

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

COLEGIO DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA

Facultad de Ingeniería Mochis

Programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería



“Modelado molecular de complejos homolépticos de Cu(I) con ligandos derivados de piridina y triazol para su uso en celdas solares sensibilizadas por colorante”

TESIS

Que como requisito para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Presenta

Ing. Ricardo Antonio Moreno Inzunza

Directores de tesis

Dr. Jesús Adrián Baldenebro López

Dr. Juan Pedro Palomares Báez

Los Mochis, Sinaloa, julio de 2024



Dirección General de Bibliotecas
Ciudad Universitaria
Av. de las Américas y Blvd. Universitarios
C. P. 80010 Culiacán, Sinaloa, México.
Tel. (667) 713 78 32 y 712 50 57
dgbuas@uas.edu.mx

UAS-Dirección General de Bibliotecas

Repositorio Institucional Buelna

Restricciones de uso

Todo el material contenido en la presente tesis está protegido por la Ley Federal de Derechos de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

Queda prohibido la reproducción parcial o total de esta tesis. El uso de imágenes, tablas, gráficas, texto y demás material que sea objeto de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente correctamente mencionando al o los autores del presente estudio empírico. Cualquier uso distinto, como el lucro, reproducción, edición o modificación sin autorización expresa de quienes gozan de la propiedad intelectual, será perseguido y sancionado por el Instituto Nacional de Derechos de Autor.

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-No Comercial
Compartir Igual, 4.0 Internacional



AGRADECIMIENTOS

Agradezco enormemente a mi director de tesis Dr. Jesús Adrián Baldenebro López por su incansable guía y apoyo en la realización de este trabajo. A mi codirector de tesis Dr. Juan Pedro Palomares Báez, por su dedicación y tiempo destinado al desarrollo de gran parte de la metodología de este trabajo.

A la Facultad de Ingeniería Mochis (FIM) de la Universidad Autónoma de Sinaloa (UAS) por permitirme formarme como Maestro en Ciencias. Así como también agradezco al Laboratorio de Modelado Molecular y Cálculos Computacionales (LAMMCAC) de la FIM y al laboratorio de NANOCOSMOS del CIMAV por proveer el equipo necesario para la realización de los cálculos computacionales.

Al CONAHCYT por brindarme el apoyo necesario para sacar adelante mis estudios e investigación por medio de la beca con CVU: 1230740 y número de apoyo 822987.

A mis sinodales: Dr. Rody Soto, Dr. Tomás Delgado, Dr. Samuel Soto y Dra. Nora Sánchez por el seguimiento dado en esta investigación. En especial quisiera agradecer al Dr. Tomás y al Dr. Samuel por aguantar todas y cada una de mis dudas académicas y existenciales desde que inicié con esta investigación.

Quiero agradecer fuertemente a mi madre Lydia Inzunza y a mi padre Ricardo Moreno Osuna por apoyarme siempre en la realización de mis estudios y permitirme siempre avanzar un escalón más y llegar a nuevas metas.

A mi pareja y compañera de generación Mariela Urbina por formar parte mi recorrido tanto académico como personal.

A mi mejor amiga Adanahí, por todos los momentos vividos y todas las distracciones posibles fuera del trabajo.

A mis compañeros y amigos de generación: Daniel, Etzna, Andrea, y Aimé por cada plática y comida que disfrutamos juntos a lo largo de todo este proceso.

A mis compañeros del LAMMCAC, en especial a Manuel Luque por las lluvias de ideas y, por supuesto, por brindarme equipo de cómputo extra para la realización de muchísimos de mis cálculos.

DEDICATORIA

A mi familia central: mi madre Lydía Inzunza, mi padre Ricardo Moreno Osuna, mi hermana Génesis, mi sobrino Ángel y mi cuñado Javier. Quienes han formado parte de mi vida y ser parte mi núcleo familiar.

A mi novia y compañera de vida Mariela Urbina, con quien he convivido desde el inicio de la ingeniería y con quien disfruto de la vida a su lado.

A mi mejor amiga Adanahi Gastélum porque con ella viví aventuras que jamás creí vivir.

A mis amigos de todos los tiempos: Ing. Octavio Apodaca e Ing. Luis Calva, por siempre estar y ser los mejores amigos que la vida me pudo dar.

A todas las mascotas que amé y siguen en mi memoria. En especial a Kissy, que ella sigue a mi lado con sus 16 años de vida estando conmigo más de la mitad de los años que he vivido.

A todos los amigos que hice hasta el día de hoy.

RESUMEN

En este trabajo fueron estudiados y discutidos 10 complejos homolépticos novedosos a base de Cu(I) mediante cálculos de química computacional con el fin de evaluar su potencial uso como sensibilizadores en celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC). Los cálculos se realizaron utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), DFT dependiente del tiempo (TD-DFT) y la Teoría Funcionales de la Densidad del Enlace Fuerte (DFTB). El nivel de cálculo DFT base fue M06/6-31G(d)+DZVP, considerando los efectos del solvente etanol de manera implícita mediante el formalismo de ecuaciones integrales del modelo continuo polarizable (IEF-PCM).

Por medio de DFT, se determinaron las estructuras de mínima energía, las frecuencias vibracionales, la energía y la densidad de los orbitales moleculares de frontera y, por DFT conceptual, se calcularon los parámetros de reactividad química. Las energías de excitación, los espectros de absorción y los parámetros optoelectrónicos se determinaron mediante TD-DFT. En adición, se estudió la interacción entre los complejos y el semiconductor de dióxido de titanio (TiO₂) utilizando DFTB y xTB (Enlace Fuerte Extendido). Todos los sistemas moleculares mostraron propiedades optoelectrónicas y de reactividad favorables para su uso como colorantes en DSSC, especialmente aquellos que presentan alta conjugación de enlaces, mayor rigidez y mayor planaridad en sus ligandos.

Palabras clave: DFT, DSSC, complejos de Cu(I), DFTB, xTB, cálculos teóricos

ABSTRACT

In this work, ten novel homoleptic Cu(I) complexes were studied through quantum chemical calculations for their potential use as sensitizers in dye-sensitized solar cells (DSSC). The calculations were carried out by Density Functional Theory (DFT), Time-Dependent DFT (TD-DFT), and Density Functional Tight Binding (DFTB). The base calculation level was M06/6-31G(d)+DZVP and implicit solvation effects of ethanol were considered via the integral equation formalism of the polarizable continuum model (IEF-PCM).

Lower-energy structures, vibrational frequencies, energy, and frontier molecular orbitals density distribution, were determined by DFT, and on the other hand, chemical reactivity parameters were obtained by conceptual DFT. Excitation energies, absorption spectra, and optoelectronic parameters were determined using TD-DFT. In addition, the interaction between the complexes and the titanium dioxide semiconductor (TiO₂) was investigated using DFTB and xTB (extended Tight Binding) calculations. All molecular systems showed favorable optoelectronic and reactivity properties for use as dyes in DSSC, especially those with high bond conjugation, higher rigidity, and higher planarity in their ligands.

Keywords: DFT, DSSC, Cu(I) complexes, DFTB, xTB, theoretical calculations.

OBJETIVOS

Objetivo General

Llevar a cabo un estudio teórico para la obtención de las propiedades físicas y químicas de 10 sistemas moleculares homolépticos, propuestos a base de Cu(I) y ligandos derivados de piridina y triazol, haciendo uso de Teoría de Funcionales de la Densidad.

Objetivos Específicos

1. Llevar a cabo un análisis conformacional, optimización de geometría y predicción de las frecuencias vibracionales de los sistemas moleculares propuestos.
2. Estimar el espectro de infrarrojo (IR) de los sistemas propuestos.
3. Determinar los niveles de energía y la densidad electrónica de los orbitales moleculares de frontera de cada compuesto.
4. Obtener las energías de excitación, los espectros de UV-Vis y las transiciones electrónicas para las estructuras de mínima energía.
5. Realizar una comparación de resultados entre los funcionales M06, M06-2X, MN15, ω B97X-D y CAM-B3LYP.
6. Hacer un estudio de solubilidad de cada compuesto utilizando diferentes solventes y calcular la energía libre de solvatación.
7. Calcular los parámetros de reactividad química como lo son: potencial de ionización I , afinidad electrónica A , electronegatividad χ , dureza química η , índice de electrofilicidad ω , poder electrodonador ω^- y poder electroceptor ω^+ .
8. Calcular parámetros ópticos relacionados con la eficiencia de conversión de una DSSC tales como: energía libre de inyección electrónica ΔG_{inj} , energía libre de regeneración electrónica ΔG_{reg} , tiempo de vida de estado excitado τ_s y energía de enlace del excitón E_b .
9. Realizar un estudio de interacción entre los complejos de Cu(I) con una superficie de TiO_2 en fase anatasa.

