta flexibilidad y tiempos de producción relativamente cortos [12].

Este trabajo de investigación es importante porque no existen valores teóricos de los parámetros, tales como energía en el HOMO y en el LUMO, de ciertas pequeñas moléculas orgánicas sintetizadas usadas en la capa activa de las celdas solares, esta capa es de suma importancia en la celda porque allí se origina la corriente eléctrica (flujo de electrones por unidad de tiempo) gracias a la interacción de la luz solar y la celda.

## 1.3 Justificación

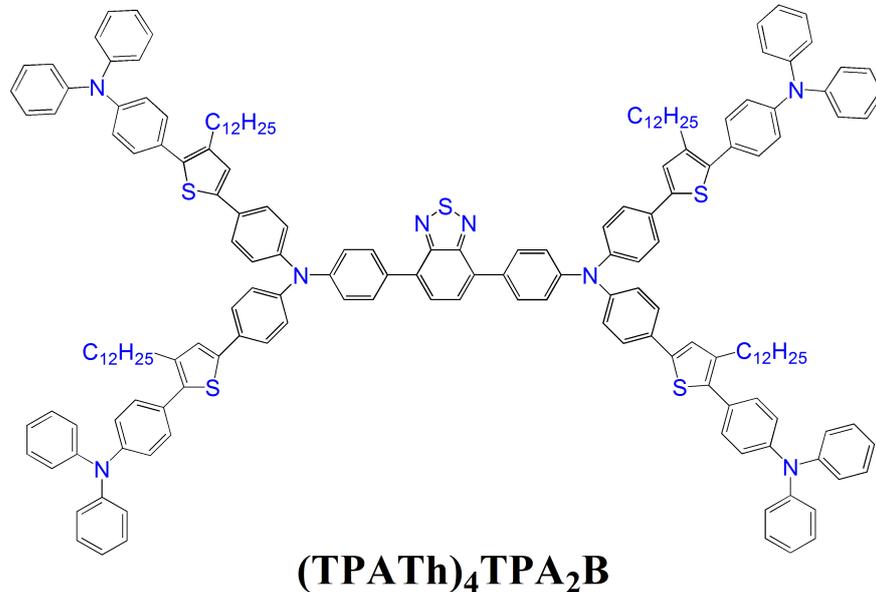
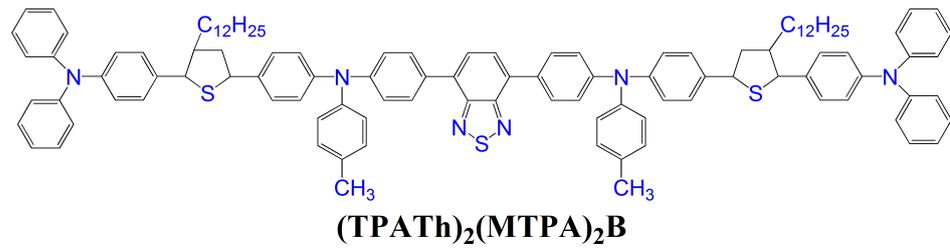
A diferencia de las celdas solares de silicio, las celdas solares orgánicas son acreedoras de múltiples beneficios, entre las ventajas más sobresalientes tenemos [13]:

- Los materiales de la CSO pueden ser usados como pinturas en techos, paredes o cualquier superficie.

- Cubre grandes extensiones de superficie gracias a su estructura molecular.
- Son flexibles y de bajo peso
- Ofrecen una solución económica en relación al silicio
- Respuesta optoelectrónica ultra-rápida
- Generación de portador de carga en la interfaz orgánica donador-aceptor

Para fabricar las celdas solares, se debe seleccionar acertadamente los materiales para la capa activa [14], la cual es la parte más importante de la celda solar orgánica; ya que en esta se genera corriente fotoeléctrica gracias a la interacción con la luz solar. Esta capa activa está compuesta por pequeñas moléculas orgánicas [15]. En esta clase de moléculas los átomos de carbono se unen por enlaces  $\sigma$  y  $\pi$ , los cuales presentan diferentes propiedades estructurales y electrónicas que les son otorgadas a las moléculas que los poseen. Convenientemente las moléculas orgánicas pueden ser diseñadas por medio de ingeniería molecular para modificar de forma idónea varias de las propiedades que posee; además, la reactividad, el estado físico, la solubilidad y otras propiedades de cada una de las moléculas dependen de la disposición espacial de los átomos.

En este trabajo se han considerado dos grupos de pequeñas moléculas orgánicas para el estudio teórico-cuántico, dado que, solo se tienen valores experimentales de sus propiedades y además, la mayoría de estas moléculas demuestran que son candidatos idóneos como materiales donadores de electrones.

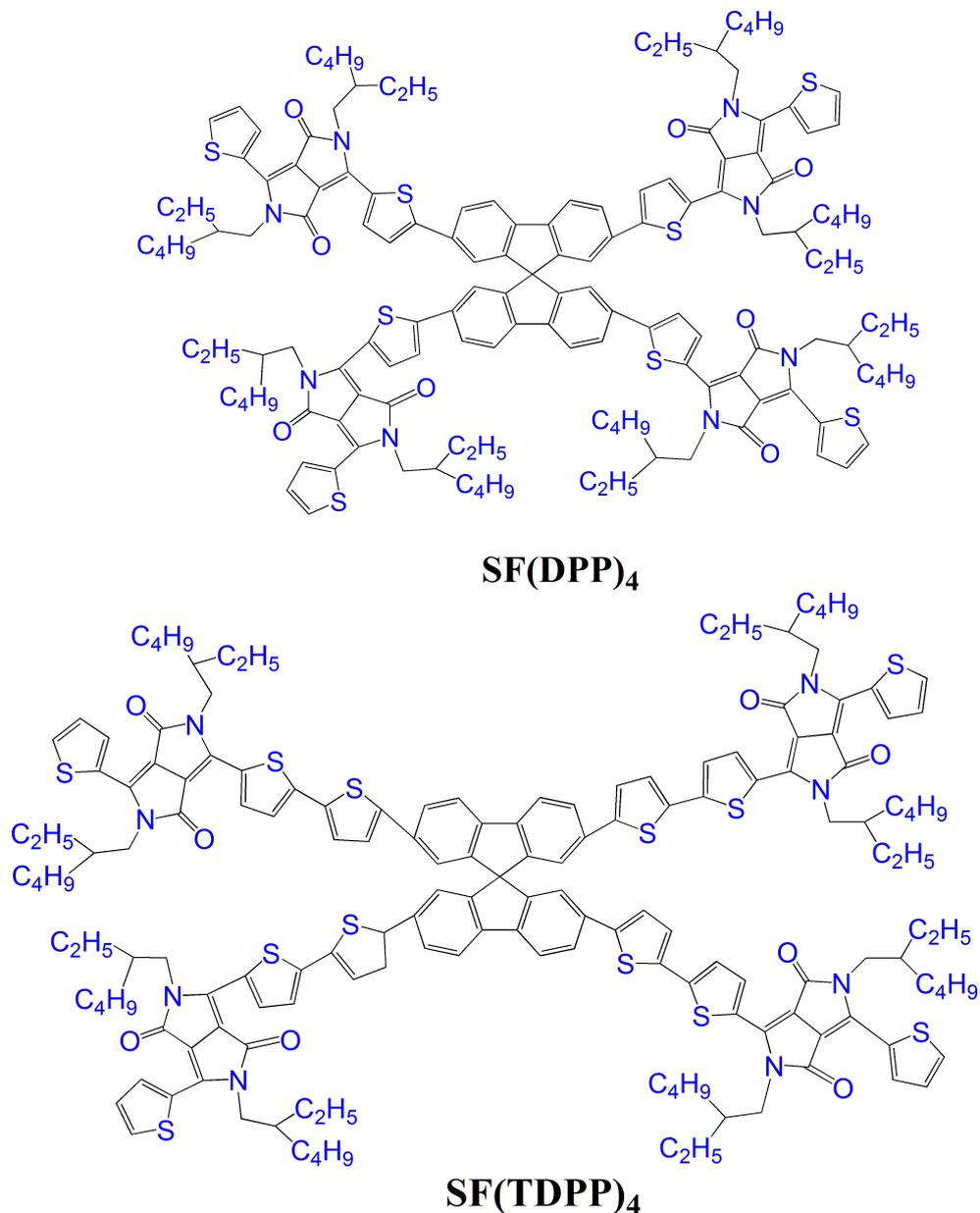


**Figura 1.1 Estructuras moleculares de (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B y (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B.**

*Fuente: Modificado de Comparative study on triphenylamine-based bi-armed and four-armed small molecule donors for solution processed organic solar cells [16]*

En el primer grupo están las pequeñas moléculas: N-(4-(5-(4-(difenilamino)fenil)-4-dodecil-tetrahidrotiofen-2-il)fenil)-N-(4-(7-(4 - (4-(5-(Difenilamino)fenil)-4-dodecil- tetrahidrotiofen-2-il)fenil) (p-tolil)amino)fenil)benzo [c] [1,2,5] tiadiazol-4-il) Metilben-cenamina, llamada abreviadamente (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B y N-(4-(7(4-(bis(4-(5-(4-(difenilamino)fenil)-4-dodeciltiofen-2-il) fenil)amino)fenil)benzo [c] [1,2,5] tiadiazol -4- il) fenil)-4-(5-(4-(difenilamino) fenil)-4-dodeciltiofen-2-il)-N-(4-(5-(4- (difenilamino) fenilo)-4-dodeciltiofen-2-il)fenil)bencenamina llamada abreviadamente (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B, la estructura molecular de estas moléculas se pueden ver en la Figura 1.1 Estas moléculas orgánicas fueron diseñadas y sintetizadas, contienen trifenilamina que es considerada como una unidad prometedora para el transporte de cargas, emisora de luz y material fotovoltaico, debido a su buena

donación de electrones y altas capacidades de transporte de huecos<sup>4</sup>  
[16].



**Figura 1.2 Estructuras moleculares de SF(DPP)<sub>4</sub> y SF(TDPP)<sub>4</sub>.**

*Fuente: Modificado de Spirobifluorene-cored small molecules containing four diketopyrrolopyrrole arms for solution-processed organic solar cells [17].*

<sup>4</sup> El hueco es una cuasipartícula que consiste en la ausencia de un electrón en un dado estado; su uso es común en el contexto de estados vacíos en la banda de valencia de un semiconductor. Tiene carga opuesta a la del electrón.

En el segundo grupo están las moléculas SF(DPP)<sub>4</sub> y SF(TDPP)<sub>4</sub>, presentadas en la Figura 1.2, estas fueron diseñadas y sintetizadas por Dongfeng Dang y sus colaboradores, ambas moléculas muestran niveles experimentales adecuados de energía del orbital molecular ocupado más alto (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) y del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO, Lowest Occupied Molecular Orbital), así como una gran capacidad de movilidad de portador de carga [17].

Estas cuatro moléculas fueron consideradas para el estudio teórico porque tienen una amplia absorción, niveles aceptables de sus bandas de energía y son económicas de sintetizar. Una absorción amplia y fuerte es fundamental en una pequeña molécula que tiene como fin, el ser utilizada en una celda solar, ya que si la absorción se da en un rango corto de longitud de onda, no podrá ser aprovechada debidamente [17].

El estudio teórico-cuántico de las moléculas mencionadas anteriormente se realizará mediante un software computacional con el fin de determinar teóricamente sus propiedades físico-químicas y compararlas con resultados experimentales existentes.

## **1.4 Objetivos**

### **1.4.1 Objetivo General**

Determinar teóricamente propiedades físico-químicas de pequeñas moléculas orgánicas para la comparación con los resultados experimentales existentes.

### **1.4.2 Objetivos Específicos**

- Calcular las energías HOMO y LUMO; y encontrar las bandas de energía de las moléculas orgánicas estudiadas.
- Comprobar utilizando análisis de regresión, los resultados teóricos y experimentales obtenidos por los investigadores antes mencionados.

## 1.5 Hipótesis

Se espera que, mediante un estudio teórico-cuántico, las propiedades físico-químicas de las moléculas (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B, (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B, SF(DPP)<sub>4</sub> y SF(TDPP)<sub>4</sub> sintetizados por Zhen et al. [16] y Dang et al. [17] sean comparables a los resultados experimentales existentes.

## 1.6 Metodología General

Una vez identificadas las moléculas a ser estudiadas, se procedió a diseñar cada una de las moléculas, es decir, se elaboró un archivo en el cual es posible identificar a cada uno de los átomos de la molécula mediante coordenadas cartesianas (en el Anexo A se puede ver los archivos utilizados); para luego realizar la optimización geometría molecular y finalmente calcular las energías con ayuda del programa Gaussian 09 [18].

La optimización de cada de una de las moléculas se lo obtuvo usando el método restringido de Hartree-Fock. Una vez obtenidos los respectivos valores de las energías HOMO y LUMO de las cuatro moléculas se determinaron los valores de banda de energía teóricos. Para luego compararlos con los resultados obtenidos experimentalmente, mediante un análisis de regresión en Excel.

Este trabajo de investigación se centra en el estudio y cálculo de las propiedades físico-químicas de las pequeñas moléculas orgánicas que componen la capa activa y a continuación se presentarán los métodos y el desarrollo de la investigación.

# **CAPÍTULO 2**

## **MARCO TEÓRICO**

## 2 Marco Teórico

Para poder caracterizar moléculas orgánicas es necesario el uso de la química cuántica, pues esta rama de la química se basa en el uso de los postulados de la mecánica cuántica para resolver la ecuación de Schrödinger, y por medio de esta se puede conocer parámetros físicos de los átomos o moléculas de un sistema. En este capítulo veremos el sustento teórico en el cual se apoya el estudio teórico-cuántico de pequeñas moléculas usadas en CSO.

### 2.1 Introducción a la Química Cuántica

Los postulados fundamentales de la mecánica cuántica afirman que los sistemas microscópicos (átomos o moléculas) son descritos por "funciones de onda", que caracterizan completamente todas las propiedades físicas del sistema [19]. La solución de todo problema químico-cuántico comienza a través de la resolución de la ecuación de onda de Schrödinger, a partir de la cual se puede determinar la estructura electrónica de la molécula [20] :

$$H \psi = E \psi \quad (2.1)$$

En esta ecuación  $E$  representa la energía total del sistema,  $H$  es el operador Hamiltoniano que contiene términos de movimiento y de repulsión/atracción entre los electrones y núcleos, y  $\psi$  representa la función propia de onda que describe matemáticamente el sistema en estado estacionario. La resolución de la ecuación 1 permite obtener todos los valores de energía cuantizados del sistema.

La forma típica del operador Hamiltoniano tiene en cuenta cinco aportaciones a la energía total de un sistema: las energías cinéticas de los electrones y núcleos, la atracción de los electrones a los núcleos y las repulsiones electrónicas e nucleares [19].

Esta ecuación es posible resolver de manera exacta solamente para el átomo de hidrógeno. Para átomos con más de un electrón la situación se vuelve mucho más complicada y es imposible de calcular exactamente, allí es cuando se recurre a las aproximaciones numéricas [21].

Una de las aproximaciones fundamentales de la química cuántica es el desacoplamiento de los movimientos electrónico y nuclear, conocida como Aproximación de Born-Oppenheimer (ABO) [22], esta aproximación se basa en el hecho de que la masa del núcleo es mucho mayor que la de los electrones (con una relación de uno en 1836) y, por consiguiente, su velocidad es mucho menor [20]. De esta forma, el núcleo experimentará a los electrones como si éstos fueran una nube de carga, mientras que los electrones sienten a los núcleos como si éstos fuesen estáticos, esto significa que a medida que los núcleos siguen su propia dinámica, los electrones ajustan instantáneamente su función de onda según la función de la onda nuclear [23].

Por lo general, la suposición de Born-Oppenheimer es extremadamente suave, y está totalmente justificada en la mayoría de los casos. Sin la ABO careceríamos del concepto de una Superficie de Energía Potencial<sup>5</sup> (SEP) y no fuese posible los cálculos de la estructura electrónica molecular. Además, careceríamos de los conceptos de geometrías de equilibrio y estado de transición, ya que éstos se definen como puntos críticos en la SEP [19], [24].

Como conclusión, la base de la Química Cuántica es el desarrollo de métodos numéricos que resuelvan de forma aproximada la ecuación Schrödinger. La química computacional se basa en un gran número de métodos para la resolución eficiente de la ecuación de Schrödinger en sistemas polielectrónicos. A continuación, se detallará el método Ab initio, el cual se utilizará para calcular todas las magnitudes necesarias para realizar el cálculo.

### 2.1.1 Método Ab initio

Para la solución de la ecuación de Schrödinger por medio de cálculos ab initio se elige un modelo para la función de onda electrónica y se resuelve la ecuación utilizando como entrada sólo los valores de las constantes fundamentales y los números atómicos de los núcleos. La precisión de este enfoque se determina

---

<sup>5</sup> Superficie de energía potencial: la energía electrónica más la energía de repulsión núcleo-núcleo para todas las posibles posiciones relativas de los átomos [24].

principalmente por el modelo elegido para la función de onda. Para grandes moléculas, cálculos ab initio precisos son computacionalmente costosos y se han desarrollado métodos semiempíricos para tratar una variedad más amplia de especies químicas.

Los métodos ab initio se centran en el cálculo de la función de onda electrónica y la energía electrónica, sin embargo, una vez conocidas estas cantidades, se puede determinar una amplia gama de propiedades químicas y físicas importantes. Por ejemplo, al saber el mínimo de la superficie de energía potencial (SEP) de una molécula estable permite caracterizar su estructura de equilibrio en términos de sus longitudes de enlace y ángulos de enlace. La tendencia moderna es ampliar el rango de propiedades que se calcula para incluir la ubicación de los puntos estacionarios de la superficie que describe un sistema reactivo y, por tanto, para caracterizar complejos activados y estados de transición.

Casi universalmente en el campo de los cálculos de la estructura electrónica los resultados se expresan en "unidades atómicas" (au). Las unidades atómicas no tienen el mismo estado que las unidades reales del sistema internacional, ya que son combinaciones de varias constantes fundamentales y tienen valores que cambian cuando varían los valores aceptados de las constantes fundamentales. En unidades atómicas, las longitudes se expresan como múltiplos del Bohr (el radio de Bohr) y las energías son expresadas en términos de Hartree ( $=27.21\text{eV}$ ) [24].