Índice

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Generalidades	1
1.2	Antecedentes y estado del arte	4
2	ASPECTOS TEÓRICOS	8
2.1	Química inorgánica	8
2.1.1	Complejos de Cu(I)	8
2.2	Física del estado sólido	9
2.2.1	Estructura cristalina	9
2.2.2	Redes en el espacio recíproco.....	11
2.2.3	Modelo del enlace fuerte	12
2.3	Química computacional	13
2.3.1	Métodos basados en mecánica clásica.....	14
2.3.2	Métodos basados en mecánica cuántica	14
2.3.3	Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).....	16
2.3.4	Teoría de Funcionales de la Densidad del Enlace Fuerte (DFTB).....	21
2.3.5	Conjunto base	21
2.4	Propiedades vibracionales	22
2.5	Absorción.....	22
2.6	Solvatación.....	25
2.7	Reactividad química.....	26
2.8	Aplicaciones de DFT en DSSC.....	27
3	METODOLOGÍA.....	29
3.1	Infraestructura	31

3.1.1	Laboratorios y equipos	31
3.2	Técnicas de caracterización.....	31
3.2.1	Análisis conformacional.....	32
3.2.2	Infrarrojo.....	32
3.2.3	Solubilidad.....	32
3.2.4	UV-Vis	32
3.2.5	Niveles de energía y densidad de los orbitales moleculares.....	33
3.2.6	Reactividad química	33
3.2.7	Parámetros optoelectrónicos relacionados con la eficiencia	35
3.3	Interacción de los complejos de Cu(I) con la superficie de TiO ₂	36
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
4.1	Análisis conformacional.....	38
4.2	Parámetros estructurales.....	39
4.3	Espectro de infrarrojo.....	40
4.4	Solubilidad.....	43
4.5	Espectro de absorción UV-Vis y transiciones electrónicas.....	45
4.6	Niveles de energía de los orbitales moleculares	57
4.7	Parámetros de reactividad química	58
4.7.1	Dureza química.....	58
4.7.2	Electronegatividad.....	59
4.7.3	Índice de electrofilicidad	60
4.7.4	Poder electroceptor	61
4.7.5	Poder electrodonador.....	62
4.7.6	Parámetros optoelectrónicos relacionados con la eficiencia	63

4.8	Análisis de interacción molécula@TiO ₂	68
4.8.1	Optimización de la superficie de TiO ₂	68
4.8.2	Estudio de interacción de los complejos de Cu(I) con TiO ₂	69
4.9	Comparativo entre diversos métodos computacionales	71
4.9.1	Conformaciones de menor energía	72
4.9.2	Brecha energética HOMO-LUMO	74
4.9.3	Espectro de absorción UV-Vis	76
5	CONCLUSIONES	80
6	BIBLIOGRAFÍA	83
7	ANEXOS	95
7.1	Análisis conformacional.....	95
7.2	Conformación de mínima energía.....	99
7.3	Espectro de infrarrojo (IR).....	103
7.4	Orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas.....	107
7.5	Similitud estructural a partir de diversos métodos	111
7.6	Transiciones electrónicas con diversos métodos.....	117
7.7	Energías y modos de interacción.....	125

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) característicos de los complejos CuL1-CuL10 con un nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP en solvente etanol utilizando el modelo IEF-PCM.....	39
Tabla 2. Vibración y modos de vibración de los enlaces presentes en el complejo CuL1 en el rango del infrarrojo (4000 a 500 cm ⁻¹).....	42
Tabla 3. Vibración y modos de vibración de los enlaces presentes en el complejo CuL7 en el rango del infrarrojo (4000 a 500 cm ⁻¹).	43
Tabla 4. Energía libre de solvatación (ΔG_{solv} en kcal/mol), de los complejos CuL1-CuL10 con los solventes de diclorometano (DCM), etanol (EtOH), metanol (MeOH) y N-N-dimetilformamida (DMF).....	44
Tabla 5. Longitudes de onda de absorción (λ), energía de excitación (E), fuerza del oscilador (f) y orbitales involucrados en las transiciones de los complejos CuL1-CuL6 con un nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP.	51
Tabla 5. Longitudes de onda de absorción (λ), energía de excitación (E), fuerza del oscilador (f) y orbitales involucrados en las transiciones de los complejos CuL7-CuL10 con un nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP.....	56
Tabla 7. Parámetros de reactividad química, en eV, de los complejos CuL1-CuL10 obtenidos por medio de DFT conceptual a un nivel de teoría M06/6-31G(d)+DZVP.	58
Tabla 8. Energía libre de inyección electrónica (ΔG_{inj} , en eV), energía libre de regeneración electrónica (ΔG_{reg} , en eV), energía de enlace del excitón (E_b , en eV), eficiencia de recolección de luz (LHE, adimensional) y tiempo de vida de estado excitado (τ_S , en ns).	63
Tabla 9. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) característicos (calculados y experimentales) de la superficie de TiO ₂ anatasa en dirección (100).....	69

Tabla 10. Energías de adsorción (E_{ads} , en eV) de los complejos CuL1–CuL10 con una superficie de $(TiO_2)_{96}$ anatasa en la dirección (100).	70
Tabla 11. Comparativo de similitud (1 = 100% y 0 = 0%) de las estructuras de mínima energía del complejo CuL1 obtenidas a partir de los métodos M06, MN15, M06-2X, CAM-B3LYP, ω B97X-D y GFN1-xTB.....	72
Tabla 12. Comparativo de similitud (1 = 100% y 0 = 0%) de las estructuras de mínima energía del complejo CuL3 obtenidas a partir de los métodos M06, MN15, M06-2X, CAM-B3LYP, ω B97X-D y GFN1-xTB.....	74
Tabla 13. Similitud de estructuras de mínima energía por diversos métodos del complejo CuL2 (0=0% y 1=100%).....	111
Tabla 14. Similitud de estructuras de mínima energía por diversos métodos del complejo CuL4 (0=0% y 1=100%).....	112
Tabla 15. Similitud de estructuras de mínima energía por diversos métodos del complejo CuL5 (0=0% y 1=100%).....	112
Tabla 16. Similitud de estructuras de mínima energía por diversos métodos del complejo CuL6 (0=0% y 1=100%).....	113
Tabla 17. Similitud de estructuras de mínima energía por diversos métodos del complejo CuL7 (0=0% y 1=100%).....	114
Tabla 18. Similitud de estructuras de mínima energía por diversos métodos del complejo CuL8 (0=0% y 1=100%).....	114
Tabla 19. Similitud de estructuras de mínima energía por diversos métodos del complejo CuL9 (0=0% y 1=100%).....	115
Tabla 20. Similitud de estructuras de mínima energía por diversos métodos del complejo CuL10 (0=0% y 1=100%).....	116
Tabla 21. Longitudes de onda de absorción (λ), energía de excitación (E), fuerza del oscilador (f) y orbitales involucrados en las transiciones de los complejos	

CuL1-CuL10 con un nivel de cálculo MN15/6-31G(d)+DZVP con etanol como solvente.	117
Tabla 22. Longitudes de onda de absorción (λ), energía de excitación (E), fuerza del oscilador (f) y orbitales involucrados en las transiciones de los complejos CuL1-CuL10 con un nivel de cálculo M06-2X/6-31G(d)+DZVP con etanol como solvente.	119
Tabla 23. Longitudes de onda de absorción (λ), energía de excitación (E), fuerza del oscilador (f) y orbitales involucrados en las transiciones de los complejos CuL1-CuL10 con un nivel de cálculo CAM-B3LYP/6-31G(d)+DZVP con etanol como solvente.	121
Tabla 24. Longitudes de onda de absorción (λ), energía de excitación (E), fuerza del oscilador (f) y orbitales involucrados en las transiciones de los complejos CuL1-CuL10 con un nivel de cálculo ω B97X-D/6-31G(d)+DZVP con etanol como solvente.	123
Tabla 25. Energías de interacción en diferentes posiciones de los complejos CuL1-CuL10 con una superficie de (TiO ₂) ₉₆ anatasa en la dirección (100).	125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de los componentes de una celda solar sensibilizada por colorante DSSC y proceso de funcionamiento.	2
Figura 2. Compuesto utilizado como sensibilizador en la primer celda tipo Grätzel.	4
Figura 3. Sensibilizador N719.	5
Figura 4. Ligando (A) y complejos [(B) y (C)] utilizados como cosensibilizadores con N719.	6
Figura 5. Complejo estudiado a través de DFT y TD–DFT por Lu et. al.	7
Figura 6. Arreglos geométricos comunes en complejos de Cu(I).	8
Figura 7. Tipos de sistemas cristalinos y sus características.	10
Figura 8. Fases cristalinas del TiO ₂ : (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita.	11
Figura 9. Esquema general de las zonas de Brillouin.	12
Figura 10. Orbitales atómicos en un cristal de una dimensión. Los vectores de traslación corresponden a $\mathbf{R} = 0, \pm a\mathbf{i}, \pm 2a\mathbf{i}, \pm 3a\mathbf{i}, \dots$, y la separación atómica es L	13
Figura 11. Métodos de la química computacional basados en mecánica cuántica.	15
Figura 12. Diagrama del cálculo de autoconsistencia de Kohn-Sham.	17
Figura 13. Escalera de Jacob de aproximación en DFT en la energía de correlación-intercambio.	19
Figura 14. Modos de vibración en moléculas.	22
Figura 15. Transición electrónica de HOMO a LUMO.	23
Figura 16. Traslape de orbitales atómicos para formar orbitales moleculares σ y π	24

Figura 17. Representación de los orbitales moleculares en un a) enlace sencillo, b) doble enlace y c) triple enlace.....	24
Figura 18. Transiciones electrónicas en orbitales moleculares.	25
Figura 19. Estructura molecular de los complejos estudiados en la presente investigación.	30
Figura 20. Estructuras utilizadas para el análisis conformacional y energías en Hartree del compuesto CuL1.	38
Figura 21. Estructura conformacional de menor energía de los complejos CuL1-CuL10 y su arreglo geométrico con respecto al centro metálico de Cu(I).	40
Figura 22. Espectro de infrarrojo del complejo CuL1.....	41
Figura 23. Espectro de infrarrojo del complejo CuL7.....	43
Figura 24. Espectros de absorción de los complejos CuL1-CuL6 calculados con el nivel M06/6-31G(d)+DZVP utilizando etanol como solvente y el modelo IEF-PCM.	45
Figura 25. Orbitales moleculares del complejo CuL1 que participan en las transiciones electrónicas.	46
Figura 26. Orbitales moleculares del complejo CuL2 que participan en las transiciones electrónicas.	47
Figura 27. Orbitales moleculares del complejo CuL3 que participan en las transiciones electrónicas.	48
Figura 28. Orbitales moleculares del complejo CuL4 que participan en las transiciones electrónicas.	49
Figura 29. Orbitales moleculares del complejo CuL5 que participan en las transiciones electrónicas.	50
Figura 30. Orbitales moleculares del complejo CuL6 que participan en las transiciones electrónicas.	51

Figura 31. Espectro UV-Vis de los complejos CuL7-CuL10 obtenidos con el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP utilizando etanol como solvente y el modelo IEF-PCM.	52
Figura 32. Orbitales moleculares del complejo CuL7 que participan en las transiciones electrónicas.	53
Figura 33. Orbitales moleculares del complejo CuL8 que participan en las transiciones electrónicas.	54
Figura 34. Orbitales moleculares del complejo CuL9 que participan en las transiciones electrónicas.	55
Figura 35. Orbitales moleculares del complejo CuL10 que participan en las transiciones electrónicas.	56
Figura 36. Niveles de energía de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas de menor energía.	57
Figura 37. Relación entre la brecha energética HOMO-LUMO y la dureza química de los complejos CuL1-CuL10 obtenidos con un nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP.	59
Figura 38. Valores de la electronegatividad de los compuestos CuL1-CuL10 obtenidos con un nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP.	60
Figura 39. Índice de electrofilicidad para los complejos CuL1-CuL10 calculados con el nivel M06/6-31G(d)+DZVP.	61
Figura 40. Poder electroceptor de los complejos CuL1-CuL10 obtenidos a partir del nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP.	62
Figura 41. Poder electrodonador de los complejos CuL1-CuL10 obtenidos a partir del nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP.	63
Figura 42. Relación entre la electronegatividad y la energía libre de inyección electrónica.	65
Figura 43. Tendencia de ΔG_{inj} , ΔG_{reg} y E_b en los complejos CuL1–CuL10.	66

Figura 44. Relación entre la eficiencia de recolección de luz (LHE) y el tiempo de vida de estado excitado (τ_s).....	68
Figura 45. Estructura de la superficie de dióxido de titanio (TiO ₂) calculada en fase anatasa en dirección (100).	68
Figura 46. Estructura optimizada de la interacción entre el complejo CuL1 y el semiconductor de TiO ₂	70
Figura 47. Estructura optimizada de la interacción entre el complejo CuL7 y el semiconductor de TiO ₂	71
Figura 48. Diferencias de las estructuras de menor energía del complejo CuL1 con los métodos (a) M06 vs M06-2X y (b) M06 vs ω B97X-D.	73
Figura 49. Superposición de las estructuras de menor energía del complejo CuL1 predicha por diversos métodos.	73
Figura 50. Comparación de las estructuras de menor energía del complejo CuL3 determinadas por el funcional M06 (color verde) y por el método GFN1-xTB (color lila).	74
Figura 51. Niveles y brechas de energía HOMO-LUMO calculada con los funcionales M06, MN15, M06-2X, CAM-B3LYP y ω B97X-D.....	75
Figura 52. Espectros de absorción UV-Vis determinados con diferentes funcionales y los conjuntos base 6-31G(d) + DZVP de los complejos CuL1-CuL6 en etanol como solvente.....	78
Figura 53. Espectros de absorción UV-Vis determinados con diferentes funcionales y los conjuntos base 6-31G(d) + DZVP de los complejos CuL7-CuL10 en etanol como solvente.....	79
Figura 54. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL2.	95
Figura 55. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL3	95

Figura 56. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL4.	96
Figura 57. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL5.	96
Figura 58. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL6.	97
Figura 59. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL7.	97
Figura 60. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL8.	97
Figura 61. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL9.	97
Figura 62. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL10.	98
Figura 63. Conformación de menor energía del complejo CuL1.	99
Figura 64. Conformación de menor energía del complejo CuL2.	99
Figura 65. Conformación de menor energía del complejo CuL3.	99
Figura 66. Conformación de menor energía del complejo CuL4.	100
Figura 67. Conformación de menor energía del complejo CuL5.	100
Figura 68. Conformación de menor energía del complejo CuL6.	100
Figura 69. Conformación de menor energía del complejo CuL7.	101
Figura 70. Conformación de menor energía del complejo CuL8.	101
Figura 71. Conformación de menor energía del complejo CuL9.	101
Figura 72. Conformación de menor energía del complejo CuL10.	102
Figura 73. Espectro infrarrojo del complejo CuL2.	103

Figura 74. Espectro infrarrojo del complejo CuL3.....	103
Figura 75. Espectro infrarrojo del complejo CuL4.....	104
Figura 76. Espectro infrarrojo del complejo CuL5.....	104
Figura 77. Espectro infrarrojo del complejo CuL6.....	105
Figura 78. Espectro infrarrojo del complejo CuL8.....	105
Figura 79. Espectro infrarrojo del complejo CuL9.....	106
Figura 80. Espectro infrarrojo del complejo CuL10.....	106
Figura 81. Orbitales moleculares del complejo CuL1 que participan en las transiciones electrónicas.	107
Figura 82. Orbitales moleculares del complejo CuL2 que participan en las transiciones electrónicas.	107
Figura 83. Orbitales moleculares del complejo CuL3 que participan en las transiciones electrónicas.	108
Figura 84. Orbitales moleculares del complejo CuL4 que participan en las transiciones electrónicas.	108
Figura 85. Orbitales moleculares del complejo CuL5 que participan en las transiciones electrónicas.	109
Figura 86. Orbitales moleculares del complejo CuL6 que participan en las transiciones electrónicas.	109
Figura 87. Orbitales moleculares del complejo CuL7 que participan en las transiciones electrónicas.	109
Figura 88. Orbitales moleculares del complejo CuL8 que participan en las transiciones electrónicas.	110
Figura 89. Orbitales moleculares del complejo CuL9 que participan en las transiciones electrónicas.	110

Figura 90. Orbitales moleculares del complejo CuL10 que participan en las transiciones electrónicas.	110
Figura 91. Similitud en las conformaciones de menor energía por diversos métodos del complejo CuL2.....	111
Figura 92. Similitud en las conformaciones de menor energía por diversos métodos del complejo CuL4.....	111
Figura 93. Similitud en las conformaciones de menor energía por diversos métodos del complejo CuL5.....	112
Figura 94. Similitud en las conformaciones de menor energía por diversos métodos del complejo CuL6.....	113
Figura 95. Similitud en las conformaciones de menor energía por diversos métodos del complejo CuL7.....	113
Figura 96. Similitud en las conformaciones de menor energía por diversos métodos del complejo CuL8.....	114
Figura 97. Similitud en las conformaciones de menor energía por diversos métodos del complejo CuL9.....	115
Figura 98. Similitud en las conformaciones de menor energía por diversos métodos del complejo CuL10.....	115
Figura 99. Energías y modos de adsorción del complejo CuL1 con la superficie de TiO ₂ anatasa.	125
Figura 100. Energías y modos de adsorción del complejo CuL2 con la superficie de TiO ₂ anatasa.	126
Figura 101. Energías y modos de adsorción del complejo CuL3 con la superficie de TiO ₂ anatasa.	126
Figura 102. Energías y modos de adsorción del complejo CuL4 con la superficie de TiO ₂ anatasa.	127