#### **2.1.1.1 El método de campo autoconsistente de Hartree-Fock**

Los cálculos ab initio actuales se basan mayormente en el método del campo autoconsistente (SCF, "Self Consistent Field") propuesto por Hartree y Fock en 1930. La aproximación de Hartree-Fock (HF) supone cada movimiento electrónico de forma independiente, es decir, cada electrón se mueve en un potencial promedio generado por los electrones restantes. La función de onda polielectrónica viene representada por el conjunto de las

funciones de onda monoeléctricas presentes en un determinante de Slater [25], [26].

$$\psi(1,2, \dots n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \dots & \phi_N(n) \end{vmatrix} \quad (2.2)$$

Siendo  $n$  el número de electrones y  $\phi_N$  representan el espín orbital. Utilizando el método de campo autoconsistente es posible resolver las ecuaciones Hartree-Fock. Este método propone continuas funciones de onda polieletrónica, a partir de las cuales, se calcula la energía del estado fundamental hasta que posteriores cambios en la función no induzcan variaciones notorias en el valor de la energía, considerándose así que el sistema es autoconsistente.

La complicación crucial en todos los cálculos de la estructura electrónica es la presencia de la energía potencial del electrón-electrón, que depende de las separaciones electrones-electrones  $r_{iA}$ . Como primer paso, se supone que la función de onda electrónica verdadera,  $\psi$ , es similar en forma a la función de onda  $\psi^o$  que se obtendrían si esta complicada característica no fuera tomada en cuenta. Es decir,  $\psi^o$  es una solución de las siguientes ecuaciones:

$$\hat{H}^o \psi^o = E^o \psi^o, \text{ con } \hat{H}^o = \sum_{i=1}^n \mathfrak{h}_i \quad (2.3)$$

Donde  $\mathfrak{h}_i$  es el núcleo hamiltoniano para el electrón  $i$ . Esta ecuación de  $n$  electrones se puede separar en  $n$  ecuaciones de un electrón, por lo que podemos escribir inmediatamente  $\psi^o$  como un producto de  $n$  funciones de onda de un electrón (orbitales) de la forma  $\psi_a^o(r_i; R)$  donde  $R$  son las locaciones del núcleo. Para simplificar la notación, denotaremos el orbital ocupado por el electrón  $i$  con la coordenada  $r_i$  y

paramétricamente dependiendo de la posición nuclear  $R$  como  $\psi_a^o(i)$ . Es una solución de:

$$\hat{h}_i \psi_a^o(i) = E_a^o \psi_a^o(i) \quad (2.4)$$

Donde  $E_a^o$  es la energía de un electrón en el orbital  $a$  en este modelo de electrón independiente. La función  $\psi^o$  representa el producto de las funciones de onda de un electrón,  $\psi_a^o(1)\psi_a^o(2)\psi_a^o(3) \dots \psi_a^o(n)$ . Se introduce el concepto de spin-orbital,  $\phi_a(i)$ , para obedecer el principio de Pauli. Un espín-orbital es un producto de una función de onda orbital y una función de espín, y en una notación más elaborada se denotaría  $\psi_a^o(x_i; R)$ , donde  $x_i$  representa las coordenadas conjuntas del espacio de espín del electrón  $i$ . Para obedecer el principio de Pauli, usamos un determinante de Slater y la, función de onda total se escribe como:

$$\psi_a^o(x; R) = (n!)^{-1/2} \det|\phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_n(n)| \quad (2.5)$$

Los espín-orbitales  $\phi_u$  son ortonormales y la notación  $u$  incorpora ahora el estado de espín así como el estado espacial [24].

## 2.2 Orbitales Moleculares

El estudio de los electrones que se encuentran en los orbitales moleculares se lo realiza tratándolos como ondas y no como partículas, específicamente como ondas estacionarias<sup>6</sup>. Un orbital puede ser descrito a través de su función de onda,  $\psi$ , (ver la Figura 3) la cual representa la función que describe el sistema vibrando en estado estacionario en un punto determinado, como se muestra en la Figura 2.1. La densidad electrónica en cualquier punto está dada por  $\psi^2$  [27].

Para saber cómo luce un orbital molecular (OM) es necesario asumir que los orbitales moleculares pueden ser expresados como combinaciones

---

<sup>6</sup> Las ondas estacionarias vibran en una posición fija.

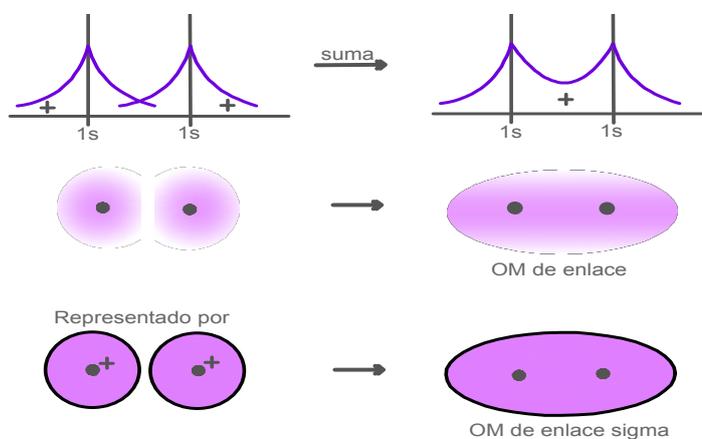
lineales de orbitales atómicos con el fin de calcular su estructura, como se muestra en la ecuación 7 [21].

$$\psi = \sum_r c_r \phi_r \quad (2.6)$$

Donde  $\phi_r$  son los orbitales atómicos y  $c_r$  son coeficientes que indican la contribución de cada orbital atómico al orbital molecular. La energía de un orbital puede ser hallada a partir de la función de onda, usando la ecuación de Schrödinger [21].

**Figura 2.1. Formación de un orbital molecular (OM) de enlace sigma según su función de onda  $\psi$ .**

*El eje "y" representa la densidad electrónica y el eje "x" representa la distancia desde el núcleo.*



*Fuente: Adaptado del libro Química Orgánica (Wade, 2012).*

Si usamos una función de onda para representar un orbital tipo p quedaría de la siguiente manera: dos lóbulos, cada uno con su respectivo desfase que puede ser negativo o positivo, y el plano nodal, que es la región espacial plana con una densidad electrónica nula.

Una de las propiedades de los orbitales atómicos es que pueden combinarse y traslaparse para generar ondas estacionarias más complejas. Las funciones de onda pueden ser sumadas y restadas con el fin de obtener las funciones de onda de nuevos orbitales. Esto es conocido como la combinación lineal de orbitales atómicos, produciendo orbitales moleculares de enlace y antienlace:  $\sigma$ - $\sigma^*$  (sigma enlace - sigma antienlace) y  $\pi$ - $\pi^*$  (pi enlace - pi antienlace), los cuales tienen como

origen la combinación de orbitales s y p de diferentes átomos, y orbitales híbridos:  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ , que tienen como origen la combinación de orbitales s y p de un mismo átomo.

Cuando los átomos se traslapan pueden hacerlo en fase (igual sentido de desplazamiento), produciendo OM enlazante constructivo, en el cual las funciones de onda se refuerzan una a otra aumentando la densidad electrónica en la región de enlace, y en desfase (diferente sentido de desplazamiento), produciendo un OM antienlazante destructivo, produciendo un plano nodal.

El enlace  $\sigma$  es un orbital molecular cilíndricamente, son los enlaces típicos en compuestos orgánicos y cada enlace doble o triple contiene un enlace  $\sigma$ . Esta clase de enlace se producen a partir del traslape de orbitales s-s, s- $p_x$  y  $p_x$ - $p_x$ . Los enlaces  $\sigma$  son más fuertes que los enlaces  $\pi$ .

Un OM de enlace  $\pi$  se forma a partir del traslape lateral de dos orbitales p orientados perpendicularmente a la línea que conecta los núcleos, y la mayoría de electrones se sitúan arriba y debajo de la línea.

El OM de enlace  $\pi$  es parte de un enlace doble, el cual posee cuatro electrones enlazantes, dos de ellos forman parte del OM de enlace  $\sigma$  y los otros dos forman parte de un OM de enlace  $\pi$ , con los electrones situados arriba y debajo del enlace  $\sigma$ .

Los enlaces dobles en una molécula orgánica son importantísimos, ya que estos definen las características principales de la molécula. Según la interacción de los enlaces dobles a lo largo de la molécula forman sistemas acumulados (enlaces dobles juntos), sistemas aislados (enlaces dobles separados por dos enlaces simples) y sistemas conjugados (enlaces dobles separados por un enlace simple), este último es el sistema más estable de todos.

En una molécula, cantidad de orbitales siempre será igual a la suma de orbitales moleculares de enlace (llenos) y de antienlace (vacíos). Cabe recalcar que una molécula estable usualmente tiene los OM de antienlaces vacíos.

Al interactuar los orbitales moleculares como, por ejemplo, en una reacción de Diels-Alder, en donde una molécula tipo nucleófilo (donador) donará dos electrones a una molécula tipo electrófilo (aceptor). Los electrones menos estables, es decir, los de energía más alta, del nucleófilo requieren una menor energía de activación para que suceda tal contribución.

Los electrones que se encuentran en el orbital molecular de energía más alta, conocido como orbital molecular de mayor energía ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) son los más importantes debido a que son los electrones más débiles que posee una molécula. En este caso, HOMO sería el orbital enlace  $\pi$ .

El orbital del electrófilo que recibe los electrones es el orbital de energía más baja disponible, conocido como el orbital molecular de menos energía desocupado (Lowest Occupied Molecular Orbital, LUMO); en este caso, LUMO sería el orbital antienlace,  $\pi^*$ .

Para que los electrones en el HOMO del nucleófilo se puedan dirigir sin complicaciones hacia el LUMO del electrófilo, las especies que intervienen deben tener una correcta simetría, es decir, que el HOMO del nucleófilo pueda traslaparse en fase<sup>7</sup> (constructivamente) con el LUMO del electrófilo, formando interacciones de enlace. Una buena simetría es importante, ya que si no es lo suficientemente buena, solo formará interacciones de antienlace<sup>8</sup> [27].

### 2.2.1 Teoría de los Orbitales Moleculares

La teoría de los orbitales moleculares (TOM) explica, según Izquierdo, que la molécula es una unidad que contiene todos los electrones de las especies atómicas constituyentes; tales electrones pueden alcanzar estados energéticos que se caracterizan por orbitales moleculares. La TOM ayuda a decifrar la reactividad de las moléculas por medio del estudio de la estructura molecular [28]. Las

---

<sup>7</sup> El traslape constructivo se da cuando un desplazamiento positivo se traslapa con otro desplazamiento positivo, o que un desplazamiento negativo se traslapa con otro desplazamiento negativo.

<sup>8</sup> Las interacciones de antienlace se forman con traslape de distancia positiva más distancia negativa.

interacciones entre los orbitales moleculares de las especies reactivas y la transformación de las mismas en los orbitales de los productos se han descrito de varias formas. Una de las formas más fáciles de entender, según Ege es la siguiente:

*“Cuando el orbital molecular de mayor energía que contiene electrones de uno de los reactivos reacciona con el orbital molecular de menor energía que no contiene electrones del otro reactivo” [29, p. 1305].*

En efecto, esto quiere enunciar que una base de Lewis, con un orbital vacío sin electrones, listo para recibirlos, o que un nucleófilo reacciona con un electrófilo

El estudio de las moléculas poliatómicas también es parte de la TOM. Una clase especial de moléculas poliatómicas consiste en ellas que contienen átomos  $\pi$ -enlazados, particularmente en polienos conjugados. Ellos pertenecen a una única clase porque los orbitales con simetría local  $\sigma$  y  $\pi$  pueden ser discutidos separadamente. Por simetría "local" nos referimos a una simetría con respecto a un eje internuclear en lugar de la simetría global de la molécula. Para la simetría global tenemos que clasificar los orbitales de acuerdo con el grupo de puntos total de la molécula, y la designación  $\sigma$  y  $\pi$  es relevante sólo para especies lineales. Sin embargo, si nos centramos en un fragmento puntual de la molécula, entonces los orbitales tienen una simetría de rotación característica alrededor de ese eje, y pueden ser clasificados como localmente  $\sigma$  o  $\pi$ .

Una razón para el tratamiento separado de los orbitales que pueden clasificarse localmente como  $\sigma$  y  $\pi$  es que los electrones en orbitales  $\pi$  son típicamente menos ligados que los de los orbitales  $\sigma$ , por lo que hay poca interacción entre los dos tipos de orbitales.

Las estructuras electrónicas de los sólidos pueden considerarse como una extensión de la teoría orbital molecular a los agregados que consisten en un número virtualmente infinito de átomos, de hecho hay dos puntos de partida para la discusión de los sólidos,

una de ellas es las funciones de onda partícula y la otra es la discusión de moléculas conjugadas [24].

### 2.2.2 Teoría de los Orbitales de Frontera

En 1952 un científico japonés, Kenichi Fukui, publicó la Teoría de Orbitales Moleculares de Frontera (TOMF) [30] para explicar que las energías del orbital molecular ocupado más alto de una especie reactiva y del orbital molecular no ocupado más bajo de otra especie reactiva, conjuntamente con la geometría molecular determinan el transcurso de las reacciones. De esta forma, se podía esclarecer que en las reacciones de especies orgánicas, el ataque electrófilo se genera en el átomo de carbono de mayor densidad de electrones de frontera. Luego, por los años 1965 y 1969 se publicaron las reglas de Woodward-Hoffman, las cuales conjeturan el desarrollo y estereoquímica de las reacciones tan solo con la simetría de los orbitales moleculares. En estos tiempos se han mejorado los métodos de cálculos semi-empíricos y los métodos *ab initio*, en donde se tiene en cuenta todos los electrones de la molécula. Todos estos avances han ido de la mano del desarrollo de computadores con más potencia [28].

#### 2.2.2.1 HOMO y LUMO

Los electrones de valencia de los átomos de carbono en las moléculas que tienen sistemas de electrones  $\pi$ -conjugados se encuentran en los orbitales  $sp^2$  híbridos y  $p$ , tal y como se muestra en la Figura 2.2 La distribución espacial de electrones característicos conduce a un solapamiento de los orbitales  $p_z$ , así como de los orbitales  $sp^2$  del átomo de carbono adyacente; dando como resultado enlaces moleculares  $\pi$  y  $\sigma$ . Así, los aromáticos son moléculas planas, cíclicas con dobles enlaces conjugados. Al traslaparse los orbitales atómicos  $p_z$  se producen orbitales de enlace  $\pi$  ( $\pi$ ) y anti-enlace  $\pi$  ( $\pi^*$ ) que están energéticamente separados por unos pocos eV. El orbital molecular de mayor energía ocupado en una molécula se lo

conoce como el HOMO y posee la capacidad de donar un electrón, además su energía corresponde al potencial de ionización. Por otro lado, el orbital de energía más baja disponible se lo conoce como el LUMO y posee la capacidad de aceptar los electrones, además su energía corresponde a la afinidad electrónica [31], [32].

**Figura 2.2. Hibridación de orbitales s y p de dos átomos de carbono.**

*La configuración atómica de un átomo de carbono aislado es  $1s^2, 2s^2, 2p^2$ . Gráfico adaptado de Organic solar cells: Correlation between molecular structure, morphology and device performance [33, p. 26]*

Según Ballesteros, para que una molécula reaccione con otra es necesario lo siguiente:

*“el HOMO de la molécula debe solapar con un orbital vacante del LUMO, de forma que tal solapamiento resulten un orbital más bajo y otro orbital más alto que los de las especies reaccionantes y que el par de electrones en juego, al ocupar el primero, se estabilice respecto a su situación inicial” [34, p. 446].*

Esto es un principio fundamental que indica lo siguiente:

*“la mayor parte de reacciones químicas deberán tener lugar en la posición y en la dirección de máximo solapamiento del HOMO y LUMO de las especies reaccionantes” [34, p. 446].*

Este principio también indica que para que sea posible la interacción entre el HOMO y el LUMO deben poseer la misma simetría, si ocurre lo contrario, esta reacción será imposible de realizar. El solapamiento entre estos orbitales es más eficaz cuanto más próximos sean en energía.

Es indispensable alcanzar una disposición planar para que se aproveche al máximo el solapamiento entre los orbitales atómicos  $p_z$ , dando como resultado a un orbital enlazante ( $\pi$ ), de menor energía, y un orbital anti-enlazante ( $\pi^*$ ), de mayor energía, estos

orbitales originaran el HOMO (banda de valencia) y el LUMO (banda de conducción). Entre ambas bandas existe una región conocida como banda prohibida (*bandgap* o brecha de banda energética), mientras más pequeña sea la anchura de esta banda, más grande será el valor de la conducción del semiconductor. Cabe recalcar que el valor de la banda prohibida depende de varios factores estructurales como [35]:

- Longitud de la cadena (sistemas poliméricos)
- La planaridad
- La alternancia de la longitud de enlace
- La presencia de unidades dadoras yceptoras de electrones

Debido a la brecha de banda energética en sistemas aromáticos, estos materiales pueden absorber o fluorescer en el espectro visible, en el infrarrojo cercano o cerca del espectro ultravioleta (UV) y por lo tanto están predestinados para su uso en aplicaciones fotovoltaicas o emisoras de luz [33], [36].

El conocimiento de las energías en el HOMO y en el LUMO, así como del potencial de ionización y de la afinidad electrónica nos permiten conocer otras propiedades, como por el ejemplo [32]:

- Electronegatividad ( $\chi = (PI + AE)/2$ ) representa la aptitud del átomo para atraer electrones.
- Dureza química ( $\eta = (PI - AE)/2$ ) se refiere a la resistencia a la transferencia de carga del sistema [37].
- Suavidad química ( $S = 1/\eta$ )
- Potencial químico electrónico ( $\mu = -\chi$ ) es una propiedad global que caracteriza la tendencia de los electrones a escapar desde un sistema en equilibrio.
- Índice de electrofilicidad ( $\omega = \mu^2/2\eta$ ), que es la energía de estabilización del sistema cuando es saturado por electrones que provienen de los alrededores [37].

A continuación, se realiza una explicación breve de celdas fotovoltaicas y cómo radica la importancia de las energías de los orbitales moleculares y de la banda prohibida.

### 2.3 Celdas Solares

Una celda fotovoltaica es un dispositivo compuesto principalmente por cátodo, ánodo y una lámina (capa activa) de material semiconductor  $p$  (huecos) y otra laminada de material semiconductor  $n$  (electrones) [38, p. 302], la cual convierte la radiación solar en electricidad, produciendo el efecto fotovoltaico. Entre los materiales más usados para el semiconductor están: Silicio monocristalino, policristalino y amorfo, Ga-As, Cd-S y Cu<sub>2</sub>-S [39].

Los fotones de la energía solar producen el movimiento de electrones donde existe exceso de los mismos ( $n$ ), hacia la parte de la celda en la que existe deficiencia de electrones ( $p$ ), es decir, donde hay huecos. Una vez producida la corriente directa, se canaliza a un inversor transformando la corriente directa a corriente alterna, esta energía se transfiere al centro de cargar, almacenándola en baterías, obteniendo de esa forma electricidad para el uso doméstico [40].

Para que se lleve a cabo el efecto fotovoltaico es necesario que los fotones tengan una energía mayor que un valor mínimo determinado, que se denomina ancho de banda prohibida o también llamada ancho de brecha de banda energética (band gap), la cual se expresa usualmente en unidades de energía electrón-voltio representado por eV y se denota mediante  $E_{gap} = LUMO - HOMO$  [41]

La brecha aprovecha la energía del fotón, considerando que el espectro de la luz solar se distribuye sobre un rango de longitudes de onda que va desde 200 nm hasta alrededor de 3000 nm, pero la mayoría de incidencia está en un rango de 380 nm a 780nm, el cual corresponde a la luz visible [42].

Los parámetros de diseño considerados para la construcción de una celda solar son los siguientes [39], [43]:

- Propiedad electrónica del material semiconductor, pureza.
- Velocidad de recombinación del par n-p

- Absortividad<sup>9</sup>
- Rango de longitudes de onda utilizadas por la celda ( $\lambda = c \times \hbar \div E$ ) [44]
- Material de bajo costo y alta eficiencia
- Cantidad empleada de material y tecnología requerida
- Tiempo de vida útil

Las celdas solares se dividen en tres clases: celdas solares orgánicas: sensibilizadas con tintes y moleculares, estas últimas se dividen en celdas de monocapa, bicapa, heterounión, invertida y de multiunión; celdas solares orgánicas: basadas en silicio que pueden ser monocristalinas y policristalinas y no basadas en silicio; e híbridas que son una combinación de materiales orgánicos e inorgánicos. A continuación, Tabla 1 resume las clases de celdas solares.

**Tabla 1. Clasificación de celdas solares.**

<b>Celdas Solares</b>		
<b>Inorgánicas</b>	<b>Orgánicas</b>	<b>Híbridas</b>
Basadas en Si	Celdas solares sensibilizadas con tintes	Celda solar perovskita
No basadas en Si	Celdas Solares moleculares	

*Fuente: Modificado de la publicación Fullerene based acceptors for efficient bulk heterojunction organic solar cell applications [6].*

Ya que el tema de este trabajo de investigación es sobre el estudio de pequeñas moléculas usadas en celdas solares orgánicas, se hará hincapié solamente en esta clase de celdas.

### 2.3.1 Celda Solar Orgánica (CSO)

Las celdas solares orgánicas son celdas fotovoltaicas en las cuales la capa activa está compuesta por moléculas orgánicas. El comportamiento de las moléculas de carácter semiconductor surge de la conjugación a través de la alternancia de enlaces simples y dobles entre los átomos de carbono (Deibel & Dyakonov, 2010). Éstas moléculas son conjugadas, mostrando en su estructura electrones de

<sup>9</sup> La absorptividad es la cantidad de luz absorbida en un determinado espesor de material.

orbitales p, lo que posibilita tener cadenas con una alta densidad electrónica, dándole propiedades electrónicas únicas, comparables a los semiconductores inorgánicos [45]. Esta clase de celdas se divide en dos tipos: celdas solares sensibilizadas con tintes y celdas solares moleculares, esta última está conformada por celdas solares tipo monocapa, bicapa, hetero-unión, invertida y tándem.

La celda solar de hetero-unión en masa es la estructura de dispositivo fotovoltaico más utilizada [15]. El primer paso para fabricar esta clase de dispositivo es seleccionar el material apropiado para la capa activa, en esta capa se genera el efecto fotovoltaico bajo la influencia de la luz. [7]. En una célula solar orgánica, la capa orgánica activa se sitúa entre dos electrodos

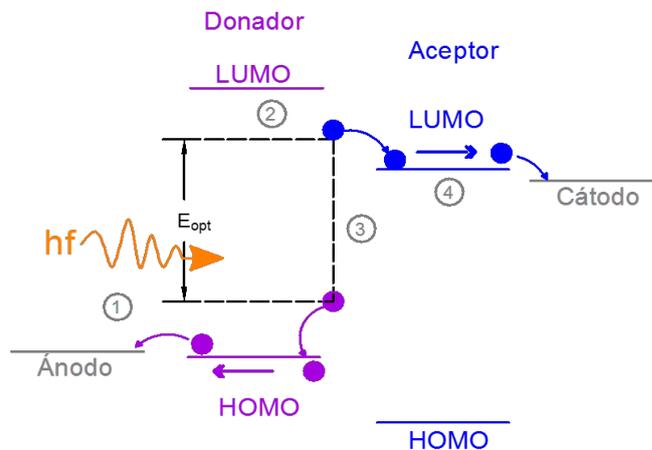
- Un electrodo conductor transparente, el más utilizado ha sido el óxido de indio y estaño (OTI) y/o poli (3,4-etilendioxitiofeno) /poli(estirensulfonato) (PEDOT/PSS).
- Un electrodo metálico reflectante, generalmente aluminio o plata.

La celda solar de hetero-unión en masa usa una mezcla de moléculas donantes (D) yceptoras (A), en disolventes iguales o diferentes, con el fin de formar una capa bi-continua. La red tridimensional bicontinua produce una mayor interfase de contacto entre D-A, lo cual es necesario para la disociación eficaz de excitones. El diagrama esquemático para la celda solar de hetero-unión se muestra en la Figura 5 [46].

En esta mezcla de D-A de electrones al recibir la radiación solar genera un estado excitado conocido como excitón, el cual está formado por un par hueco-electrón [12], [47], [48] el cual es necesario para generar la electricidad. A continuación, se detallará brevemente los fundamentos para el funcionamiento de la capa activa de la celda solar orgánica y el concepto de interfase de donador-aceptor (D-A).

### 2.3.1.1 Principio de funcionamiento

En una celda solar orgánica, como los electrones tienen carga negativa, los huecos quedarán cargados positivamente y se mantiene la neutralidad eléctrica, produciendo el excitón, que es una especie móvil, eléctricamente neutra y relativamente insensible a campos eléctricos. Este proceso genera un voltaje que es capaz de conducir una corriente a través de un circuito externo de modo de producir trabajo útil. Este excitón, después de un lapso de tiempo puede disociarse y, el electrón-hueco que lo forman recombinarse y reemitir fotones. Es necesario que al disociarse el excitón esas cargas eléctricas sean separadas, evitando con ello que se recombinen [33].



**Figura 2.3. Diagrama de bandas de energías D-A.**

Los electrones se los representa con un punto azul, mientras que los huecos con un punto morado.  $E_{opt}$  es la energía de la brecha banda energética óptica. Fuente: Tomado de la publicación *Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro* [45, p. 147].

Para entender el principio de funcionamiento de una CSO en la Figura 2.3 se expone el diagrama de bandas de energías de los semiconductores donador y aceptor, donde se observa [45]:

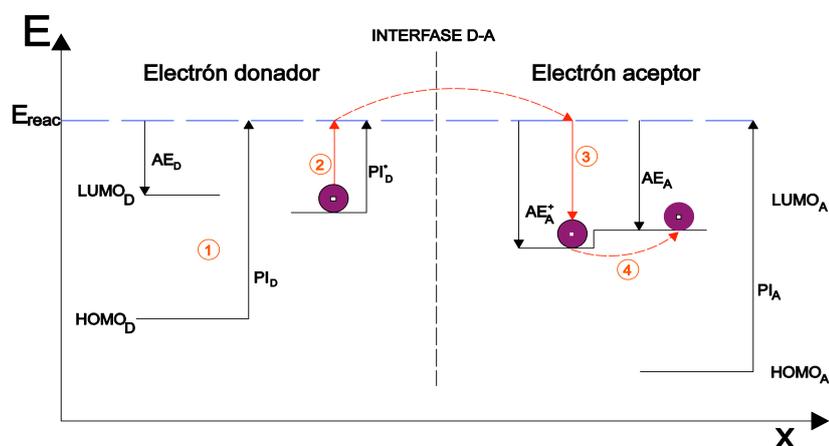
- (1) la incidencia de fotones en las CSO por parte de la capa activa, la energía de los fotones de la puede cuantificar conociendo la frecuencia de la luz incidente ( $f$ ) y  $h$  es la constante de Planck.
- (2) la ruptura de un enlace covalente genera una transición electrónica entre estados HOMO y LUMO del material

donador, produciendo de esta forma los pares electrón-hueco o excitones localizados en la estructura del compuesto.

- (3) los excitones producidos se difunden hasta la interfase donde se disocian generando portadores de carga libres.
- (4) para finalmente moverse independientemente a través de cada material semiconductor hasta llegar a los contactos eléctricos.

### 2.3.1.2 Concepto de interfase donador-aceptor

En las celdas solares de hetero-unión en masa, los fotones suelen absorberse principalmente en el denominado material donante, que se fabrica a partir de agujeros que conducen pequeñas



moléculas. El excitón fotogenerado ahora puede difundirse dentro del donante hacia la interfaz con el segundo material, el aceptor, que generalmente es fuertemente electronegativo.

**Figura 2.4. Transferencia de carga a través de una interfaz D-A.**

*Fuente: Adaptado de Organic solar cells: Correlation between molecular structure, morphology and device performance [33]*

Si la diferencia de energía entre el potencial de ionización  $PI_D$  del material donador de electrones y la afinidad electrónica  $AE_A$  del material aceptor de electrones es mayor que la energía  $E_B$  de unión a excitones, la disociación de excitones es energéticamente

favorable. La condición para que se dé la disociación es la siguiente:

$$PI_D^* - AE_A - E_B < 0$$

Donde  $PI_D^*$  es el potencial de ionización del donante excitado,  $AE_A$  la afinidad electrónica del aceptor y  $E_B$  la energía de unión de los excitones en el donante (en valores absolutos, respectivamente),  $AE_A^*$  la afinidad electrónica del aceptor excitado y  $AE_D$  la afinidad electrónica del donador, tal y como se detalla en la Figura 2.4.

La transferencia de carga a través de una interfaz D-A se produce muy rápido [49]. Para explicarla según su AE y PI usaremos la Figura 7. En la cual primeramente, se aprecia el nivel HOMO y LUMO de una molécula donadora no excitada no cargada. Después, una molécula donante excitada es ionizada por una energía  $PI_D^*$ . Luego, el electrón se transfiere al LUMO de un aceptor de electrones dentro de una escala de tiempo del orden de picosegundo al obtener la energía  $AE_A^*$ . Y finalmente, debido a la interacción de Coulomb entre el electrón en el aceptor y el agujero restante en el donante ionizado.

Durante la disociación de excitones (vida útil de nanosegundos) el agujero permanece en la molécula donante mientras que el electrón se transfiere sobre la molécula aceptor [33].

A continuación, se hará una descripción de las propiedades más relevantes de las moléculas orgánicas que se han escogido para este trabajo.

## 2.4 Moléculas orgánicas estudiadas

### 2.4.1 (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B y (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B

En el año 2014 H. Zhen y sus colaboradores [16] diseñaron y sintetizaron dos pequeñas moléculas orgánicas (mostradas en la Figura 1), una de ellas es (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B, la cual posee una unidad de 4,7-bis(4-difenilaminofenil)-2,1,3 -benzotiadiazol como bloque de construcción central y unidades de trifenilamina-3- dodeciltiofeno y otra molécula es (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B, la cual consta con el mismo

bloque central de construcción que (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B y geometría bi-armada. Estas pequeñas moléculas orgánicas se sintetizaron por reacción de Stille catalizada por paladio.

La molécula de cuatro brazos tiene la mayor absorción y mejor miscibilidad con PC71BM ([6,6]fenil-C61-ácido butírico metil ester) que la molécula bi-armada, mientras que la molécula bi-armada (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B tiene la mayor movilidad del hueco.

El coeficiente molar de absorción calculado con la ley de Beer<sup>10</sup> es  $3.24 \times 10^4 \text{ mol/L. cm}$  a  $478 \text{ nm}$  para (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B y  $2.75 \times 10^4 \text{ mol/L.cm}$  a  $491 \text{ nm}$  para (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B. La intensidad de absorción de los cuatro brazos (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B es más fuerte que la molécula bi-armada (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B.

La alta movilidad de los huecos asegura un transporte eficaz del portador de carga a los electrodos y reduce la pérdida de fotocorriente en las CSO, pero la movilidad de los orificios de estas dos pequeñas moléculas no es muy alta. En comparación con la molécula bi-armada (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B, la molécula de cuatro brazos (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B tiene una menor movilidad de los orificios, esto puede atribuirse a la distorsión espacial de más brazos, reduciendo el apilamiento molecular eficaz. El apilamiento asegura un transporte eficaz del portador de carga a los electrodos.

Respecto a las mediciones de las energías del HOMO y del LUMO en la publicación realizada por Hongyu Zhen fueron realizadas mediante voltamperometría cíclica (CV) con una estructura de (OTI)/(PEDOT:PSS)/capa activa/MoO<sub>3</sub> (10 nm)/Al (100 nm) y sus valores experimentales se detallan a continuación en la Tabla 2 [16], en donde el término  $E_{\text{gap}}$  hace referencia a la brecha de banda energética (band gap) óptica:

---

<sup>10</sup> La ley de Beer relaciona empíricamente la absorción de luz con las propiedades del material atravesado.

**Tabla 2. Propiedades de (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B y (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B**

Moléculas pequeñas	E <sub>gap</sub> (eV)	λ (nm)	E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)
(TPATH) <sub>2</sub> (MTPA) <sub>2</sub> B	2.11	345.5	-5.28	-3.17
(TPATH) <sub>4</sub> TPA <sub>2</sub> B	2.20	348.5	-5.26	-3.06

Fuente: Modificado de Comparative study on triphenylamine-based bi-armed and four-armed small molecule donors for solution processed organic solar cells [16].

#### 2.4.2 SF(DPP)<sub>4</sub> y SF(TDPP)<sub>4</sub>

Dongfeng Dang y sus colaboradores [17] sintetizaron y diseñaron en el 2016 otro grupo de pequeñas moléculas la SF(DPP)<sub>4</sub> y SF(TDPP)<sub>4</sub> con espirobifluoreno como el núcleo rico en electrones y la unidad de dicetopirrolpirrol (DPP) como el brazo de electrones para obtener las pequeñas moléculas de tipo D-A. Para el estudio de las propiedades fotovoltaicas de estas moléculas se fabricó una estructura de OTI/PEDOT: PSS/capa activa/Ca/Al.

Gracias a su estructura tridimensional las SF(DPP)<sub>4</sub> y SF(TDPP)<sub>4</sub> tienen una buena solubilidad en el disolvente común, como el clorofórmico y o-diclorobenceno a temperatura ambiente. La movilidad obtenida mediante el método de corriente limitada de carga espacial de la carga portadora es de 3.50x10<sup>-4</sup> and 3.16x10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup> v<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> para SF(DPP)<sub>4</sub> y SF(TDPP)<sub>4</sub> respectivamente.

Los valores de las energías experimentales del HOMO y del LUMO expresadas en eV de la publicación realizada por Dongfeng Dang se detallan en la Tabla 3 [17]:

**Tabla 3. Propiedades de SF(DPP)<sub>4</sub> y SF(TDPP)<sub>4</sub>.**

Moléculas pequeñas	E <sub>gap</sub> <sup>opt</sup> (eV)	λ (nm)	E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)
SF(DPP) <sub>4</sub>	1.83	401,574,611	-5.42	-3.50
SF(TDPP) <sub>4</sub>	1.76	436,614	-5.32	-3.33

Fuente: Modificado de Spirobifluorene-cored small molecules containing four diketopyrrolopyrrole arms for solution-processed organic solar cells [17].

## 2.5 Paquetes y detalles computacionales

Para obtener los valores teóricos de las propiedades físico-químicas de las moléculas a estudiar es necesario utilizar un software que permita estudiar a nivel cuántico las estructuras y orbitales moleculares.

Existen varios paquetes computacionales de química cuántica de modelado teórico como: Gaussian, GAMESS, Q-Chem, ACES II, Turbomole, Molpro, y CADPAC; el primero es el que se va a usar en este estudio teórico-cuántico y existen varias versiones (*Gaussian 92*, *Gaussian 94*, *Gaussian 98*, *Gaussian 09*, *Gaussian 12*), etiquetadas con el año de la versión [20].

Gaussian 09, desarrollado por Gaussian Inc., es un programa usado por químicos, ingenieros químicos, bioquímicos, físicos y otros científicos alrededor del mundo. Este programa fue creado por John Pople. A partir de las leyes fundamentales de la química cuántica, Gaussian 09 predice energías, estructuras moleculares y frecuencias vibraciones en sólidos [50], en solución o en fase gaseosa, además puede predecir propiedades moleculares y reacciones en una variedad de escenarios. Las bondades de este programa es que puede ser aplicado en moléculas estables o en componentes que son difíciles o imposibles de observar experimentalmente, como por ejemplo las estructuras de transición [18], [51].