Figura 103. Energías y modos de adsorción del complejo CuL5 con la superficie de TiO ₂ anatasa.	128
Figura 104. Energías y modos de adsorción del complejo CuL6 con la superficie de TiO ₂ anatasa.	129
Figura 105. Energías y modos de adsorción del complejo CuL7 con la superficie de TiO ₂ anatasa.	130
Figura 106. Energías y modos de adsorción del complejo CuL8 con la superficie de TiO ₂ anatasa.	131
Figura 107. Energías y modos de adsorción del complejo CuL9 con la superficie de TiO ₂ anatasa.	131
Figura 108. Energías y modos de adsorción del complejo CuL10 con la superficie de TiO ₂ anatasa.	132

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

El cambio climático y la creciente demanda energética son temas de gran interés en tiempos actuales. Las consecuencias del cambio climático por causas antropológicas es algo ya demostrado por numerosas investigaciones [1]. Hoy en día, no es posible evitar el cambio climático, en principio, porque es parte del ciclo natural del planeta Tierra. No obstante, gran parte de la investigación científica en el área ambiental se concentra en desacelerar este proceso, principalmente el producido por el ser humano.

Uno de los aspectos que contribuyen en gran parte al calentamiento global, es la generación actual de energía. Tan solo en 2022, la cantidad de energía consumida en todo el mundo fue de más de 170,000 TWh [2]. Gran parte de la energía que se consume es obtenida por derivados de carbón y del petróleo. Sin embargo, la generación de energía a partir de estos medios produce grandes emisiones de dióxido de carbono (CO_2), el cual es un factor de alto impacto en el calentamiento global [3,4]. Debido a lo anterior, se han buscado diversos medios para la obtención de energía limpia, es decir, que produzca bajas o nulas cantidades de CO_2 .

Una alternativa prometedora es generar energía a partir de la radiación que se recibe por parte del Sol. De hecho, por cada metro cuadrado (m^2) se reciben hasta 342 watts en un año, es decir, en un solo año se perciben hasta 4.4×10^{16} watts [5]. Hoy en día, existen dispositivos capaces de producir energía eléctrica a partir de la radiación recibida desde nuestra estrella, conocidos como celdas solares. Existen varios tipos de celdas solares, las cuales se describen a continuación. Las celdas solares construidas a base de silicio (Si) han alcanzado eficiencias de conversión de hasta 26.81% [6]. Sin embargo, la purificación del Si es costosa y dañina con el medio ambiente [7]. Otro tipo de celda solar son las derivadas de perovskita, las cuales han reportado eficiencias de conversión de hasta 26.1%. A pesar de esto, investigaciones recientes sugieren que el límite de las eficiencias ya se ha alcanzado [8]. Además, parte de la superficie de absorción de luz está constituida por plomo y otros compuestos que representan un efecto adverso en el medio ambiente [9]. En última instancia, las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) o celdas solares tipo Grätzel [10] han surgido como una

alternativa favorable debido a varios factores como lo son sus prometedoras eficiencias de conversión, su bajo costo de producción, su facilidad de construcción, su implementación en diversos tipos de estructuras, su diseño estético llegando a ser transparentes, etc. Lo anterior ha motivado a la comunidad científica al desarrollo y mejora de estos dispositivos.

Una DSSC está constituida por varias partes, como se muestra en la **Figura 1**. Su funcionamiento se describe a continuación desde el contexto del electrón. (1) La luz solar incide sobre la celda (2) provocando la excitación del electrón del colorante (o sensibilizador), el cual es promovido del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) al orbital molecular más bajo desocupado (LUMO). Esto ocurre debido a que el sensibilizador posee la capacidad de absorber radiación en el rango del ultravioleta visible (UV-Vis). (3) En seguida, el electrón se transfiere a la banda de conducción (BC) del semiconductor, el cual, generalmente, es de dióxido de titanio (TiO_2). (4) El colorante, al perder un electrón, queda en estado oxidado y el electrolito (usualmente de yoduro-triyoduro, I^-/I_3^-) lo regenera aportando el electrón faltante. (5) El electrón transportado a la BC del TiO_2 se transfiere hacia el óxido conductor transparente (OCT), el cual facilita el transporte de carga hacia el contraelectrodo. (6) Este último se encarga de transferir el electrón al electrolito completando el ciclo y repitiéndose sucesivamente formando un flujo de corriente eléctrica.

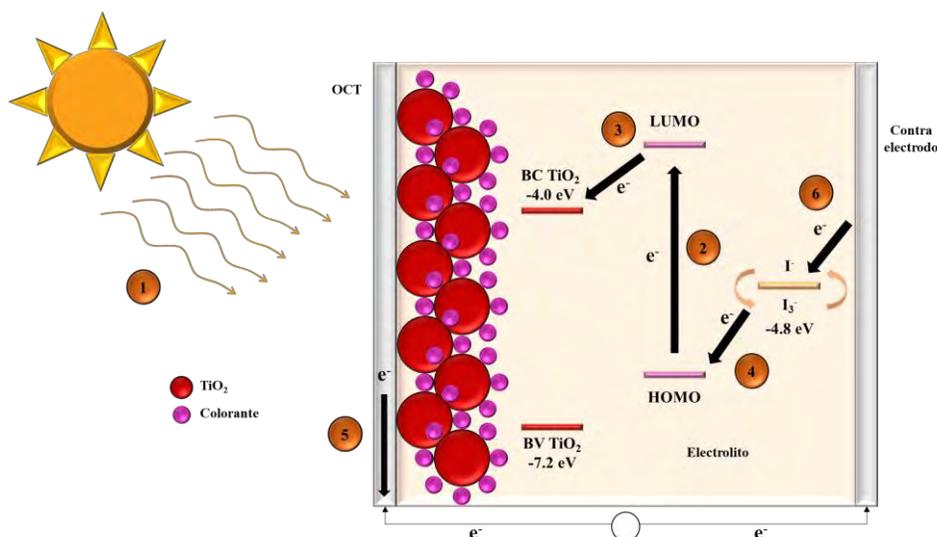


Figura 1. Diagrama de los componentes de una celda solar sensibilizada por colorante DSSC y proceso de funcionamiento.

En la actualidad, las celdas solares tipo Grätzel han alcanzado eficiencias de hasta 14% [11]. Muchos de los estudios, se enfocan en la elección de un buen colorante, esto debido a que la eficiencia se ve afectada en gran parte por las propiedades del sensibilizador. Existe una gran variedad de moléculas propuestas como colorantes. Por ejemplo, hay colorantes orgánicos libres de metal con estructura D- π -A (donador, puente π , aceptor) [12]. Este tipo de moléculas están conformadas por un grupo donador encargado de transferir los electrones sobre el puente π , (conformado por grupos cromóforos). El aceptor, por otra parte, es la parte del sensibilizador que contiene grupos funcionales también denominados de anclaje, a través de los cuales el sensibilizador se adhiere a la superficie de TiO₂. Por otro lado, también se han diseñado colorantes formados por moléculas orgánicas enlazadas a metales [13–19]. Estas moléculas, denominadas complejos, se forman por la unión de una o más moléculas orgánicas con uno o más átomos metálicos. El metal, por lo común, actúa como centro y recibe los electrones desde los átomos no metálicos, formando enlaces sumamente fuertes llamados dativos o coordinados [20]. Esta característica le confiere propiedades fotofísicas poco comunes, las cuales los hacen sumamente atractivos para aplicaciones en DSSC. Algunos de los metales más utilizados son los metales de transición dado que presentan una gran variedad de estados de oxidación y pueden formar enlaces coordinados aceptando pares de electrones libres de los ligandos. Estos pares de electrones se distribuyen sobre los orbitales vacantes de los metales de transición, lo que permite variar su geometría de coordinación [20].

En el ámbito fotovoltaico, específicamente en DSSC, las mayores eficiencias de conversión se han registrado utilizando de derivados de rutenio(II) con ligandos de polipiridina como sensibilizadores [21,22]. Sin embargo, el uso de rutenio presenta desventajas, tales como su toxicidad natural, su alto costo de producción debido a su escasez y complejo proceso de purificación, el cual a su vez produce residuos tóxicos en gran medida. En este sentido, los complejos a base de Cu(I) nacen como una alternativa prometedora para sustituir el uso de sensibilizadores de Ru(II). La razón principal radica en las propiedades fotofísicas similares que presentan los complejos de Cu(I) en comparación con los compuestos de Ru(II). Entre estas propiedades, destacan las eficientes transiciones electrónicas atribuidas a transferencias

de carga metal-ligando (TCML), la absorción en el intervalo del espectro visible, así como sus largos tiempos de vida en estados excitados [23].

En la actualidad, la química computacional ha servido como una gran herramienta para el estudio de las propiedades optoelectrónicas de nuevos compuestos de interés para su uso en DSSC [24]. A partir de esta rama de la química se pueden atacar problemas tales como la obtención de información de parámetros que no pueden ser fácilmente medidos en un laboratorio, así como también sirve como un complemento al experimento reforzando los resultados obtenidos [25]. Lo anterior ha sido motivo suficiente para llevar a cabo estudios únicamente teóricos para evaluar las propiedades de prospectos a sensibilizadores [26]. Es por esta razón que el presente estudio trata con el modelado molecular teórico de los complejos a base de Cu(I) CuL1-CuL10 (véase la **Sección 3: METODOLOGÍA**) por medio de la química computacional.

1.2 Antecedentes y estado del arte

Los primeros avances en el desarrollo de las celdas solares sensibilizadas por colorante se atribuyen a Grätzel y O'Reagan [10]. En su trabajo, crearon una celda fotovoltaica constituida por un semiconductor de TiO₂ sensibilizado por los colorantes diseñados por Amadelli y colaboradores [27] (véase la **Figura 2**). La eficiencia de conversión que registraron se encontró alrededor del 7.9%. A partir de este estudio es que se realizan modificaciones en cuanto a las partes de las DSSC, entre estos el cambio en los colorantes.

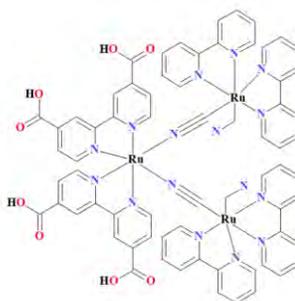


Figura 2. Compuesto utilizado como sensibilizador en la primer celda tipo Grätzel.

A pesar de las eficiencias prometedoras, el uso del rutenio presenta las grandes desventajas de ser altamente costoso y con alto grado de toxicidad como para llevarse a escala industrial. Sin embargo, los complejos de Cu(I) mostraron ser de gran interés gracias al trabajo de

Sauvage y su grupo [28]. El estudio del grupo de trabajo de Sauvage consistió en el diseño y síntesis de un complejo a base de Cu(I) con ligandos de fenantrolina. Este compuesto mostró propiedades optoelectrónicas de interés tales como: absorción en el intervalo visible del espectro electromagnético, y eficientes transiciones electrónicas atribuidas a transferencias de carga metal-ligando. Con esto, se demostró la capacidad de este tipo de compuestos para utilizarse como sensibilizadores. No obstante, hasta julio del año 2008 no habían sido publicados más de tres artículos acerca de complejos de cobre y su uso en DSSC [28–30]. A partir de este año, es que la comunidad científica dentro del área comenzó a interesarse por este tipo de compuestos debido a la difusión dada por los grupos de trabajo de Constable y Grätzel [31]. En 2009, Housecroft y su grupo de trabajo [32], realizaron la síntesis de un grupo de complejos de Cu(I) con ligandos de bipyridina con grupos de anclaje de ácido carboxílico. El desempeño de estos compuestos como sensibilizadores alcanzó un 9% de eficiencia relativa al colorante N719, el cual es de los complejos que mayores eficiencias han registrado. La estructura molecular de N719 se muestra en la **Figura 3**.

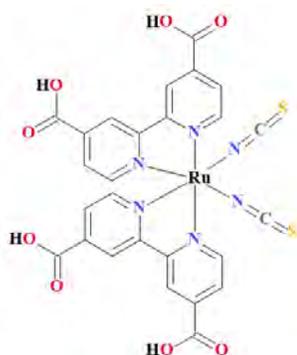


Figura 3. Sensibilizador N719.

Aunque la eficiencia de conversión fue comparablemente baja, los estudios para encontrar nuevos colorantes a base de Cu(I) no cesó. En el año 2012, nuevamente el equipo de trabajo de Housecroft evaluó las propiedades de complejos homolépticos de cobre(I) y encontraron una eficiencia relativa al colorante N719 de 32.24%, utilizando el ligando mostrado en la **Figura 4A** [33]. Esto dio lugar a una mayor búsqueda de colorantes, de manera que en el año 2024, con sensibilizadores de Cu(I), se alcanzaron eficiencias relativas a N719 de hasta el 63% [34]. Además, el uso de este tipo de complejos como cosensibilizadores ha sido también estudiado. Dichos sistemas han obtenido eficiencias de conversión comparadas con N719 de

65.6% [35] con sistemas orgánicos; 63.6% tomando en cuenta que se utilizó la mitad de cantidad de N719 en conjunto con el complejo mostrado en la **Figura 4B** [36]; y llegando hasta un 92.3%, nuevamente con la mitad de N719 acoplado con el compuesto de la **Figura 4C** [37].

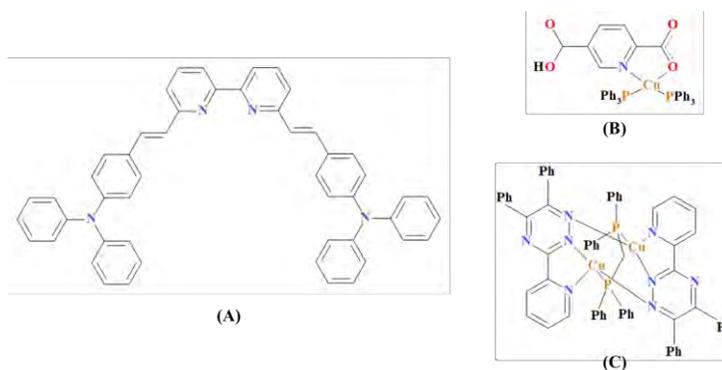


Figura 4. Ligando (A) y complejos [(B) y (C)] utilizados como cosensibilizadores con N719.

La síntesis y evaluación de los complejos a base de Cu(I) como sensibilizadores y cosensibilizadores ha demostrado su capacidad de estos para utilizarse en DSSC. Debido a la gran cantidad de datos experimentales, hoy en día se pueden estudiar nuevos prospectos a sensibilizadores para DSSC a través de la química computacional. Los primeros avances en esta ruta se dieron en 2010, donde se llevaron a cabo cálculos por medio de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Lu y colaboradores tomaron el complejo de la **Figura 5** desarrollado por Housecroft y su grupo de trabajo en el año 2009 [32] y determinaron geometrías moleculares, propiedades electrónicas y propiedades de absorción [38]. El nivel de cálculo utilizado fue B3LYP/6-31G(d)+DZVP (6-31G(d) para C, H, N y O, y DZVP para el centro metálico). Los resultados obtenidos fueron alentadores, ya que verificaron que las geometrías moleculares obtenidas estaban en gran concordancia con los resultados experimentales. Además, con este estudio se entendió la naturaleza de las excitaciones electrónicas, lo que sirvió como un complemento al experimento.

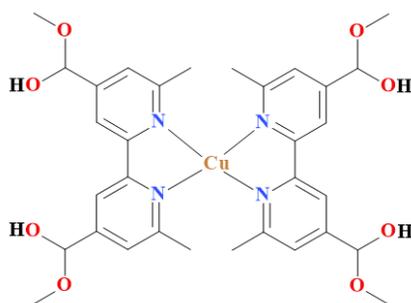


Figura 5. Complejo estudiado a través de DFT y TD-DFT por Lu et. al.

Estudios experimentales más recientes han utilizado la química computacional como herramienta para complementar y constatar la veracidad de los resultados obtenidos [15,16,33,35–37,39–56]. A partir de la diversidad de este tipo de estudios, hoy en día es posible correlacionar las propiedades físicas y químicas para futuros diseños de sensibilizadores haciendo uso de cálculos teóricos. Estos cálculos se han llevado a cabo en numerosas ocasiones ampliando el panorama para el diseño de nuevos colorantes a base de Cu(I) con características prometedoras [25,57–65].