Este programa es un potente software comercial que puede modelar varias propiedades como por ejemplo, espectros vibratorios, incluyendo infrarrojo (IR), intensidades Raman no resonantes y de pre-resonancia, análisis vibratorio armónico y acoplamiento vibración-rotación, geometrías de estructuras de equilibrio y estados de transición, propiedades magnéticas, incluyendo desplazamientos químicos Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y constantes de acoplamiento spin-spin y espectros de moléculas quirales usando una amplia variedad de métodos, incluyendo Hartree-Fock, Teoría Funcional de Densidad y métodos de alta precisión [18], [52]

GaussView es otro programa que provee herramientas para el diseño y visualización de sistemas moleculares grandes, permite al usuario

construir una estructura molecular en 3D mediante el uso de interfaz gráfica [18], [50].

Un archivo con extensión gjf (para sistema windows) o com (para sistema linux) es producido por GaussView, el cual sirve como fichero de entrada (input) del programa Gaussian 09, que luego de ejecutarlos produce un archivo con los resultados con extensión log y para visualizar gráficamente los resultados se utiliza nuevamente GaussView [52].

Cuando se aplican modelos químicos, Gaussian 09 puede realizar [18], [51]:

- Mecánica molecular, por ejemplo, gradientes y frecuencias.
- Modelado semiempíricos de estado basal, por ejemplo, MINDO, PM3, etc.
- Modelado de campo autoconsciente, por ejemplo, análisis de estabilidad de función de onda con DFT o HF.
- Modelado de DFT
- Modelado con correlación e electrón

### 2.5.1 Optimización de geometría molecular

La optimización geometría molecular, también conocida como energía de optimización o energía de minimización, es realizada para encontrar una disposición atómica óptima de la molécula, en donde las coordenadas de todos los átomos son optimizados para dar una configuración electrónica de la energía más baja posible.

En términos mecano-cuánticos, la optimización geometría molecular significa encontrar una solución para la ecuación de la onda de Schrödinger de una molécula, por medio de un proceso iterativo de relajación nuclear y electrónica, hasta que la convergencia sea obtenida. Esto significa que la energía del todo el sistema deja de cambiar significativamente. Estos cálculos Ab Initio en una estructura electrónica están compuestos por métodos que tienen como meta encontrar una solución a la ecuación de Schrödinger sin recurrir a las aproximaciones por integrales, necesarias en la solución. [51].

## 2.5.2 Métodos mecano-cuánticos

Como sabemos la ecuación de Schrödinger es el punto inicial en cualquier cálculo mecano-cuántico. Para poder calcular un sistema de varios átomos, esta ecuación debe ser simplificada a un nivel práctico y factible [51]. Profundizaremos a continuación en algunos de los métodos cuánticos más utilizados.

### 2.5.2.1 Teoría Funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT) cada vez es más utilizada debido a que los resultados obtenidos son análogos a los obtenidos usando métodos *ab initio*, pero con un menor tiempo de CPU. Por ejemplo, tenemos el método B3LYP (Becke, 3-parametro, Lee-Yang-Parr) que es el modelo DFT más popular, usa correcciones tanto para el gradiente como para las correlaciones de intercambio; basado en la aproximación de densidad local [24].

### 2.5.2.2 Método *Ab initio*

La teoría de los orbitales moleculares *Ab initio* tiene como objetivo predecir las propiedades de sistemas atómicos y moleculares. Se basa en las leyes fundamentales de la mecánica cuántica y usa una variedad de técnicas de transformación y aproximación matemáticas para resolver las ecuaciones fundamentales.

Con el método Hartree-Fock (HF) de campo autoconsistente se asume que los electrones son nubes en lugar de partículas que se esquivan entre sí debido a su inmensa repulsión electrón-electrón [19], [24], es decir que, la energía particular de un electrón depende de los campos eléctricos producidos por el núcleo atómico y por todos los otros electrones.

La aproximación de HF de campo autoconsciente trabaja de la siguiente manera, primero, los efectos de todos los electrones excepto uno, son promediados. La aproximación es necesaria porque los electrones se están moviendo, por lo tanto, ahora es posible encontrar la partícula restante que se estará moviendo en un campo eléctrico creador por los otros electrones. Este

movimiento es entonces promediado, y el próximo electrón es seleccionado.

Como la repulsión entre pares de electrones debe ser calculada es necesario utilizar una aproximación. Si un sistema tiene una multiplicidad de cero (significa que todos los electrones están apareados), entonces los electrones pueden estar restringidos a moverse en pares. Esto es conocido como Hartree-Fock restringido (restricted Hartree-Fock, RHF), y es el mejor método para esta clase de sistemas. Si se presentan electrones no apareados se debe usar Hartree-Fock no restringido.

No es fácil hacer esto, porque las partículas no son puntos estáticos, sino ondas oscilando o cargas moviéndose en sus orbitales, y estos orbitales son realmente complicados de describir. La usual aproximación para describir orbitales es usar un conjunto de bases como bloques de construcción, que detallaremos en la siguiente sección [21].

### 2.5.3 Conjunto de Bases

El conjunto de bases es un set de funciones de onda que describen la forma de orbitales atómicos. Los orbitales moleculares son calculados usando un modelo teórico seleccionado combinando linealmente los orbitales atómicos [20]. El nivel de aproximación de su cálculo está directamente relacionado con el conjunto de bases utilizado.

Dos clases de funciones base son ampliamente usadas, orbitales atómicos tipo Slater y funciones atómicas tipo gaussiana. Las combinaciones de funciones gaussianas pueden ser usadas para hacer buenas aproximaciones en orbitales atómicos. Los conjuntos de base de valencia dividida (Split-valence) son usualmente designados como  $a$ - $bc$ G, donde cada  $a$ ,  $b$  y  $c$  corresponden a un número de funciones gaussianas usadas en cada parte del modelo. Mientras más grandes sean los números, más precisa es el conjunto de base, pero más tiempo llevará completar el cálculo. El conjunto

de base más simple usualmente usado es 3-21G [53], [54], pero 6-31G [55], [56] produce mejores respuestas si el mayor gasto computacional es aceptable [21].

# **CAPÍTULO 3**

## **METEOLOGÍA**

### 3 Metodología

El fin de este trabajo de investigación es hallar los valores de energía de HOMO y LUMO, y con ellos, la brecha energética. Se ha usado Gaussian 09 [18] y GaussView 5 [57] para aplicar distintas metodologías de aproximación y permitiendo tratar los resultados obtenidos. A continuación, se detallarán el equipo y programas utilizados y la metodología usada para la obtención de datos.

#### 3.1 Herramientas computacionales

Este trabajo de investigación se lo realizó en dos estaciones de trabajo diferentes: una localizada en ESPOL y la otra ubicada en la Universidad Autónoma de Chile (UAC). La siguiente figura presenta las estaciones de trabajo con sus respectivos softwares y equipos.

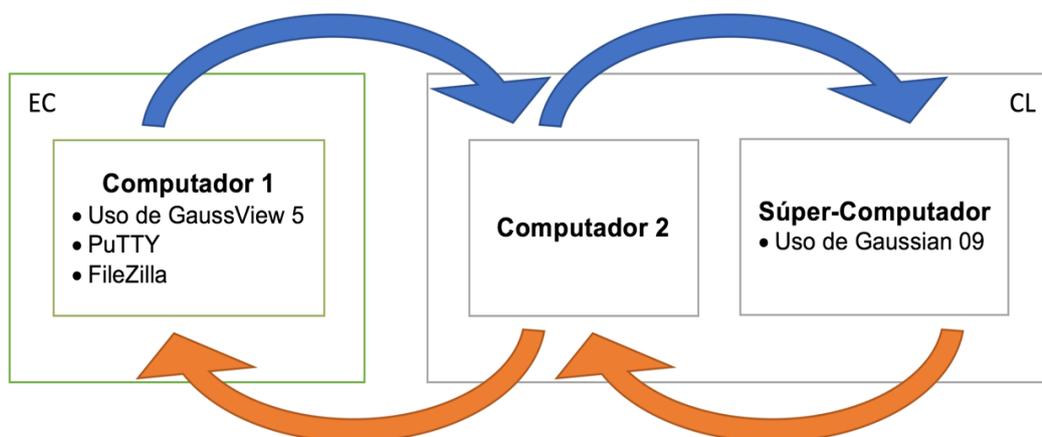


Figura 3.1. Diagrama de las estaciones entre ESPOL- Ecuador y la Universidad Autónoma de Chile (UAC)- Chile.

La primera estación de trabajo se encuentra en el laboratorio de Simulaciones Atomísticas y Mesoscópicas (SIMULAB) del Departamento de Física de la FCNM, mediante un computador de características comunes (Procesador i7), pero con un procesador y una tarjeta gráfica lo suficientemente buena para soportar la interfaz gráfica de GaussView 5. Desde este computador 1 se construyeron las moléculas en GaussView 5 y se realizó el archivo de entrada, para ser movido del computador 1 (Ecuador) al computador 2, en la segunda estación (Chile), y viceversa, por medio del programa FileZilla.

La segunda estación de trabajo se encuentra en el Instituto de Ciencias Químicas Aplicadas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Chile cuenta con un Servidor Dell T630 con las siguientes características:

- 2 x Intel Xeon E5-2680 v4 2.4GHz, 35M Cache, 9.60GT/s QPI, Turbo, HT.
- 14C/28T (120W).
- 128GB Ram (8 x 16GB) RDIMM, 2400 MT/s, Dual Rank, x4 Data Width.
- 2 x 1TB 7.2K RPM SATA 6Gbps 3.5in Hot-plug Hard Drive,13G.

En esta terminal también se usó el programa PuTTY. Este programa nos permite entrar a una terminal Linux, en este caso, la del súper-computador. Con este programa se movieron los archivos del computador 2 al súper-computador y viceversa, y se ejecutaron los cálculos en Gaussian 09, ya que gracias a PuTTY y a ciertos comandos (que se detallan en el Anexo B) es posible ejecutar programas como Gaussian 09 de modo remoto, entregando archivos de salida del archivo de entrada previamente enviado.

## **3.2 Descripción de metodología**

### **3.2.1 Cálculo de optimización molecular**

Una vez identificadas las moléculas a ser estudiadas, se procedió a construir cada una de ellas en el computador 1 con el programa GaussView 5 con el fin de dar al programa la información de la posición espacial de los átomos que conforman la molécula, es decir, este archivo contiene la estructura geométrica molecular.

Una vez construida la molécula fue posible crear el archivo de entrada para optimizar la geometría molecular (con ello, su energía basal) con GaussView 5 de la siguiente manera: se abrió el menú de “Calculate” y se escogió la opción “Gaussian Calculation Setup”, con clase de trabajo “Optimization”, luego se escogió el método “Ground State”, “HF”, “Restricted” con conjunto de base “3-21G” [53], [54].

Para guardar este archivo de entrada, se hace clic en “edit” y se lo guarda como nombre-archivo.com para que pueda ser ejecutado en una terminal con sistema operativo Linux.

Para agregar ciertos comandos como, por ejemplo, núcleos y memoria a utilizar, se abre el nombre-archivo.com con Wordpad. Al abrirlo apareció la ventana que se muestra en la Figura 8.

```
%mem=16GB
%chk=DP2h.chk
# opt rhf/6-31g geom=connectivity

DP2h

0 1
C          -1.37437500    0.96320400   -0.26426800
C          -0.67439500   -0.19033300   -0.28918700
C           0.75172300   -0.28797300   -0.11879800
-
```

**Figura 3.2. Fichero de GaussView para el cálculo de optimización en Gaussian 09.**

*Fuente: La autora*

En la primera línea se detalla el espacio a utilizar del súper-computador, en la segunda línea se detalla el nombre, tipo de archivo a generar y ubicación. En la tercera línea se detalla la acción a realizar, el método y conjunto de base escogido. La cuarta y sexta línea deben estar en blanco. En la quinta se detalla en nombre del archivo. La séptima línea indica la carga y el espín, y de la octava en adelante detalla la información molecular posicional del sistema a ser analizado.

Para enviar este archivo de entrada (nombre-archivo.com) al computador 2 se lo realizó por medio del programa FileZilla. Para mover el nombre-archivo.com del computador 1 al súper-computador y poder ejecutarlo en esta última terminal, se usó el programa PuTTY<sup>11</sup>, el cual permite conectarse a servidores remotos iniciando una sesión en ellos, y establecer comandos (se detallan en el Anexo

---

<sup>11</sup> PuTTY es un cliente intérprete de órdenes seguro (Secure SHell, SSH) y Telnet con el que permite conectarse a servidores remotos iniciando una sesión en ellos que nos permite ejecutar comandos.

B) con el fin de ejecutar acciones como, por ejemplo, la optimización de una molécula a partir del nombre-archivo.com.

Una vez que se comenzó a ejecutar el nombre-archivo.com se crearon dos archivos: el nombre-archivo.chk y el nombre-archivo.log (estos primeros archivos no suelen contener información válida); cuando el cálculo de la molécula terminó adecuadamente, es decir que convergió, los archivos antes mencionados contienen información válida, pero aún no es posible leer el nombre-archivo.chk, ya que es necesario convertirlo a nombre-archivo.fchk para que pueda ser leído en Windows del computador 1. Esta conversión se la realizó por medio de comandos del programa PuTTY.

Se procedió a mover el nombre-archivo.log y el nombre-archivo.fchk del super-computador al computador 2 por medio de PuTTY, y luego se lo movió del computador 2 al computador 1 por medio de FileZilla. Se visualizó los resultados en GaussView del computador 1.

Una vez obtenidos los cálculos de cada molécula con el conjunto de base 3-21G, se volvió a realizar todo lo detallado anteriormente con una nueva base, 6-31G [55], [56], la cual produce mejores respuestas si el mayor gasto computacional es aceptable [21]. Esta base es más exacta y, por lo tanto, demora más en calcular, y con ello, el costo computacional se incrementa.

### **3.2.2 Visualización de energías y de orbitales en el HOMO y en el LUMO**

Una vez obtenido el nombre-archivo.fchk de cada una de las moléculas es posible conocer las energías en el HOMO y el LUMO. Se procedió a abrir el nombre-archivo.fchk en GaussView 5 y se hizo clic en “editar molecular orbital” el cual se denota por el dibujo de un orbital p. Al hacer clic en el ícono, se abrió inmediatamente una ventana en donde aparece las energías HOMO y LUMO en unidades de Hartrees. Una vez sabiendo estos valores, fue posible calcular, como se detalló en el marco teórico, la brecha de energía en

unidades de eV, la longitud de onda de la brecha de energía en unidades de nm, el potencial de ionización, la afinidad electrónica, y otros parámetros químicos-cuánticos.

Para visualizar el orbital molecular de menor energía desocupado (LUMO) y el orbital molecular de energía más alta (HOMO), se hizo clic derecho sobre la molécula y se escogió la opción "Results" y luego se hizo clic en "Surfaces/Contours" e inmediatamente se abrió una ventana. Se hizo clic en "Cube Actions", y luego en "New Cube". Se escogió el tipo de orbital (HOMO o LUMO) que requiera generar y se dejó todas las opciones predeterminadas.

Una vez lista la generación de cubos apareció una línea de datos en la caja de "Cubes Availables", y se habilitó la sección de "Surfaces Available", se hizo clic en el cubo recién generado, y finalmente aparecieron los orbitales, como los que se muestran en la Figura 15. Todos los pasos detallados se encuentran en el Anexo A.

### 3.2.3 **Análisis de regresión lineal**

Una vez conocidos los valores teóricos del HOMO, el LUMO, la longitud de onda y la brecha de energía, se procedió a realizar un análisis de regresión simple mediante herramientas básicas de Excel para conocer qué tan relacionados están los resultados teóricos de los resultados experimentales con el fin de determinar un valor de correlación.

# **CAPÍTULO 4**

## **RESULTADOS**

## 4 Resultados

### 4.1 Moléculas optimizadas

A continuación, se presentan en la Tabla 4 las energías totales teóricas en unidades de eV y Hartree de las moléculas  $(TPATH)_2(MTPA)_2B$ ,  $(TPATH)_4TPA_2B$ ,  $SF(DPP)_4$  y  $SF(TDPP)_4$  en equilibrio, optimizadas con el método RHF/6-31G mediante el programa Gaussian09. La optimización de un sistema es el primer paso a realizar para poder obtener otros parámetros físico-químicos [58].

En las figuras 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4 se muestran las estructuras moleculares optimizadas de  $(TPATH)_2(MTPA)_2B$ ,  $(TPATH)_4TPA_2B$ ,  $SF(DPP)_4$  y  $SF(TDPP)_4$  con el método y base antes mencionados.

**Tabla 4. Energía total después de la optimización con RHF/6-31G de las moléculas estudiadas**

Moléculas	Energía total	
	Hartree	eV
$(TPATH)_2(MTPA)_2B$	-5824	-158477
$(TPATH)_4TPA_2B$	-9269	-252219
$SF(DPP)_4$	-9800	-266667
$SF(TDPP)_4$	-12000	-326532

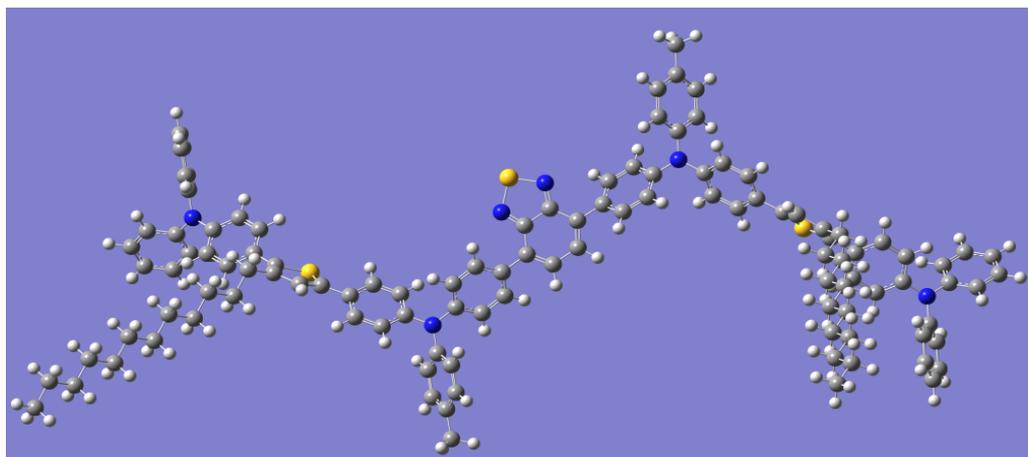


Figura 4.1. (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B optimizada con método y base/RHF 6-31G

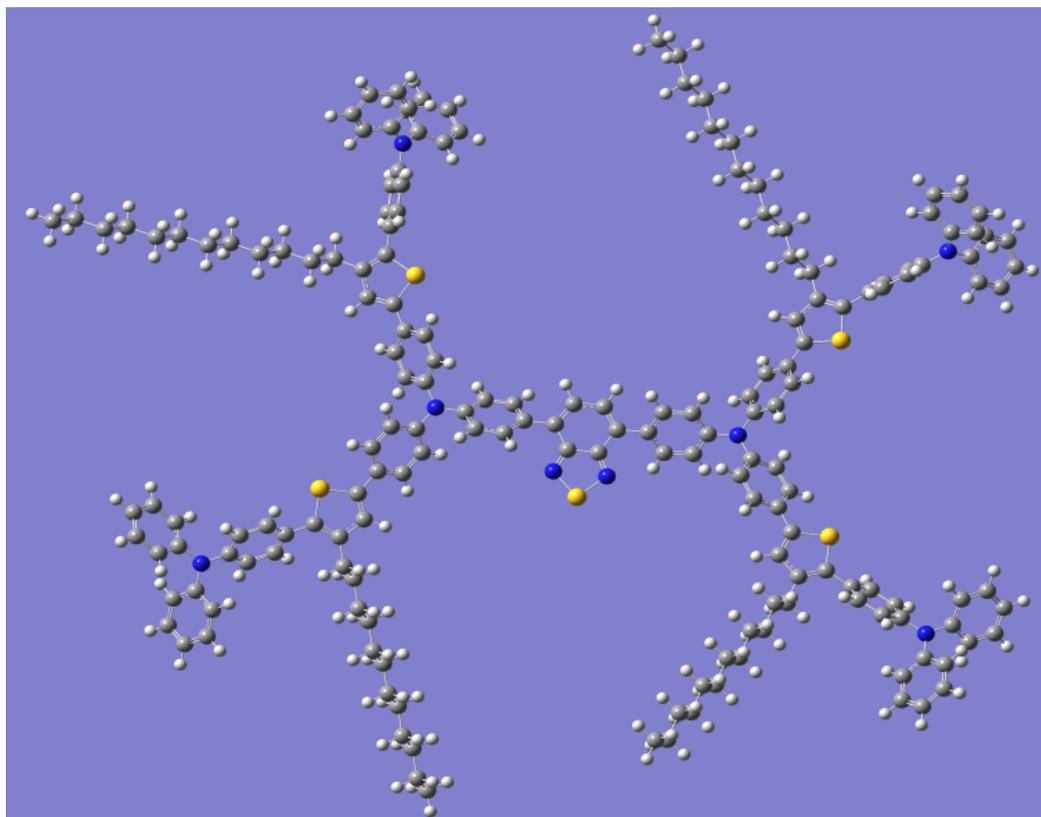


Figura 4.2. (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B optimizada con método y base RHF/6-31G .

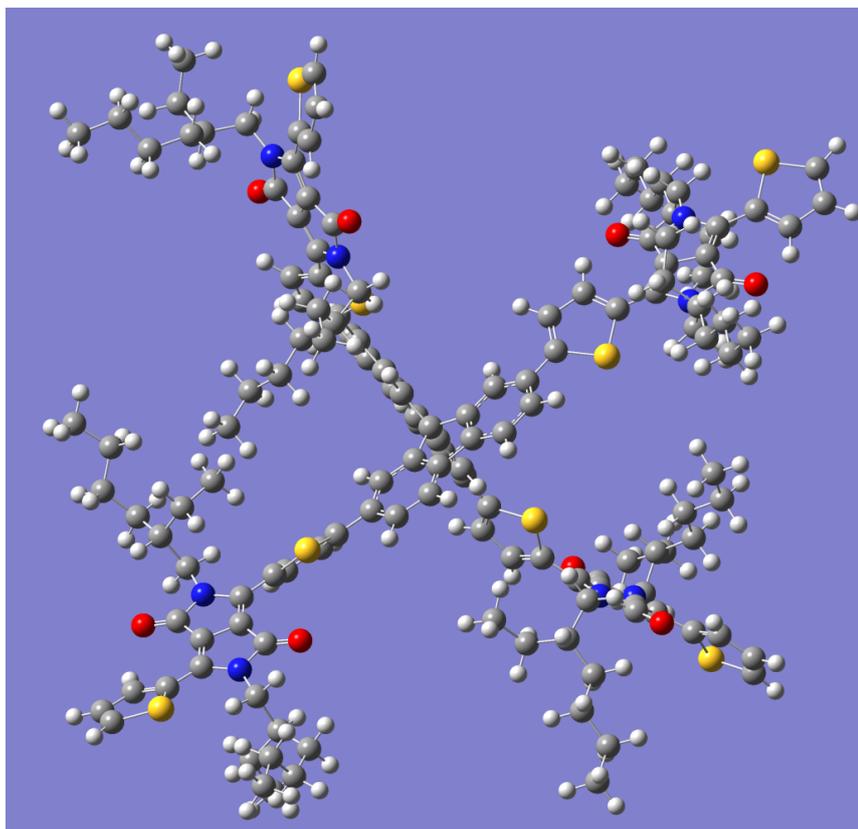


Figura 4.3. SF(DPP)<sub>4</sub> optimizada con método y base RHF/6-31G.

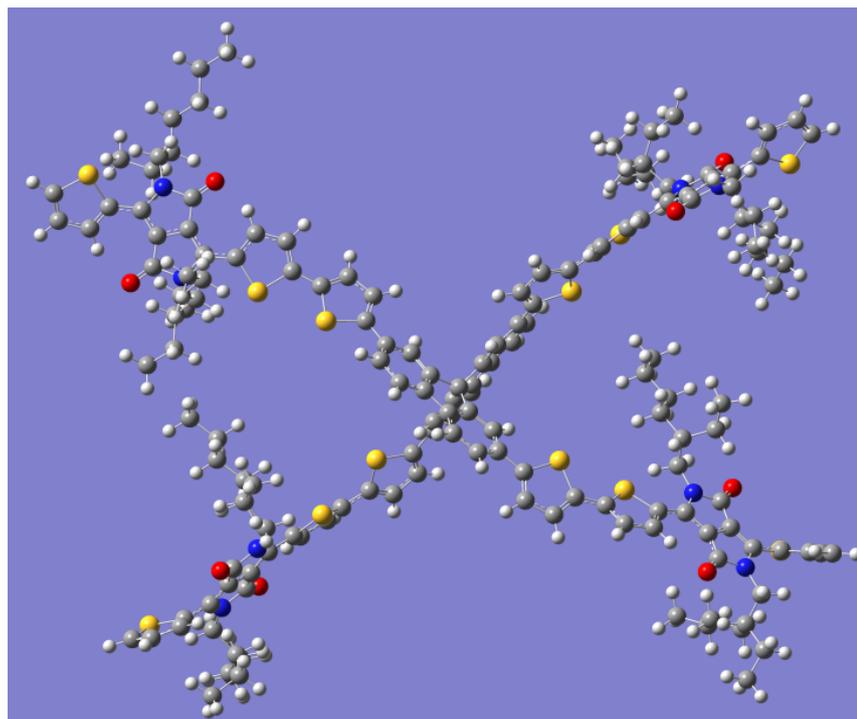


Figura 4.4. SF(TDPP)<sub>4</sub> optimizada con método y base RHF/6-31G.

## 4.2 Orbitales fronteraizos

A continuación, se exponen las moléculas  $(TPATH)_2(MTPA)_2B$ ,  $(TPATH)_4TPA_2B$ ,  $SF(DPP)_4$  y  $SF(TDPP)_4$ , de carácter  $\pi$ -conjugado, optimizadas con el método RHF/6-31G [55], [56] con sus respectivos orbitales p en fase en los niveles LUMO y HOMO en las Figuras 4.5 a la 4.8.

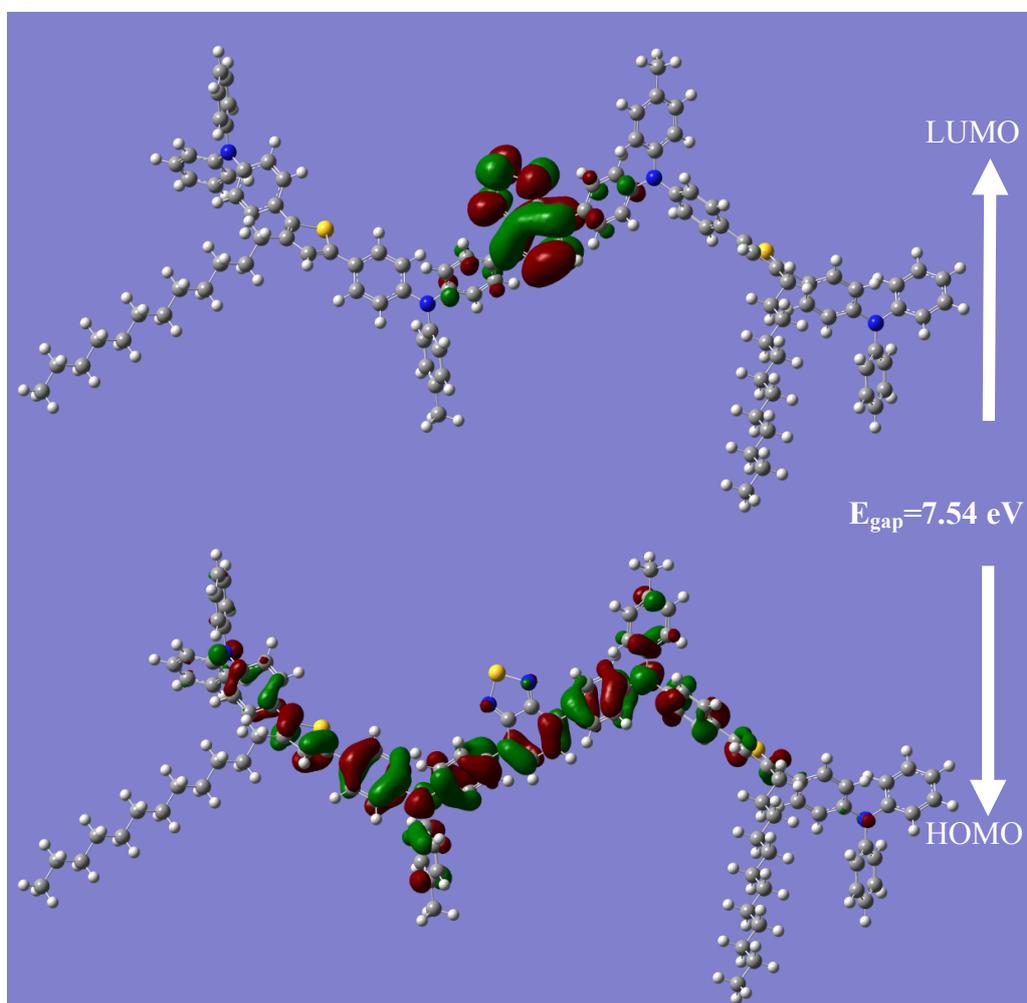


Figura 4.5. Orbitales moleculares fronteraizos de  $(TPATH)_2(MTPA)_2B$  obtenidos mediante RHF/6-31G.

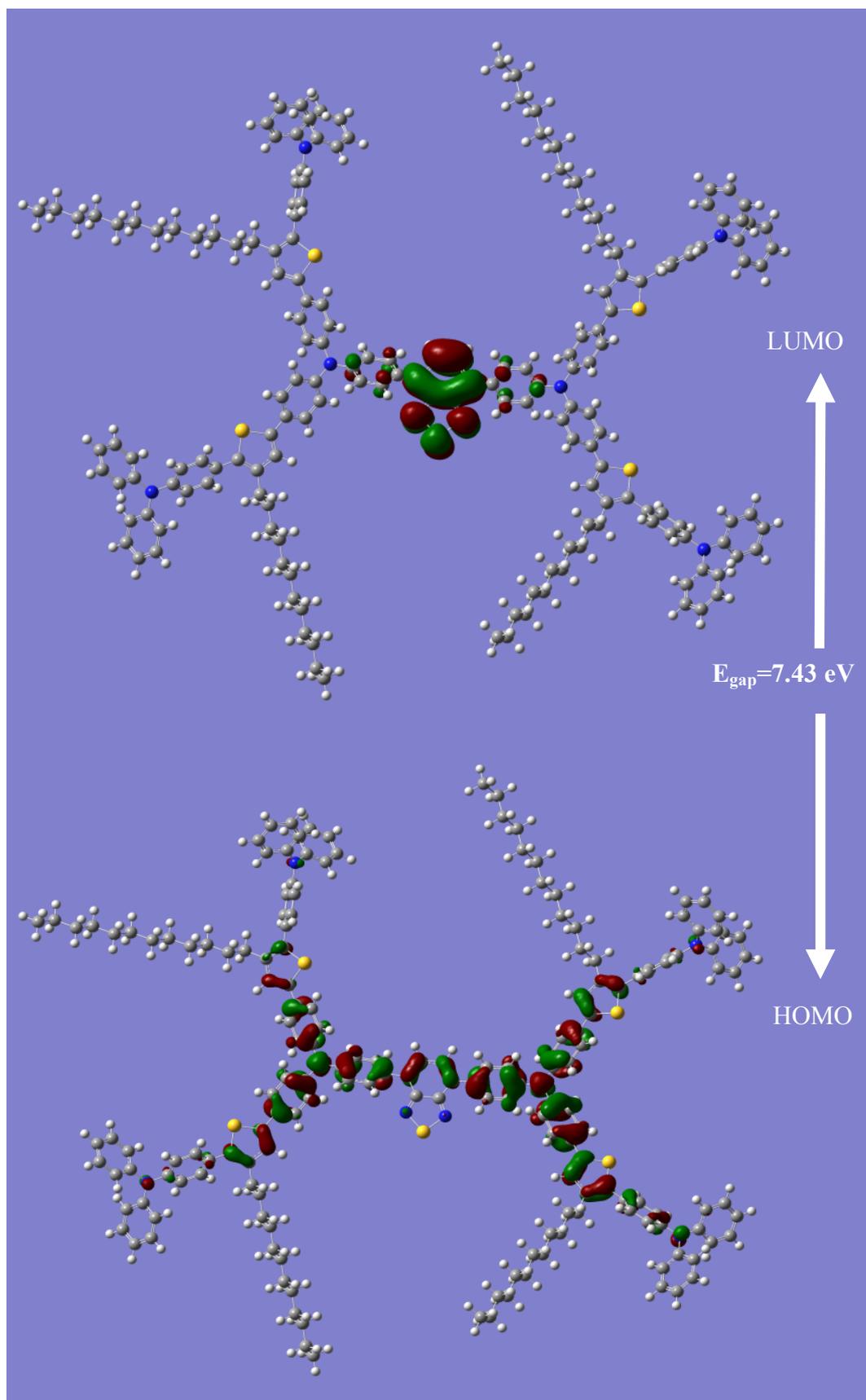


Figura 4.6. Orbitales moleculares frontera de (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B obtenidos mediante RHF/6-31G.

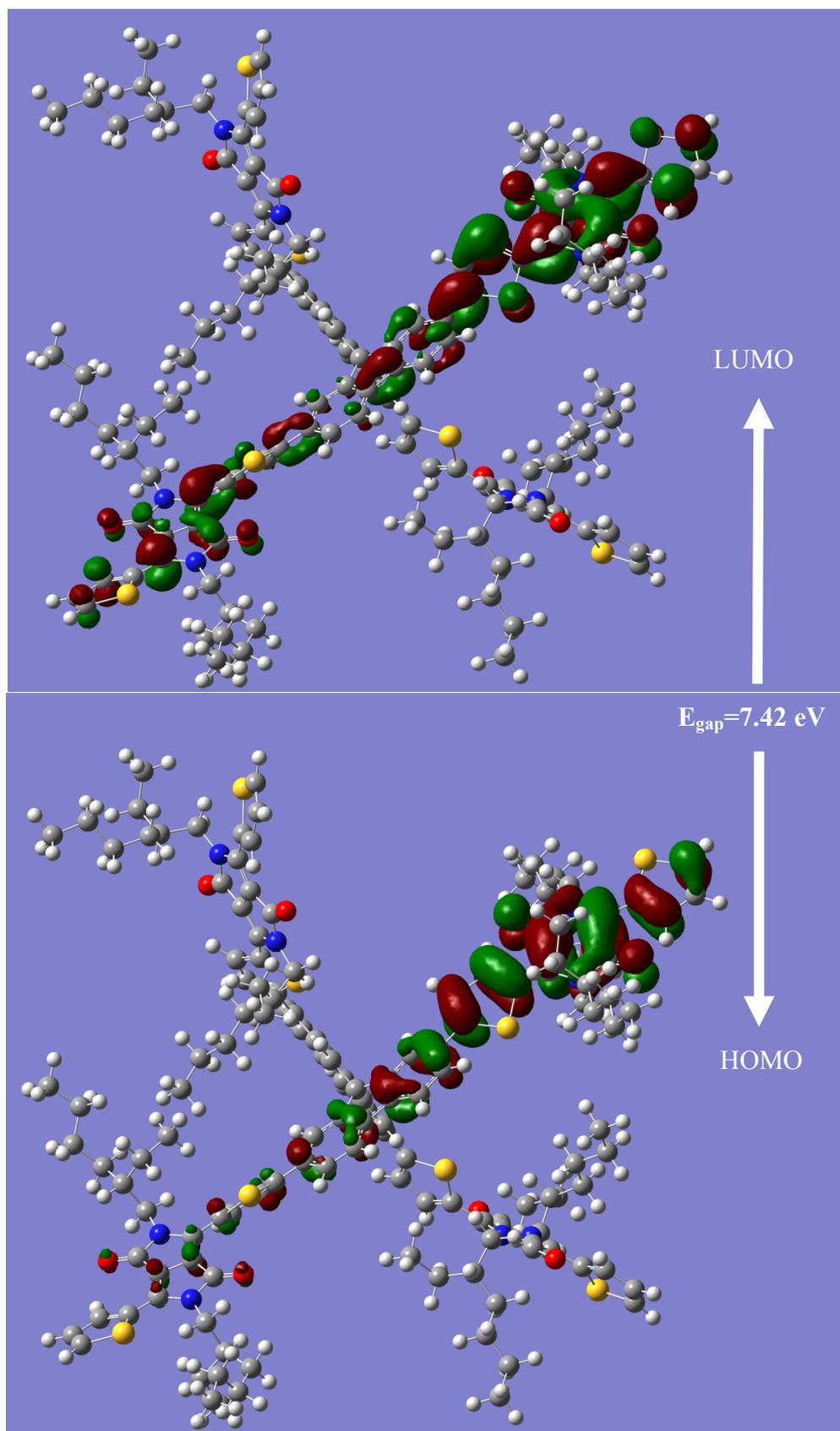


Figura 4.7. Orbitales moleculares frontera de SF(DPP)<sub>4</sub> obtenidos mediante RHF/6-31G.