Todo lo anterior es la motivación del presente estudio. Los ligandos fueron diseñados a partir de derivados de piridina y triazol. Los primeros han sido estudiados ampliamente en complejos de Cu(I) y de Ru(II). Por otro lado, los compuestos a base de triazol han sido estudiados principalmente en el área de sensibilizadores orgánicos, los cuales han desempeñado un papel importante en la donación de electrones y como puente π [66–70]. Además, se ha visto el aumento del tiempo de vida de estado excitado en complejos de Ru(II) con la inclusión del grupo triazol [71]. En adición, la conjugación de enlaces dentro de la estructura favorece a la absorción en el espectro del visible y en el transporte de carga. Es por esta razón que la presente investigación hace uso tanto de ligandos derivados de piridina como de triazol con un alto grado de conjugación de enlaces π sobre toda la estructura.

2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Química inorgánica

La química inorgánica trata con el estudio de la síntesis, reacciones, estructura y propiedades de los elementos. Esta rama de la química abarca tanto la química de lo inorgánico, así como parte de la química orgánica al momento de estudiar compuestos metal-orgánicos, donde los metales están enlazados con ligandos y moléculas orgánicas [72].

Dentro de los compuestos inorgánicos, en general, los de mayor interés son aquellos donde el metal corresponde a un metal de transición, es decir, aquellos que presentan orbitales d incompletos, o bien, que dan lugar a un catión con subcapa d incompleta [73]. La importancia del estudio de este tipo de elementos es debido a la gran variedad de aplicaciones en los que pueden usarse. Por ejemplo, en catálisis, actividad biológica, actividad fotovoltaica, entre otras [74]. De manera general, los metales de transición llevan a cabo reacciones de manera relativamente sencilla, los iones de dichos elementos forman complejos fácilmente con ligandos orgánicos [75].

2.1.1 Complejos de Cu(I)

El cobre (Cu) es un metal de transición del grupo 11 (1B) de la tabla periódica de los elementos, el cual presenta estados de oxidación en mayor abundancia de +1 y +2 [76]. En general los compuestos metal-orgánicos a base de Cu(I) presentan geometrías tetraédricas distorsionadas y también cuadradas planas [20] (véase la **Figura 6**). Los complejos de Cu(I) son ampliamente estudiados por sus propiedades tanto ópticas como electrónicas y por su gran variedad de aplicaciones como las mencionadas en el párrafo anterior.

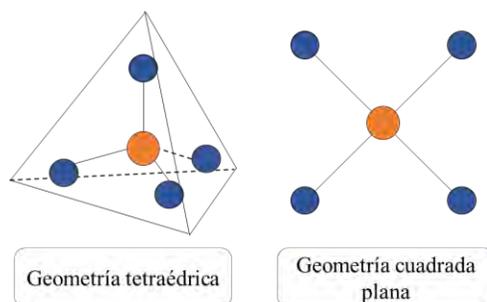


Figura 6. Arreglos geométricos comunes en complejos de Cu(I).

Un área de especial interés hoy en día son las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC), las cuales se encargan de convertir la energía recibida por parte del sol en energía eléctrica. El uso de sensibilizadores (colorantes) amplía el rango de absorción de la celda hacia la parte visible del espectro electromagnético. Por tanto, los complejos a base de Cu(I) son candidatos prometedores para utilizarse como sensibilizadores o cosensibilizadores, ya que estos presentan transiciones intensas en la zona del visible (380 a 800 nm). Dichas transiciones son principalmente debidas a la promoción de electrones del centro metálico hacia los ligandos. A este tipo de transiciones se les conoce también como transferencias de carga metal-ligando (TCML). Otro tipo de transiciones pueden ocurrir en estos compuestos, como lo son las transferencias de la forma $\pi \rightarrow \pi^*$ de los mismos ligandos (transferencia de carga ligando-ligando, TCLL), las cuales generalmente se encuentran en la parte del ultravioleta y en el visible cercano. Además, existen las transiciones que ocurren desde el ligando hacia el metal (transferencia de carga ligando-metal, TCLM).

2.2 Física del estado sólido

La física del estado sólido se encarga de estudiar las propiedades físicas de sistemas rígidos. En la actualidad, esta rama de la física es de gran interés debido a sus grandes aplicaciones en el área de semiconductores. De manera general, con el uso de la física del estado sólido se nos permite lo siguiente: determinar la estructura atómica de sistemas sólidos; evaluar interacciones no covalentes entre cristales y moléculas; calcular propiedades mecánicas de estructuras cristalinas; obtener puntos de ebullición, entre muchas otras propiedades de interés en los sólidos [77].

2.2.1 Estructura cristalina

La mayoría de los sólidos presentan una estructura periódica en el espacio o con simetría traslacional. A este tipo de conformación se le llama estructura cristalina [78]. Para construir una red completa basta con repetir una estructura inicial que se le conoce como base. Para representar un cristal en el espacio tridimensional se hace por medio de vectores, por ejemplo:

$$\mathbf{C} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3 . \quad 2.1$$

En la ecuación anterior, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 son vectores coplanares. Por otro lado, m_1 , m_2 y m_3 son valores enteros.

Según la definición dada, un cristal debería permanecer igual, aunque se traslade a un punto diferente. Por lo tanto, debe cumplirse que:

$$\mathbf{R}' = \mathbf{R} + m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3 . \quad 2.2$$

En la **Ecuación 2.2**, \mathbf{R} es un vector de traslación y \mathbf{R}' el vector resultante al desplazamiento entre un punto y otro de la red. A la disposición infinita de una red se le conoce también como red de Bravais.

En tres dimensiones existen 14 redes de Bravais que pueden describirse a partir de solamente 7 tipos de redes primitivas (véase la **Figura 7**): triclinica, monoclinica, ortorrómbica, tetragonal, romboédrica, hexagonal y cúbica.

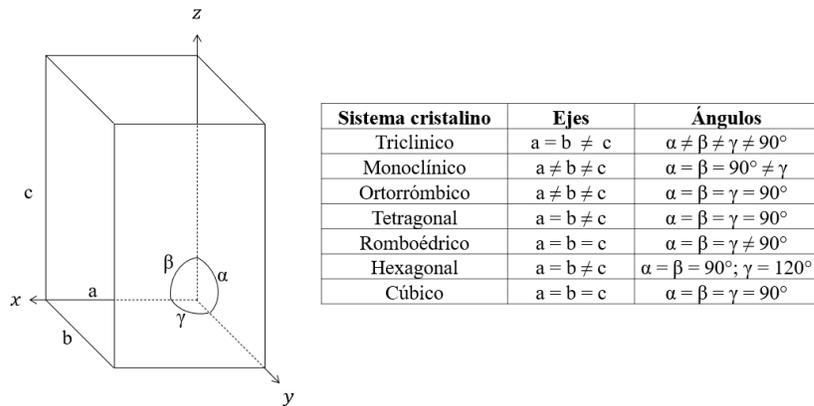


Figura 7. Tipos de sistemas cristalinos y sus características.

Un ejemplo de un compuesto con estructura cristalina es el dióxido de titanio (TiO_2). Este material es, de hecho, ampliamente utilizado en diversas aplicaciones tecnológicas [79]. Además, este sistema es el semiconductor base en la mayoría de las celdas solares tipo Grätzel. Esto debido a su facilidad de implementación sobre el dispositivo, su desempeño y su bajo costo de producción en comparación de otro tipo de semiconductores [80].

El TiO_2 presenta tres fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. La fase de rutilo se puede formar en un rango de temperaturas de 300 a 500 °C, alcanzando una mayor estabilidad a los 300 °C. El sistema cristalino de esta fase forma una estructura tetragonal simple como se muestra en la **Figura 8a**. Por otro lado, la estructura en su fase anatasa se forma por encima de los 500 °C alcanzando su mayor estabilidad a los 700 °C, y el sistema cristalino presente en esta fase es tetragonal centrado en el cuerpo (véase la **Figura 8b**). Esta fase del TiO_2 es la

utilizada en DSSC [80]. Por último, la fase menos estable del dióxido de titanio es la brookita, formándose hasta los 1100 °C [81]. La estructura cristalina de esta fase es ortorrómbica, como se muestra en la **Figura 8c**.

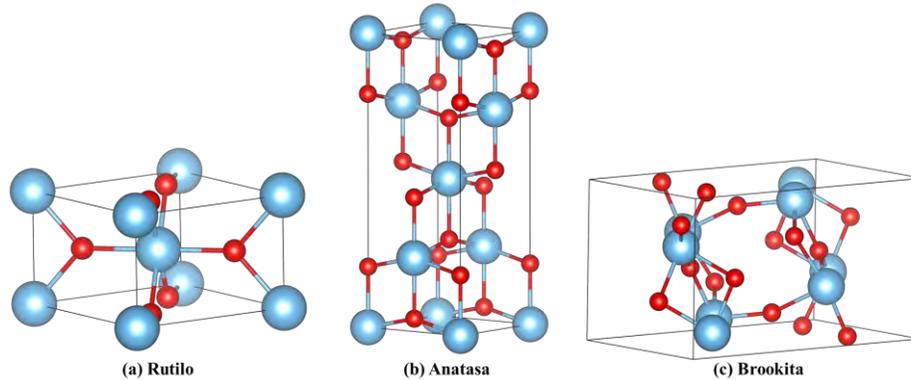


Figura 8. Fases cristalinas del TiO₂: (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita.