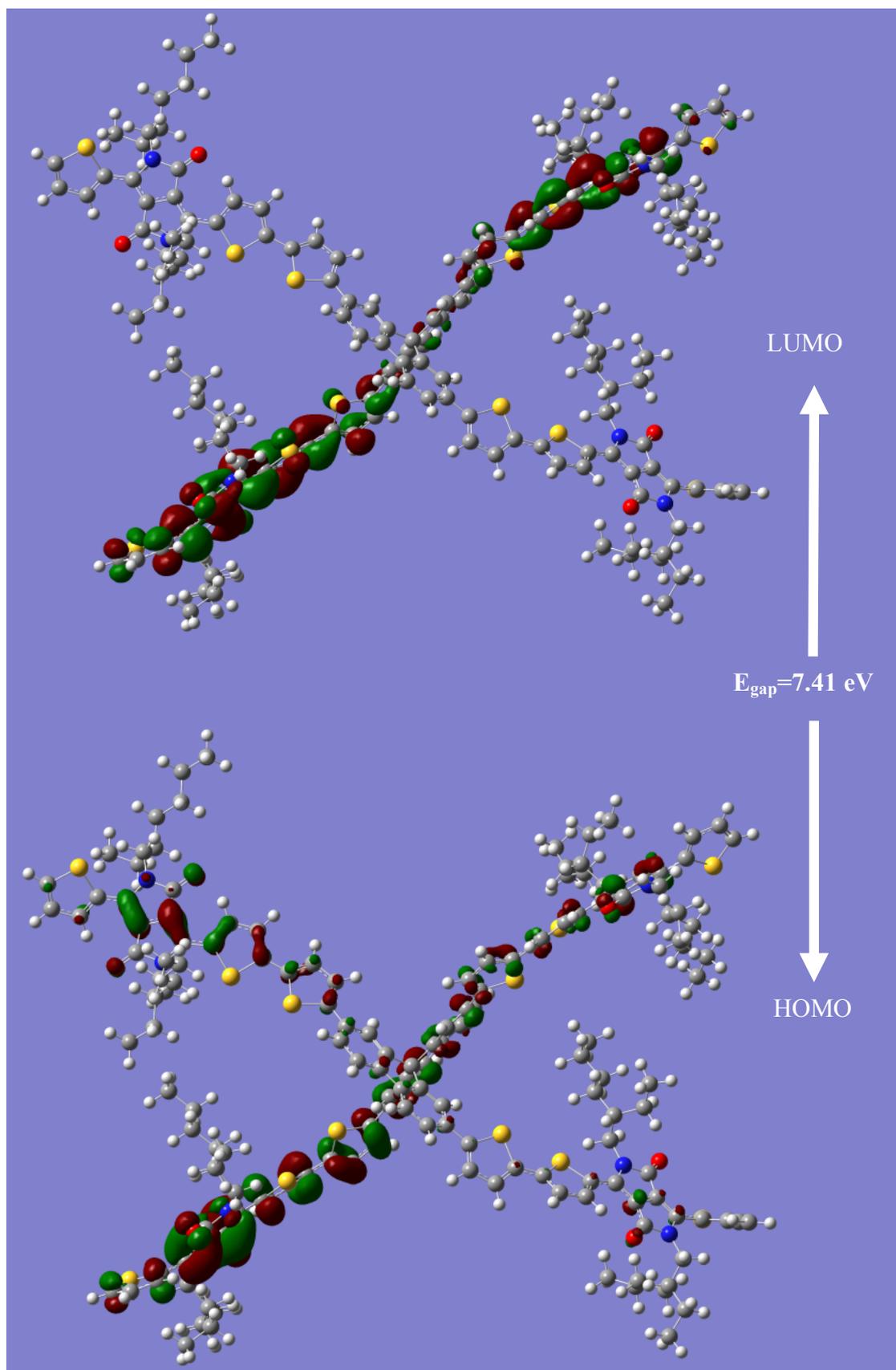


Figura 4.8. Orbitales moleculares frontierizos de SF(TDPP)<sub>4</sub> obtenidos con método y base RHF/6-31G.

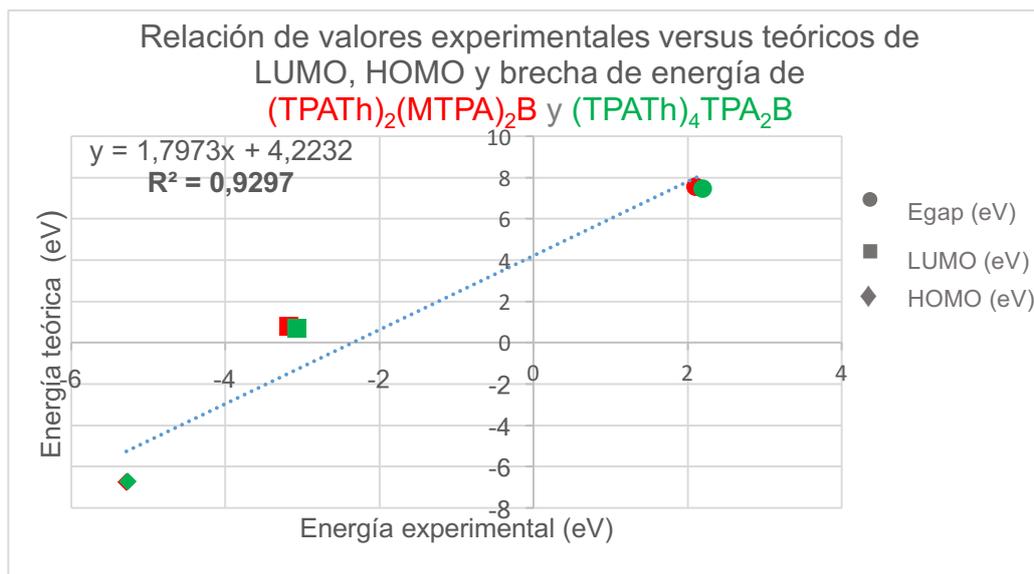
### 4.3 Valores teóricos.

En esta sección se mostrarán los resultados teóricos de los dos grupos de moléculas (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B y (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B (basadas en trifenilamina), y SF(DPP)<sub>4</sub> y SF(TDPP)<sub>4</sub> (basadas en espirobifluoreno) obtenidos con el método RHF/6-31G mediante el programa Gaussian09 [18].

En la Tabla 5 se presentan los valores teóricos y los experimentales de energías LUMO, HOMO y brecha de energía de las moléculas basadas en trifenilamina, y en la Figura 4.9 se presenta la relación de dichos valores con su respectivo coeficiente de determinación.

**Tabla 5. Comparación de valores LUMO, HOMO y brecha de energía teóricos (obtenidos con RHF/6-31G) versus los valores experimentales de las moléculas basadas en trifenilamina.**

	Molécula	Experimental	Teórico
<b>HOMO (eV)</b>	(TPATH) <sub>2</sub> (MTPA) <sub>2</sub> B	-5.28	-6.76
	(TPATH) <sub>4</sub> TPA <sub>2</sub> B	-5.26	-6.74
<b>LUMO (eV)</b>	(TPATH) <sub>2</sub> (MTPA) <sub>2</sub> B	-3.17	0.786
	(TPATH) <sub>4</sub> TPA <sub>2</sub> B	-3.06	0.689
<b>Egap (eV)</b>	(TPATH) <sub>2</sub> (MTPA) <sub>2</sub> B	2.11	7.54
	(TPATH) <sub>4</sub> TPA <sub>2</sub> B	2.20	7.43



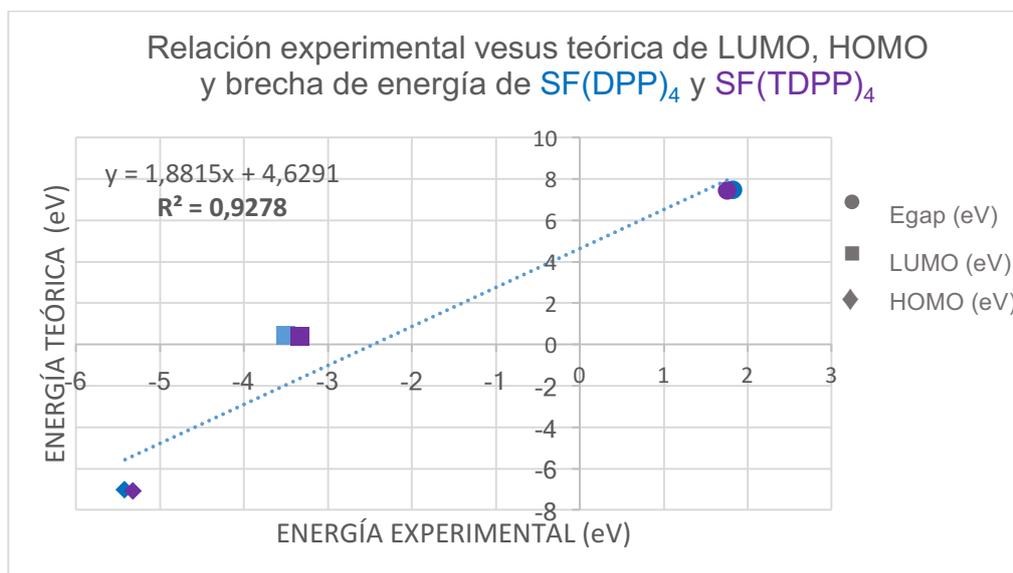
**Figura 4.9 Comparación de LUMO, HOMO y brecha de energía experimentales versus teóricos con su respectivo coeficiente de determinación de las moléculas basadas en trifenilamina**

Los valores experimentales de las Tablas 4 y 5, son los valores hallados previamente por Zhen et al. [16] y Dang et al. [17].

En la Tabla 6 se presentan los valores teóricos, calculados con el método y base antes mencionado, y los experimentales de LUMO, HOMO y brecha de energía de las moléculas basadas en espirobifluoreno, y en el Gráfico 2 se presenta la relación de dichos valores con su respectivo coeficiente de determinación.

**Tabla 6. Comparación de valores LUMO, HOMO y brecha de energía teóricos (obtenidos con RHF/6-31G) versus los valores experimentales de las moléculas basadas en espirobifluoreno.**

	Molécula	Experimental	Teórico
<b>HOMO (eV)</b>	SF(DPP) <sub>4</sub>	-5.42	-7.02
	SF(TDPP) <sub>4</sub>	-5.32	-7.08
<b>LUMO (eV)</b>	SF(DPP) <sub>4</sub>	-3.50	0.40
	SF(TDPP) <sub>4</sub>	-3.33	0.33
<b>Egap (eV)</b>	SF(DPP) <sub>4</sub>	1.83	7.43
	SF(TDPP) <sub>4</sub>	1.76	7.41



**Figura 4.10. Comparación de LUMO, HOMO y brecha de energía experimentales versus teóricos con su respectivo coeficiente de determinación de las moléculas basadas en espirobifluoreno.**

A partir de HOMO y LUMO calculados teóricamente, se puede obtener la longitud de onda asociada a la energía del fotón de luz solar,  $\lambda = (c \times h \div E)$ , capaz de vencer la brecha de energía correspondiente. La longitud de onda para cada molécula se muestra en la Figura 6 con su respectivo porcentaje de error.

**Tabla 7. Comparación de longitud de onda experimental y teórica correspondiente a la energía de banda.**

Moléculas	$\lambda$ (nm)		
	Experimental	Teórico	% Error
(TPATH) <sub>2</sub> (MTPA) <sub>2</sub> B	345.5	164.4	110.2
(TPATH) <sub>4</sub> TPA <sub>2</sub> B	348.5	166.9	108.8
SF(DPP) <sub>4</sub>	401	167.0	140.1
SF(TDPP) <sub>4</sub>	436	167.4	160.5

Otros parámetros físicos cuánticos también pueden ser obtenidos a partir de HOMO y LUMO teóricos como, por ejemplo, el potencial ionizador, afinidad electrónica, electronegatividad y entre otros, estos parámetros se muestran en la Tabla 8.

**Tabla 8. Otros parámetros químicos-cuánticos**

	<b>TPATH<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B</b>	<b>(TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B</b>	<b>SF(DPP)<sub>4</sub></b>	<b>SF(TDPP)<sub>4</sub></b>
<b>Potencial ionizador (eV)</b>	6.755	6.744	7.025	7.076
<b>Afinidad electrónica (eV)</b>	-0.786	-0.688	-0.401	-0.330
<b>Electronegatividad (eV)</b>	2.985	3.028	3.312	3.373
<b>Dureza (eV)</b>	3.771	3.716	3.713	3.703
<b>Suavidad (1/eV)</b>	0.265	0.269	0.269	0.270
<b>Potencial químico electrónico (eV)</b>	-2.985	-3.028	-3.312	-3.373
<b>Índice de electrofilicidad (eV)</b>	1.181	1.233	1.477	1.536

# **CAPÍTULO 5**

## **ANALISIS DE RESULTADOS**

## 5 Análisis de resultados

### 5.1 Optimización geométrica

La capacidad de la mecánica cuántica para calcular la energía total de un sistema de electrones y núcleos, permite obtener parámetros físico-químicos a partir de cálculos mecánico-cuánticos [58], ya que la primera fase necesaria para poder realizar estudios teóricos en una molécula es la optimización [59]. Para llevar esto a cabo se utilizó el método de Hartree-Fock restringido con el conjunto de base 6-31G [55], [56] usado por otros investigadores como Ghalla et al. [60] y Vipin et al. [61] para optimizar sistemas  $\pi$ -conjugados. En la Tabla 4 se muestra la energía total de optimización para cada molécula y sus respectivas estructuras optimizadas se muestran en las figuras 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4.

Entre las moléculas basadas en trifenilamina, (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B tetra-armada, es más estable que (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B bi-armada, debido a que la molécula tetra-armada posee una energía total más baja, correspondiente a -9269 u.a. Entre las moléculas basadas en espiribfluoreno, SF(TDPP)<sub>4</sub> es la más estable, dado que su energía total es de -12000 u.a., mientras que SF(DPP)<sub>4</sub> tiene -9800 u.a.

### 5.2 Energías de orbitales fronterizos

Respecto a la obtención teórica de los orbitales moleculares fronterizos de cada molécula, fueron realizados con el mismo nivel de cálculo utilizado para la optimización, ya que se han hecho estudios con moléculas basadas en trifeniletilamina [62], y PPD [63] con conjunto de base 6-31G. Los orbitales moleculares fronterizos resultantes se muestran en las figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8 para (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B, (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B, SF(DPP)<sub>4</sub> y SF(TDPP)<sub>4</sub> respectivamente, y sus energías correspondientes se muestran en la Tabla 5.

Los electrones el orbital molecular de menos energía desocupado (LUMO) de las moléculas (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B y (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B se encuentran sobre una parte del sistema  $\pi$ -conjugado, específicamente en todo el bloque central compuesto por el grupo electrófilo benzotiadiazol, que es conocido por aportar mayor afinidad electrónica

según S. Kutkan [64], y ligeramente en los dos grupos fenilos adyacentes, como se muestra en las figuras 4.5 y 4.6. Para el caso del orbital molecular de energía más alta (HOMO) en las moléculas mencionadas anteriormente, se encuentra sobre la mayor parte del sistema  $\pi$ -conjugado, concentrándose en anillo benceno del bloque central del benzotiadiazol, en los brazos de carácter nucleofílico de trifetilamina [65], [66] próximos al bloque central, también se hallan en los carbonos de los tiofenos y alrededor de ciertos carbonos cercanos a este, y alrededor del nitrógeno de las trifetilaminas más alejas del bloque central.

Respecto a la molécula SF(DPP)<sub>4</sub>, los electrones del orbital molecular de menor energía desocupado (LUMO), se encuentran en la sección del sistema  $\pi$ -conjugado donde existe mayor carácter electrofílico, es decir, en el ditiofenodicetopirrolpirrol [67] de dos de sus brazos (en uno de sus brazos mucho más que en el otro) y ligeramente en el espirobifluoreno. Mientras que para el caso del orbital molecular de energía más alta (HOMO), la sección de mayor carácter nucleofílico del sistema  $\pi$ -conjugado se concentra en parte del bloque central de espirobifluoreno (fluoreno) y en el ditiofenodicetopirrolpirrol de sus uno de sus brazos, y ligeramente en el ditiofenodicetopirrolpirrol del otro brazo, como se muestra en la Figura 4.7. El carácter donador y aceptor de electrones del espirobifluoreno se repite en la investigación realizada por Lukeš et al. en donde los orbitales del HOMO y del LUMO se concentran en diferentes partes dicha molécula [68].

La molécula SF(TDPP)<sub>4</sub> posee un mayor carácter electrofílico en el ditiofenodicetopirrolpirrol y en el tiofeno en dos de sus brazos, al igual que la molécula anterior, y en menor intensidad en parte del bloque central de espirobifluoreno (fluoreno). Respecto al orbital molecular de energía más alta (HOMO), es decir, la sección de mayor carácter nucleofílico de este sistema  $\pi$ -conjugado de la molécula se concentra en parte del bloque central de espirobifluoreno (específicamente en el fluoreno), en el ditiofenodicetopirrolpirrol en dos de sus brazos, pero en menor intensidad en el tiofeno y ditiofenodicetopirrolpirrol de sus otros dos brazos, como se muestra en la Figura 4.8. Estos resultados

concuerta con la investigación realizada por Sambathkumar en donde los orbitales p se concentran en el dicetopirrolopirrol y en el anillo benceno [69].

Cabe recalcar que, para las dos moléculas previamente mencionadas, cada espirobifluoreno tiene diferentes características, de donador y aceptor, según Heredia et al. y Nakagawa et al. [70], [71]

El análisis previo concuerda con las investigaciones hechas por So et al. en donde han reportado recientemente que los compuestos derivados de tiofenodicetopirrolopirrol y trifenilamina, desempeñan un papel importante como donante de electrones y mediador de transporte de huecos [72].

Una vez obtenidas las energías LUMO y HOMO de cada molécula es posible obtener la brecha de energía LUMO-HOMO (energía de banda o bandgap) [41], esto ayuda a aclarar el intercambio de carga dentro de la molécula y reflejar la actividad química [12]. Las brechas de energía junto a sus correspondientes longitudes de onda de cada pequeña molécula orgánica analizada se presentan en la Tabla 5.

El intervalo de energía LUMO-HOMO más bajo entre las moléculas basadas en trifenilamina, lo posee (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B y es igual a 7.43 eV, y entre las moléculas basadas en espirobifluoreno y dicetopirrolopirrol, SF(TDPP)<sub>4</sub> es la que posee menor valor de bandgap, con 7.41 eV, por lo tanto, teóricamente, esta molécula es la mejor opción para ser usada en una capa activa, ya que muestra menos separación de energía [73].

La longitud de onda asociada con la energía de luz incidente que debe absorber estas moléculas, con el fin de superar la brecha de energía teórica y de esa forma excitarse [41], es muy diferente a la longitud de onda experimental, ya que la longitud de onda teórica calculada por RHF/6-31G, solo posee valores de radiaciones ultravioleta, mientras que las experimentales, solo poseen radiaciones de espectro visible [16], [17].

De las moléculas basadas en trifenilamina, (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B es la que tiene mayor porcentaje de error, siendo 110%, mientras que para la molécula (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B tiene una ligera diferencia de la molécula anterior, con un error del 109%. Respecto al otro grupo de moléculas,

SF(TDPP)<sub>4</sub> posee mayor porcentaje de error, siendo más del 160%, mientras que para la molécula SF(DPP)<sub>4</sub> tiene un 140% de error.

Ésta dramática diferencia entre el valor teórico longitud de onda versus el experimental puede darse por varios motivos, entre ellos puede estar el error de medición por parte de [16] y Dang et al. [17], ya que en sus trabajos de investigación no publican repetibilidad. Otra razón es que para los cálculos teóricos solo se usa una molécula pura para obtener los resultados, mientras que los valores experimentales usaron varios gramos de las moléculas sintetizadas junto a disolventes y otros materiales. Y por último, el método y conjunto de base usado para la optimización molecular no fue el más adecuado para este cálculo, ya que en otras investigaciones teóricas similares usan el método de la teoría funcional de la densidad [32], [74]–[76] para obtener propiedades fisicoquímicas.

### **5.3 Análisis de regresión lineal**

El análisis de regresión entre los valores experimentales y teóricos del HOMO, el LUMO, la brecha de energía de los dos grupos de moléculas se los analiza a continuación.

El coeficiente de determinación de valores experimentales y teóricos del HOMO, el LUMO, la brecha de energía del grupo de las moléculas basadas en trifenilamina dio un valor de 0.9297, el cual indica que existe una asociación lineal fuerte entre las dos variables [77], como se muestra en el Gráfico 1.

Para las moléculas basadas en espirobifluoreno, el coeficiente de determinación de valores experimentales y teóricos del HOMO, el LUMO, la brecha de energía, dio un valor de 0.9278, el cual indica que existe una relación lineal fuerte entre las dos variables, como se muestra en el Gráfico 2.

### **5.4 Otros parámetros químicos-cuánticos**

Las propiedades químicas-cuánticas de las moléculas nos ayudan a saber el uso que se le puede dar a las moléculas estudiadas. Los enlaces químicos, el movimiento de las moléculas, las vibraciones y rotaciones son una fuente de energía [78]. A partir de los valores del

HOMO y el LUMO calculados por medio de RHF / 6-31G se puede obtener otros parámetros químicos-cuánticos tales como electronegatividad, dureza, suavidad, potencial químico, potencial ionizador, afinidad electrónica e índice de electrofilicidad se muestran en la Tabla 8.

Este análisis químico-cuántico reveló que entre (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B y (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B, (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B tiene mayor carácter donador, a pesar que ambas moléculas tienen potenciales de ionización (PI) muy parecidos, ya que el PI es de 6.755 eV (el valor positivo de la energía del HOMO), lo cual concuerda con la investigación de Ramkumar et al., en donde las cuatro moléculas basadas en trifenilamina estudiadas tienen potenciales de ionización alrededor de 6.3 eV [79], y que además, (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B sería la mejor opción para ser parte de mezcla donador-aceptor en una capa activa, ya que su brecha de energía LUMO-HOMO es menor que la de la molécula (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B.

Cabe mencionar que (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B sería un pésimo aceptor de electrones porque su afinidad electrónica es negativa [32], La molécula más electronegativa y de mayor suavidad en este grupo es la molécula tetra-armada.

Respecto al otro grupo de moléculas, SF(DPP)<sub>4</sub> y SF(TDPP)<sub>4</sub>, la última molécula posee mayor carácter donador, ya que posee un valor de ionización igual a 7.08 eV, y que además, sería la mejor opción para ser parte de una capa activa, ya que su brecha de energía LUMO-HOMO, igual a 7.41 eV es menor que la de la molécula SF(DPP)<sub>4</sub>, ya que está por debajo con apenas 7.43 eV. Estos valores no son tan parecidos a los calculados por Vala et al. los cuales obtuvieron valores de potencial de ionización entre 5 y 6 eV en moléculas solamente basadas en dicetopirropirroles, sin espiribifluoreno.

Cabe recalcar que SF(DPP)<sub>4</sub> y SF(TDPP)<sub>4</sub> serían pésimos aceptores de electrones porque su afinidad electrónica es negativa [32] (Hellal et al., 2017), La molécula más electronegativa y de mayor suavidad en este grupo es la molécula SF(TDPP)<sub>4</sub>.

# **CAPÍTULO 6**

## **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## 6 Conclusiones

Por medio del método Hartree-Fock y con el conjunto de base 6-31G se determinó con éxito las propiedades físico-químicas teóricas de pequeñas moléculas orgánicas, específicamente las energías HOMO y LUMO; y con ellas se pudo calcular las bandas de energía de (TPATH)<sub>2</sub>(MTPA)<sub>2</sub>B, (TPATH)<sub>4</sub>TPA<sub>2</sub>B, SF(DPP)<sub>4</sub> y SF(TDPP)<sub>4</sub>.

Mediante la comparación de los valores teóricos calculados de LUMO, HOMO y brecha de energía y los experimentales hallados previamente por Zhen et al. [16] y Dang et al. [17] se determinó el coeficiente de determinación; para las moléculas basadas en trifenilamina y para las basadas en espirobifluoreno R<sup>2</sup> es 0.9297 y 0.9278, respectivamente, por lo tanto la relación lineal entre los valores teóricos y experimentales es fuerte.

## 7 Recomendaciones

- Para un próximo trabajo relacionado a cálculos computacionales, se recomienda usar métodos más precisos como, por ejemplo, la teoría funcional de la densidad, ya que en otras investigaciones similares a este trabajo también usan este método para obtener propiedades físicoquímicas.
- Si se tienen los recursos necesarios, se recomienda comenzar los cálculos desde bases menos complejas a más complejas, porque si se inicia con una compleja, es posible que nunca converja el cálculo de optimización.
- Se recomienda que la ESPOL u otra organización financie un súper-computador y el paquete Gaussian, para poder calcular propiedades físico-químicas de moléculas con una alta precisión, sin la necesidad de sintetizarlas.

## REFERENCIAS

- [1] R. Ohl, "Light-sensitive electric device," 1946.
- [2] C. W. Tang and A. C. Albrecht, "Transient photovoltaic effects in metal chlorophyll-a metal sandwich cells," *J. Chem. Phys.*, vol. 63, no. 2, pp. 953–961, Jul. 1975.
- [3] S. Mathew *et al.*, "Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers," *Nat. Chem.*, vol. 6, no. 3, pp. 242–247, Feb. 2014.
- [4] M. Bouachrine *et al.*, "Molecular design of new  $\pi$ -conjugated materials based on thiadiazolothienopyrazine for organic solar cells," *Environ. Sci*, vol. 1, no. 2, pp. 78–83, 2010.
- [5] N. Li *et al.*, "Environmentally Printing Efficient Organic Tandem Solar Cells with High Fill Factors: A Guideline Towards 20% Power Conversion Efficiency," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 11, p. 1400084, Aug. 2014.
- [6] R. Ganesamoorthy, G. Sathiyam, and P. Sakthivel, "Review: Fullerene based acceptors for efficient bulk heterojunction organic solar cell applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 161, pp. 102–148, 2017.
- [7] A. Shafiee, M. M. Salleh, and M. Yahaya, "Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-phenyl C61-butyric acid 3-ethylthiophene ester and poly (3-octyl-thiophene-2, 5-diyl) through voltametry characterization," *Sains Malaysiana*, vol. 40, no. 2, pp. 173–176, 2011.
- [8] B. Xerri, F. Labat, K. Guo, S. Yang, and C. Adamo, "Investigating the role of the  $\pi$ -bridge characteristics in donor– $\pi$ -spacer–acceptor type dyes for solar cell application: a theoretical study," *Theor. Chem. Acc.*, vol. 135, no. 2, p. 40, Feb. 2016.
- [9] R. Malhotra, *Fossil Energy: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. Springer New York, 2013.
- [10] P. Rufes Martínez, *Energía solar térmica: técnicas para su aprovechamiento*. Marcombo, 2009.
- [11] G. Yuri and M. Meléndez, *Fenómenos de contacto y sus aplicaciones en celdas solares*, Primera. Mexico D.F.: Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito de Republica de Chile, 2012.
- [12] S.-S. Sun, J. Brooks, T. Nguyen, A. Harding, D. Wang, and T. David, "Novel

- Organic and Polymeric Materials for Solar Energy Conversions,” *Energy Procedia*, vol. 57, pp. 79–88, 2014.
- [13] M. R. Wiesner and J.-Y. Bottero, *Environmental nanotechnology: applications and impacts of nanomaterials*. McGraw-Hill, 2007.
- [14] W. Chen *et al.*, “High-Performance Small Molecule/Polymer Ternary Organic Solar Cells Based on a Layer-By-Layer Process,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 41, pp. 23190–23196, Oct. 2015.
- [15] V. S. Gevaerts, L. J. A. Koster, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, “Discriminating between bilayer and bulk heterojunction polymer:fullerene solar cells using the external quantum efficiency.,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 9, pp. 3252–5, Sep. 2011.
- [16] H. Zhen, Z. Peng, L. Hou, T. Jia, Q. Li, and Q. Hou, “Comparative study on triphenylamine-based bi-armed and four-armed small molecule donors for solution processed organic solar cells,” *Dye. Pigment.*, vol. 113, pp. 451–457, 2015.
- [17] D. Dang *et al.*, “Spirobifluorene-cored small molecules containing four diketopyrrolopyrrole arms for solution-processed organic solar cells,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 17, pp. 8018–8026, 2016.
- [18] E. Frisch *et al.*, “Gaussian 09,” *Gaussian Pittsburgh, PA*. Gaussian Inc, Wallingford CT, 2009.
- [19] C. J. Cramer, *Essentials of computational chemistry: theories and models*, Second. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- [20] I. N. Levine, *Química cuántica*. Prentice Hall, 2001.
- [21] J. M. Goodman, *Chemical applications of molecular modelling*. Royal Society of Chemistry, 1998.
- [22] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Ann. Phys.*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, Jan. 1927.
- [23] J. Kohanoff, N. I. Gidopoulos, and S. Wilson, “Density Functional Theory: Basics, New Trends and Applications,” in *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, vol. 2, no. 26, Stephen Wilson, Ed. Chichester, 2003, pp. 532–568.
- [24] P. W. (Peter W. Atkins and R. Friedman, *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press, 2005.
- [25] R. G. Parr and Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and*

- Molecules*. Oxford University Press, 2015.
- [26] J. Andrés and J. Bertrán, *Química teórica y computacional*. Castello: Universitat Jaume I, 2000.
- [27] L. G. Wade, *Química orgánica*. Pearson, 2012.
- [28] M. C. Izquierdo Sañudo, *Evolución histórica de los principios de la química*. 2013.
- [29] S. Ege, J. Farrás, J. García, and F. Urpí, *Química orgánica: estructura y reactividad*. Reverté, 1997.
- [30] K. Fukui, "The role of frontier orbitals in chemical reactions," 1981.
- [31] I. Fleming, *Molecular orbitals and organic chemical reactions*. Wiley, 2010.
- [32] A. Hellal, S. Chafaa, N. Chafai, and L. Touafri, "Synthesis, antibacterial screening and DFT studies of series of alfa-amino-phosphonates derivatives from aminophenols," *J. Mol. Struct.*, vol. 1134, pp. 217–225, 2017.
- [33] I. Bruder, "Organic solar cells: Correlation between molecular structure, morphology and device performance," Universität Stuttgart, 2010.
- [34] P. Ballesteros García, *Química orgánica avanzada*. Madrid: UNED, 2013.
- [35] W. A. Braunecker *et al.*, "Ethyne-linked Donor–Acceptor Alternating Copolymers," *Macromolecules*, vol. 46, no. 9, pp. 3367–3375, May 2013.
- [36] B. Wu, N. Mathews, and T.-C. Sum, *Plasmonic Organic Solar Cells*. Singapore: Springer Singapore, 2017.
- [37] J. L. Moncada and G. S. Morán, "Caracterización de la reactividad intrínseca de los halobencenos en el modelo conceptual de la teoría de funcionales de la densidad (TFD)," *Quim. Nova*, vol. 31, no. 5, pp. 1255–1258, 2008.
- [38] G. Enríquez Harper, *Tecnologías de generación de energía eléctrica*. Limusa, 2009.
- [39] J. M. Méndez Muñoz and R. Cuervo García, *Energía solar fotovoltaica*. Fundación Confemetal, 2007.
- [40] M. Moro Vallina, *Instalaciones solares fotovoltaicas*. Paraninfo, 2010.
- [41] M. Bourass *et al.*, "DFT theoretical investigations of  $\pi$ -conjugated molecules based on thienopyrazine and different acceptor moieties for organic photovoltaic cells," 2016.
- [42] F. Vignola, J. Michalsky, and T. L. Stoffel, *Solar and infrared radiation measurements*. CRC Press, 2012.
- [43] A. R. Jha, *Solar cell technology and applications*. CRC Press, 2010.

- [44] H. Weyl, *The theory of groups and quantum mechanics*. Dover, 1950.
- [45] W. A. Chamorro and S. Urrego Riveros, "Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro," *Elementos*, vol. 2, pp. 139–148, 2012.
- [46] M. Tang *et al.*, "Broad-band plasmonic Cu-Au bimetallic nanoparticles for organic bulk heterojunction solar cells," *Org. Electron.*, vol. 38, pp. 213–221, 2016.
- [47] E. M. Nowak, J. Sanetra, M. Grucela, and E. Schab-Balcerzak, "Azomethine naphthalene diimides as component of active layers in bulk heterojunction solar cells," *Mater. Lett.*, vol. 157, pp. 93–98, 2015.
- [48] P. Ma *et al.*, "Small molecules based on tetrazine unit for efficient performance solution-processed organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 155, pp. 30–37, 2016.
- [49] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, "Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene," *Science (80-. )*, vol. 258, no. 5087, pp. 1474–1476, Nov. 1992.
- [50] M. Khosrow-Pour, *Contemporary advancements in information technology development in dynamic environments*. IGI Global, 2014.
- [51] Z. (Daniel Z. Wang, U. Wille, and E. Juaristi, *Encyclopedia of physical organic chemistry*. Wiley, 2017.
- [52] H. P. Hratchian, T. A. Keith, and J. Millam, *GaussView 5 Reference*. Gaussian, Inc., 2009.
- [53] J. S. Binkley, J. A. Pople, and W. J. Hehre, "Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, no. 3, pp. 939–947, Jan. 1980.
- [54] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, and W. J. Hehre, "Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row elements," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no. 10, pp. 2797–2803, May 1982.
- [55] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 54, no. 2, pp. 724–728, Jan. 1971.
- [56] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for

- Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules,” *J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 5, pp. 2257–2261, Mar. 1972.
- [57] J. M. S. Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, “GaussView.” Gaussian Inc, 2008.
- [58] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, no. 4, pp. 1045–1097, Oct. 1992.
- [59] R. T. Yang, *Adsorbents : fundamentals and applications*. Wiley-Interscience, 2003.
- [60] H. Ghalla, N. Issaoui, M. Govindarajan, H. T. Flakus, M. H. Jamroz, and B. Oujia, “Spectroscopic and molecular structure investigation of 2-furanacrylic acid monomer and dimer using HF and DFT methods,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1059, pp. 132–143, 2014.
- [61] K. G. Vipin Das, C. Yohannan Panicker, B. Narayana, P. S. Nayak, B. K. Sarojini, and A. A. Al-Saadi, “FT-IR, molecular structure, first order hyperpolarizability, NBO analysis, HOMO and LUMO and MEP analysis of 1-(10H-phenothiazin-2-yl)ethanone by HF and density functional methods,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 135, pp. 162–171, 2015.
- [62] V. A. Naumov, S. Samdal, A. V Naumov, S. Gundersen, and H. V Volden, “Molecular Structure of Triphenylamine in the Gas Phase,” *Russ. J. Gen. Chem. Transl. from Zhurnal Obs. Khimii*, vol. 75, no. 12, pp. 2046–2051, 2005.
- [63] F. Nourmohammadian, I. Yavari, A. Mirhabibi, and S. Moradi, “An ab initio molecular orbital study of structural isomers of diketopyrrolopyrrole,” *Dye. Pigment.*, vol. 67, no. 1, pp. 15–20, Oct. 2005.
- [64] S. Kutkan, S. Goker, S. O. Hacioglu, and L. Toppare, “Syntheses, electrochemical and spectroelectrochemical characterization of benzothiadiazole and benzoselenadiazole based random copolymers,” *J. Macromol. Sci. Part A*, vol. 53, no. 8, pp. 475–483, Aug. 2016.
- [65] J. Heo *et al.*, “Synthesis and characterization of triphenylamine-based organic dyes for dye-sensitized solar cells,” *Synth. Met.*, vol. 160, no. 19, pp. 2143–2150, 2010.