2.2.2 Redes en el espacio recíproco

El espacio recíproco no es más que una construcción matemática de cualquier estructura cristalina. Esta representación se obtiene a partir de la transformada de Fourier de la estructura cristalina en el espacio real. Para describir las propiedades electrónicas de los sólidos se hace a partir de los puntos k . Esto es posible gracias a la dualidad onda-partícula de los electrones: la función de onda del cristal puede expresarse como una combinación de ondas planas y cada una de éstas está representada por un vector característico k . Dichos puntos son bastante importantes ya que se encuentran en la primera zona de Brillouin [78].

2.2.2.1 Zonas de Brillouin

A partir de la red recíproca se puede determinar cómo la estructura cristalina interacciona con las ondas. Los vectores en el espacio recíproco, \mathbf{k} , se pueden definir como:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{C}} = 1. \quad 2.3$$

Donde \mathbf{C} es un vector en la red real. Tomando en cuenta la **Ecuación 2.1**, se puede demostrar fácilmente que $\mathbf{k} \cdot \mathbf{C} = 2\pi n$, siendo n un entero. Si el vector \mathbf{k} es expresado en términos de vectores unitarios, \mathbf{b}_i , en el espacio recíproco, entonces:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi \cdot a_2 \times a_3}{|a_1 \cdot a_2 \times a_3|}, \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi \cdot a_3 \times a_1}{|a_1 \cdot a_2 \times a_3|}, \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi \cdot a_1 \times a_2}{|a_1 \cdot a_2 \times a_3|}. \quad 2.4$$

De esta forma, el vector \mathbf{k} se puede escribir como:

$$\mathbf{k} = c_1 \mathbf{b}_1 + c_2 \mathbf{b}_2 + c_3 \mathbf{b}_3. \quad 2.5$$

Donde c_i son números enteros.

El procedimiento general para construir las zonas de Brillouin en dos dimensiones se representa en la **Figura 9** y se describe a continuación: (a) se centra en un punto del espacio recíproco y se dibujan líneas hacia sus vecinos más cercanos; (b) se dibujan las bisectrices de cada línea (a estas líneas se les conoce también como planos de Bragg); (c) la primera zona de Brillouin es aquella que se encuentra encerrada entre los primeros planos de Bragg; (d) se repite el procedimiento con los segundos vecinos más cercanos.

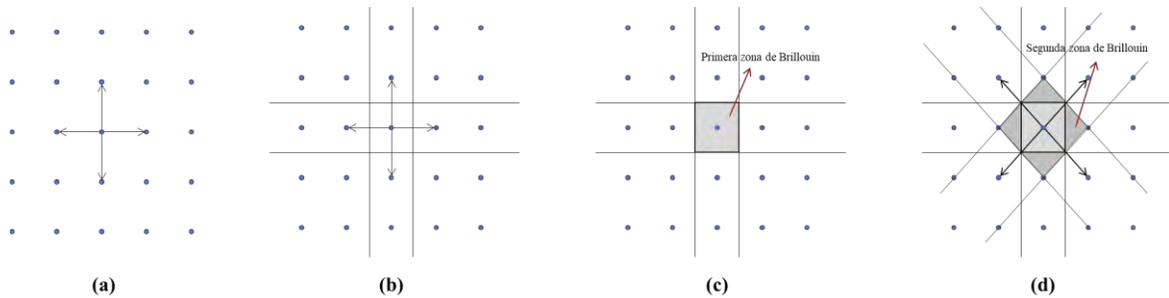


Figura 9. Esquema general de las zonas de Brillouin.

La importancia de usar el espacio recíproco radica principalmente por el teorema de Bloch [82], el cual establece que las funciones de onda de un sólido cristalino pueden escribirse como la multiplicación de una función plana periódica y una función exponencial compleja. Con lo anterior, el análisis matemático y los tiempos de cálculo computacional se ven reducidos enormemente.

2.2.3 Modelo del enlace fuerte

El modelo del enlace fuerte se basa en la idea de que los orbitales atómicos están fuertemente ligados a sus átomos y esta fuerza disminuye rápidamente conforme aumenta la separación con respecto a su centro [78]. Este modelo se basa en la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO, por sus siglas en inglés).

La ecuación de Schrödinger de las funciones de onda de los orbitales atómicos (ϕ_i) se puede escribir como:

$$H_a \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) . \quad 2.6$$

Donde H_a es el hamiltoniano atómico y ε_i es la energía del nivel i de un átomo aislado. Las funciones de onda decaen rápidamente cuando se aleja del punto $r = 0$. Por tanto, la integral de solapamiento de orbitales de átomos separados se denota como:

$$\gamma(|R|) = \int \phi_i^*(r) H \phi_i(r + R) dr . \quad 2.7$$

Aquí, R es un vector de traslación en el espacio real. Lo anterior puede verse gráficamente de la **Figura 10**.

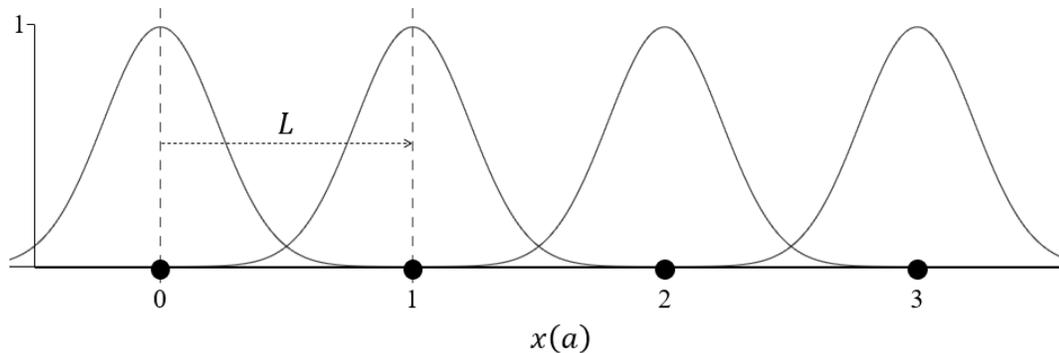


Figura 10. Orbitales atómicos en un cristal de una dimensión. Los vectores de traslación corresponden a $\mathbf{R} = 0, \pm a\mathbf{i}, \pm 2a\mathbf{i}, \pm 3a\mathbf{i}, \dots$, y la separación atómica es L .

Siguiendo el formalismo del enlace fuerte, como los orbitales atómicos son ortonormales, entonces:

$$\int \phi_i^*(r) \phi_j(r + R) dr = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \text{ y } R = 0 \\ 0 & \text{si } i \neq j \text{ y } R \neq 0 \end{cases} . \quad 2.8$$

De manera que hay un leve solapamiento con los orbitales atómicos de los vecinos más cercanos como puede verse en la **Figura 10** [83].

2.3 Química computacional

La química cuántica no es más que la aplicación de la mecánica cuántica a problemas del área de la química [84]. Por otro lado, la mecánica cuántica es el estudio del comportamiento de la materia a escalas atómicas [85]. La química cuántica se utiliza como base para el estudio

de las propiedades físicas y químicas de los materiales, tales como parámetros estructurales de un sistema molecular, propiedades ópticas y electrónicas, reacciones químicas, entre muchas otras más.

Hoy en día la química cuántica se complementa fuertemente con la química computacional. Ésta se encarga del estudio de sistemas moleculares para determinar propiedades de interés a través de cálculos por medio de computadoras [86]. Existen dos ramas principales en las cuales están basados los métodos de la química computacional: métodos basados en la mecánica clásica y métodos basados en la mecánica cuántica.

2.3.1 Métodos basados en mecánica clásica

La mecánica molecular es la aplicación de la mecánica clásica a sistemas moleculares, donde los átomos se representan como esferas rígidas y el enlace se simula como un resorte. Lo anterior permite estudiar el enlace como un oscilador armónico siguiendo simplemente la Ley de Hooke. La energía potencial de un sistema molecular se puede calcular mediante:

$$V = V_s + V_\theta + V_t + V_w . \quad 2.9$$

Donde V_s es la energía de estiramiento del enlace, V_θ es la energía potencial debida al ángulo de enlace, V_t es la energía de torsión y V_w es la energía debida a las interacciones entre átomos no enlazados [84].