- [66] L. D. Quin, *A guide to organophosphorus chemistry*. Wiley, 2000.
- [67] T. L. Nelson *et al.*, “Transistor Paint: High Mobilities in Small Bandgap Polymer Semiconductor Based on the Strong Acceptor, Diketopyrrolopyrrole and Strong Donor, Dithienopyrrole,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 41, pp. 4617–4621, Nov. 2010.
- [68] V. Lukeš, R. Šolc, F. Milota, J. Sperling, and H. F. Kauffmann, “Theoretical investigation of the structure and the electron-vibrational dynamics of 9,9'-spirobifluorene,” *Chem. Phys.*, vol. 349, no. 1–3, pp. 226–233, Jun. 2008.
- [69] B. Sambathkumar *et al.*, “Structure–properties relationship in diketopyrrolopyrrole based small molecules using functional terminal side chains via direct arylation: a joint experimental and theoretical study,” *New J. Chem.*, vol. 40, no. 4, pp. 3803–3811, 2016.
- [70] T. Nakagawa *et al.*, “Electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence generated by a spirobifluorene donor–acceptor structure,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 77, p. 9580, Aug. 2012.
- [71] D. Heredia *et al.*, “Spirobifluorene-Bridged Donor/Acceptor Dye for Organic Dye-Sensitized Solar Cells,” *Org. Lett.*, vol. 12, no. 1, pp. 12–15, Jan. 2010.
- [72] S. So *et al.*, “Novel symmetric squaraine chromophore containing triphenylamine for solution processed small molecule bulk heterojunction solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 12, pp. 3433–3441, 2011.
- [73] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, “Organic solar cells: An overview,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 7, pp. 1924–1945, Jul. 2004.
- [74] M. Bourass *et al.*, “DFT/TD-DFT characterization of conjugational electronic structures and spectral properties of materials based on thieno[3,2-b][1]benzothiophene for organic photovoltaic and solar cell applications,” *J. Saudi Chem. Soc.*, 2017.
- [75] S. Bilal, S. Bibi, S. M. Ahmad, and A.-H. A. Shah, “Counterpoise-corrected energies, NBO, HOMO–LUMO and interaction energies of poly(o-aminophenol) for ammonia sensing by DFT methods,” *Synth. Met.*, vol. 209, pp. 143–149, 2015.
- [76] M. P. Balanay and D. H. Kim, “Molecular engineering of donor–acceptor copolymers for bulk heterojunction solar cells,” *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1055, pp. 15–24, 2015.

- [77] R. E. Walpole, *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*. Pearson Educación, 2007.
- [78] M. A. M. El-Mansy, M. M. El-Nahass, N. M. Khusayfan, and E. M. El-Menyawy, "DFT approach for FT-IR spectra and HOMO–LUMO energy gap for N-(p-dimethylaminobenzylidene)-p-nitroaniline (DBN)," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 111, pp. 217–222, 2013.
- [79] S. Ramkumar and P. Manidurai, "Tuning the physical properties of organic sensitizers by replacing triphenylamine with new donors for dye sensitized solar cells - a theoretical approach," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 173, pp. 425–431, 2017.
- [80] F. T. Willmore, E. Jankowski, and C. Colina, *Introduction to scientific and technical computing*. 2017.
- [81] L. Sarabia, "Fabricación de celdas solares orgánicas de pequeña molécula y su caracterización mediante mediciones de intensidad de luz variable," 2012.
- [82] L. Prat Viñas and J. Calderer Cardona, *Dispositivos electrónicos y fotónicos: fundamentos*. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, 2006.

## GLOSARIOS DE TÉRMINOS

Absortividad	Es la cantidad de luz absorbida en un determinado espesor de material.
Afinidad electrónica	Alta capacidad de adquirir electrones.
Ancho de banda prohibida	También llamada ancho de brecha de banda energética (band gap), es la energía aprovechada del fotón. El valor óptimo de $E_g$ está alrededor de 1,5ev.
Anisotropía	La anisotropía es una cualidad de un cuerpo o medio que ofrece distintas propiedades cuando se examina o ensaya en direcciones diferentes.
Arquitectura multi-unión	Las células solares multi-unión o tándem es una estructura de SC preparadas por dos o más subceldas solares conectadas en serie o en paralelo
Bandgap óptico	Es la transición o excitación de menor energía desde el estado fundamental hasta el primer estado excitado permitido. Controla la señal electroluminiscente en los diodos emisores de luz y la eficiencia de la absorción de luz en celdas solares.
Brecha de banda energética	La diferencia de energía entre el LUMO y HOMO. También llamada bandgap o banda prohibida
Capa activa	La capa activa está compuesta por pequeñas moléculas orgánicas donde se genera corriente fotoeléctrica gracias a la interacción con la luz solar
Conjunto de bases	Es un set de funciones de onda que describe la forma de orbitales atómicos.
Dureza química	Se refiere a la resistencia a la transferencia de carga del sistema
El efecto fotovoltaico	Es el proceso en el cual se transforma la energía solar en energía eléctrica; este efecto ocurre en una celda fotovoltaica o también llamada celda solar.
Electronegatividad	Representa la aptitud del átomo para atraer

	electrones.
Electrones de valencia	Son los electrones que se encuentran en la capa de mayor nivel de energía del átomo y los responsables de la interacción entre átomos de distintas especies o entre los átomos de una misma.
Enlace $\pi$	Es un enlace covalente formado por la hibridación de dos orbitales atómicos p, aunque los orbitales atómico d también pueden participar en este tipo de enlace.
Enlace $\sigma$	Es el enlace covalente más fuerte, que se forma por la hibridación de orbitales atómicos, se puede formar a partir de dos orbitales s, un orbital s y uno p, o dos orbitales p.
Excitón	Es una cuasipartícula formada por un par electrón-hueco ligados a través de la interacción coulombiana. Esta partícula se forma cuando un fotón interactúa con un semiconductor.
Fermi	Término utilizado para describir la parte superior del conjunto de niveles de energía de electrones a la temperatura de cero absoluto
HOMO	Es el orbital molecular ocupado más alto en semiconductores orgánicos y posee la capacidad de donar un electrón, además su energía corresponde al potencial de ionización.
Hueco	El hueco es una cuasipartícula que consiste en la ausencia de un electrón en un dado estado; su uso es común en el contexto de estados vacíos en la banda de valencia de un semiconductor. Tiene carga opuesta a la del electrón.
Índice de electrofilicidad	Es la energía de estabilización del sistema cuando es saturado por electrones que provienen de los alrededores
LUMO	Es el orbital anti-enlazante molecular no ocupado

	más bajo y posee la capacidad de aceptar los electrones, además su energía corresponde a la afinidad electrónica.
Material aceptor	Es un material orgánico semiconductor que está compuesto por moléculas conjugadas tipo p y tienen como función aceptar de electrones, ya que está conformada por huecos. Semiconductor tipo p (carga positiva).
Material donador	Es un material orgánico semiconductor que está compuesto por moléculas conjugadas tipo n y tienen como función donar de electrones. Semiconductor tipo n (carga negativa).
Materiales $\pi$ -conjugados	Son materiales orgánicos cuyas propiedades son similares a las de los metales y/o semiconductores, donde los átomos están unidos mediante enlace covalente con enlaces simples y múltiples alternados.
Orbital anti-enlazante	En un orbital anti-enlazante los núcleos son atraídos hacia una acumulación de densidad electrónica fuera de la región intranuclear. Los electrones que se encuentran en esta clase de orbital tienden a forzar que los átomos que constituyen el enlace se separen. Tienen mayor energía que un orbital enlazante.
Orbital enlazante	En un orbital enlazante los núcleos son atraídos hacia la acumulación de densidad electrónica en la región intranuclear. Los electrones que se encuentran en esta clase de orbital tienen a mantener que los átomos que constituyen el enlace se mantengan unidos.
Orbital molecular	Un orbital atómico es la región del espacio donde se mueven los electrones, los cuales no tienen una trayectoria definida, ya que es imposible conocer la posición de un electrón de un orbital en un momento

determinado.

Potencial (energía) de ionización

Capacidad de retener fuertemente a los electrones

Potencial químico electrónico

Es una propiedad global que caracteriza la tendencia de los electrones a escapar desde un sistema en equilibrio.

## APÉNDICES O ANEXOS

### Anexo A

#### A-A Pasos para ejecución de cálculos

##### Pasos para optimizar una molécula

- 1) Dibujar la molécula en GaussView 
- 2) Hacer clic en "Calculate"
- 3) Clic en "Gaussian Calculation Setup"
- 4) Escoger la clase de trabajo: Optimización
- 5) Escoger los parámetros para el método: Ground State, HF, Restricted, B3LYP
- 6) Escoger el conjunto de base: 6-31G
- 7) Escoger carga cero y Singlet spin.

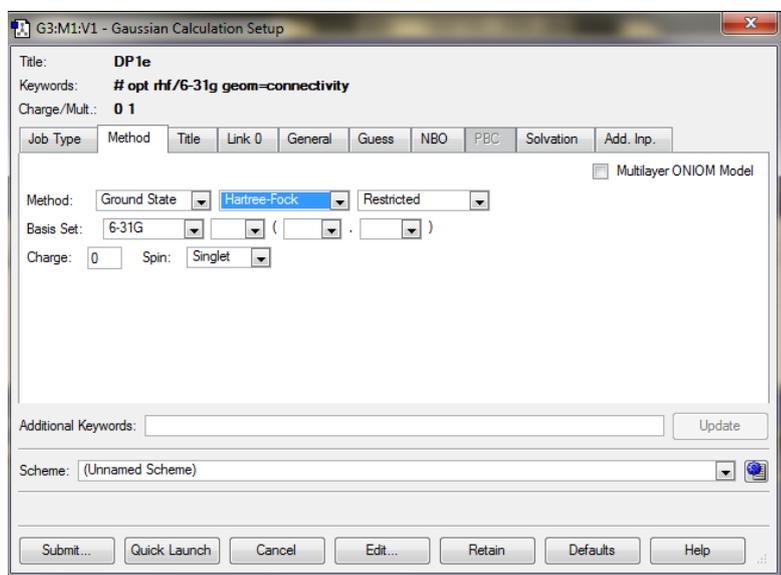


Figura 0.1. Ventana de "Gaussian Calculation Setup" de GaussView.

Fuente: Autora

- 8) Hacer clic en Edit
- 9) Aparecerá una ventana para guardar el archivo. Guardarlo como nombre-archivo.com porque se ejecutará el archivo en el sistema operativo Linux.
- 10) Hacer clic en icono  y se abrirá Wordpad.

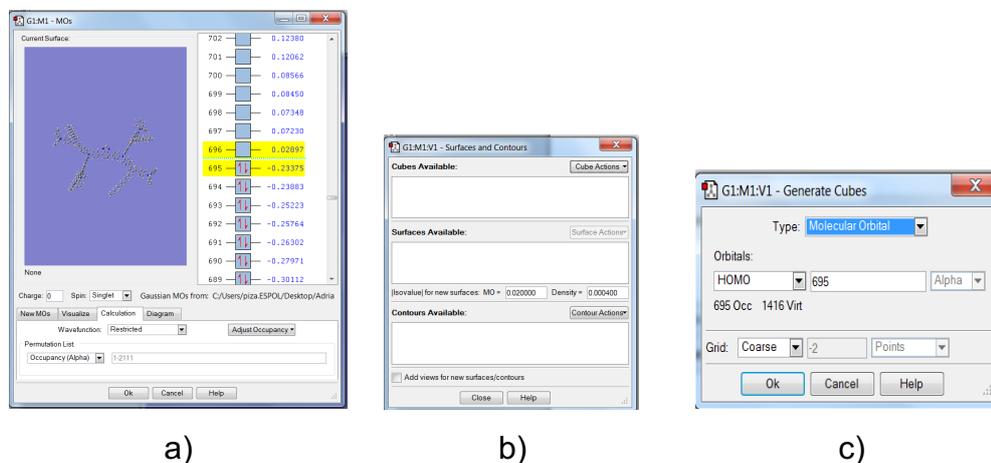
- 11) Cambiar el título y poner las condiciones de cálculo, esto es, localización de ficheros, memoria a utilizar del disco duro y número de procesadores.
- 12) Se usa a continuación el programa FileZilla Client  para mover el archivo del computador 1 (ESPOL) al computador 2 (UAC).
- 13) Para mover el archivo.com del computador 2 de la UAC al supercomputador (y viceversa) se hace uso de PuTTY<sup>12</sup>  con ayuda de una serie de comandos que se detallan en el Anexo B.
- 14) Para ejecutar o copiar el nombre-archivo.com en Gaussian09 en el supercomputador también se lo realiza con el programa PuTTY.
- 15) Una vez que se comience a calcular la molécula en Gaussian, se creará un archivo con extensión \*.chk.
- 16) Una vez terminado el cálculo, se creará un archivo.log.
- 17) Para que el archivo \*.chk pueda ser leído en GaussView 5 se le debe cambiar al formato \*.fchk con ayuda de Putty, mediante el comando formchk archivo.chk.
- 18) Se procede a mover archivo \*.fchk y archivo \*.log del supercomputador al computador 2 de la UAC, por medio del programa PuTTY.
- 19) Se mueven los archivos del computador 2 al computador 1 por medio del programa FileZilla Client.
- 20) Para verificar que la molécula se ha optimizado adecuadamente y sin errores aparecerá una frase célebre al final del archivo \*.log.
- 21) Una vez optimizada la molécula se puede obtener el de las energías HOMO y LUMO.
- 22) Para ver los valores de HOMO y LUMO abrir el archivo \*.fchk en GaussView.
- 23) Hacer clic en  y aparecerá la ventana a) y mostrará los valores de LUMO y HOMO.

---

<sup>12</sup> PuTTY, es un cliente de acceso remoto a máquinas informáticas de cualquier tipo mediante SSH, Telnet o RLogin, para **plataformas** Windows 32bits y UNIX.

## Pasos para obtener visualmente la densidad de electrones en los HOMO y HUMO en Gaussview

- 1) Hacer clic en *Results*, desplegará un menú, hacer clic en *Surfaces/Contours*. Se abrirá la ventana b).
- 2) Hacer clic en *Cube Actions*, se desplegará un menú, hacer clic en *New Cube*. Se abrirá la ventana c) para generar cubos.



**Figura 0.2. a) Ventana de editor de OMs de GaussView. b) Ventana de Superficies y contornos. c) Ventana para generar cubos.**

- 3) Escoger el tipo de orbital (HOMO o LUMO) que requiera generar y dejar todas las opciones como predeterminadas, hacer clic en ok. Se abrirá una ventana donde se ejecutará la generación de cubo.
- 4) Cuando la generación esté lista aparecerá una línea de datos en la caja de *Cubes Available*.
- 5) Se habilitará la sección de *Surfaces Available*. Hacer clic en el cubo recién generado.
- 6) Seleccionar un valor adecuado de isosuperficie=0.020.
- 7) Para visualizarlo hacer clic en *Surfaces Action* y seleccionar *show*. Finalmente se podrá visualizar.

## **Anexo B**

### **A-B Comandos en PuTTY**

#### Comandos de navegación

- `pwd` muestra el path completo del directorio en el que se encuentra

- cd cambia de directorio, por ejemplo, cd directorio/subdirectorio
- cd ~ lleva a su directorio home
- cd - lleva al último directorio en el que estuvo
- cd .. sube a un directorio superior

#### Listado de archivos

- ls lista archivos y directorios de un directorio
- ls -al lista archivos y directorios e información sobre los mismos
- ls \*.html lista todos los archivos acabados en .html
- ls -al directorio/subdirectorio/ lista archivos e información de ese subdirectorio

#### Crear, editar o eliminar archivos y directorios

- pico /home/usuario/public\_html/index.html edita el archivo index.html con el editor pico
- touch /home/usuario/public\_html/404.html crea el archivo vacío 404.html en ese directorio
- rm archivo.txt elimina archivo.txt
- rm -rf directorio/ elimina el directorio indicado, los subdirectorios y todos sus archivos

#### Compresión y descompresión de archivos

- gzip -9 fichero Comprimir
- gzip -d fichero.gz Descomprimir [80]

#### Ejecutar cálculo

- formchk file.chk

## Anexo C

### A-C Fichero de entrada en Gaussian 09

El fichero de entrada de GAUSSIAN09 se divide en las siguientes partes:

- Sección Link0, se comienza con el símbolo % (porcentaje) y es donde se especifican parámetros como localización de ficheros, memoria a utilizar del disco duro, número de procesadores, etc.
- Sección de Ruta, se comienza con el símbolo # (numeral) donde se especifica el tipo de trabajo que se requiere ejecutar, el método teórico (DFT, HF, etc) y conjunto de base a utilizar.

- Sección de Título, que consiste en una o más líneas que describen el cálculo.
- Sección de especificación molecular, en esta parte se especifica la carga de la molécula, la multiplicidad de espín y las coordenadas cartesianas de la estructura molecular.

El fichero de entrada se muestra en la Figura 8.