2.3.2 Métodos basados en mecánica cuántica

La mecánica molecular es un método sencillo de seguir y llevar a cabo en las computadoras y con un muy bajo costo computacional. Sin embargo, la desventaja principal es que los resultados no son realmente aproximados, perdiendo información valiosa a la hora de estudiar materiales a escalas microscópicas. Es por esto por lo que nacen los métodos basados en la mecánica cuántica, fundamentados a partir de la ecuación de Schrödinger (ver las **Ecuaciones 2.10** y **2.11**). La **Ecuación 2.10** se presenta en su forma independiente del tiempo, mientras que la **Ecuación 2.11** considera el tiempo como una variable. En las ecuaciones anteriores, ψ y Ψ son las funciones de onda independiente y dependiente del tiempo, respectivamente. $\hbar = 1.055197 \text{ J} \cdot \text{s}$ es la constante de Planck reducida, m es la masa de la partícula, i es la unidad imaginaria $i = \sqrt{-1}$, ∇^2 es el operador laplaciano definido

como $\partial/\partial r$, $V(r)$ es la función de energía potencial y E es la energía total del sistema. A los términos encerrados entre corchetes se les conoce como el operador hamiltoniano, H [87].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r), \quad 2.10$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t}. \quad 2.11$$

Existe una clasificación de los métodos basados en mecánica cuántica los cuales se presentan en la **Figura 11**. En los métodos *AB Initio*, el hamiltoniano está construido a partir de teoría y constantes físicas fundamentales, y están basados en métodos de función de onda. Uno de los pioneros en este tipo de métodos son los cálculos Hartree-Fock (HF) [88], los cuales consideran efectos de intercambio electrónico no clásico, pero no toman en cuenta la correlación. Los métodos semiempíricos sustituyen la cantidad de integrales del hamiltoniano por valores determinados a partir de resultados experimentales o previamente calculados por métodos de función de onda u otros [89]. Por último, los métodos basados en Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) calculan la energía a partir de la densidad electrónica total del sistema. Lo anterior reduce de problema de $3N$ variables (debido a la función de onda individual para cada electrón), donde N es el número de electrones, a un problema de solamente 3 variables.

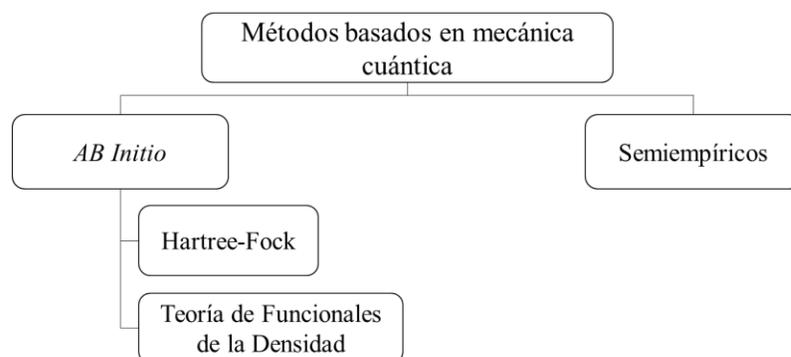


Figura 11. Métodos de la química computacional basados en mecánica cuántica.

El uso de estos métodos depende de la aplicación que se quiera efectuar. Por ejemplo, cuando aumenta el número de electrones en un sistema aumenta enormemente el costo computacional utilizando cálculos HF. Además, al no considerar la correlación electrónica,

los resultados no predicen de la mejor manera algunas propiedades. Los métodos semiempíricos, en general, reducen el costo computacional al no considerar tantas variables, lo cual genera resultados no tan aproximados en comparación a métodos basados en función de onda o en densidades. Por otro lado, DFT ha permitido estudiar sistemas moleculares con un costo computacional relativamente bajo y, al considerar también efectos de intercambio y correlación, entre otros, predice propiedades con resultados muy aproximados a la realidad.

2.3.3 Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

DFT se ha utilizado bastante a lo largo del tiempo debido a sus buenos resultados y costo computacional. DFT nace a partir de los teoremas de Hohenberg y Kohn (HK) [90], quienes demostraron que la energía de un sistema puede ser determinada a partir de la densidad electrónica $n(r)$. Además, probaron también que la densidad electrónica que minimiza la energía es la densidad electrónica del estado fundamental. La energía de un sistema, según HK, se expresa como:

$$E[n(r)] = \int v(r)n(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} dr dr' + G[n(r)]. \quad 2.12$$

La primera integral es la energía de interacción entre los electrones y el potencial generado por los núcleos atómicos. La segunda integral es la energía de repulsión de Coulomb de los electrones, y $G[n(r)]$ es un funcional que cual incluye la energía cinética $T[n(r)]$ y la energía de correlación-intercambio $E_{xc}[n(r)]$.

Hohenberg y Kohn no resuelven el problema de cómo calcular la energía, ya que no se sabe cómo calcular la densidad electrónica del estado basal. Para ello, en 1965, Kohn y Sham (KS) [91] idearon un método para determinar $n(r)$ en el estado fundamental (lo cual posteriormente se generalizó para estados excitados). El diagrama presentado en la **Figura 12** describe el proceso general para el cálculo de la densidad.

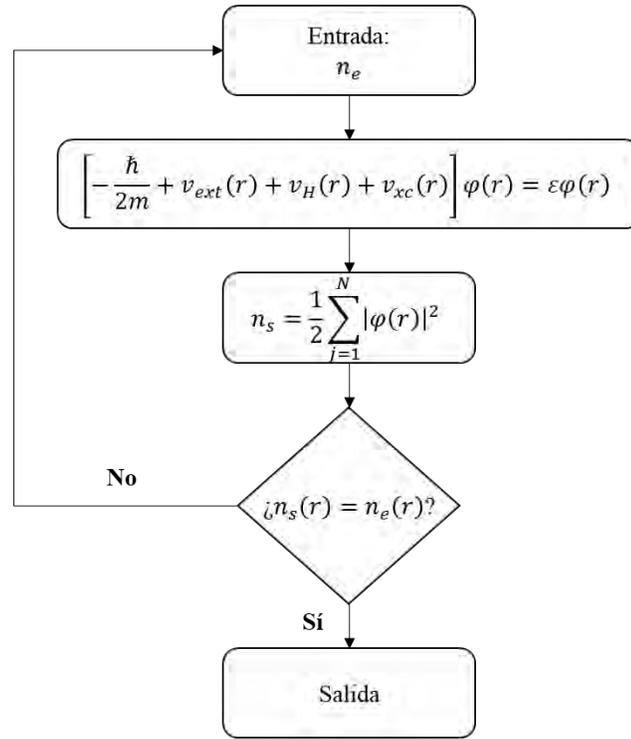


Figura 12. Diagrama del cálculo de autoconsistencia de Kohn-Sham.

Lo primero es suponer una densidad de prueba $n_e(r)$ a partir de considerar un problema de electrones no interactuantes e introducirla en la **Ecuación 2.10**. Al resultado se le conoce como la ecuación de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} + v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \right] \varphi(r) = \varepsilon \varphi(r), \quad 2.13$$

donde v_{ext} es un potencial de interacción núcleo-electrón, v_H es el potencial de Hartree local determinado por:

$$v_H = \int \frac{n(r')}{|r - r'|} d^3r'. \quad 2.14$$

Luego v_{xc} es el potencial de correlación-intercambio definido como la derivada funcional:

$$v_{xc} = \frac{\delta E}{\delta n(r)}. \quad 2.15$$

En seguida se resuelve la ecuación determinando la función de onda $\varphi_s(r)$; a partir de esta función de onda se calcula la nueva densidad $n_s(r)$ a través de la **Ecuación 2.16**:

$$n_s(r) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N |\varphi(r)|^2. \quad 2.16$$

La densidad resultante se compara con la densidad inicial $n_e(r)$. Si se cumple que $n_s(r) \neq n_e(r)$ el ciclo se repite nuevamente hasta que $n_s(r) = n_e(r)$, si lo anterior sucede quiere decir que la densidad $n_s(r)$ es la densidad del estado fundamental. De manera rigurosa, $n_s(r)$ nunca será igual a $n_e(r)$ ya que es una aproximación. Sin embargo, se establecen condiciones de convergencia de manera tal que sean muy aproximadas, a esto se le conoce como condición de campo autoconsistente, SCF por sus siglas en inglés [85].

2.3.3.1 Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT)

Algunas propiedades de interés como la absorción o la emisión de luz no pueden ser determinadas a partir de DFT ya que no se puede calcular una interacción con el campo electromagnético a partir de la ecuación de KS basada en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Para ello, Runge y Gross [92] reformularon DFT demostrando un teorema similar a los de HK, pero ahora considerando el tiempo como una variable en las ecuaciones de KS. Esto permite la interacción de la materia con un campo electromagnético. A esta reformulación se le conoce hoy en día como TD-DFT, y con su uso es posible determinar energías de excitación, así como espectros de absorción UV-Vis y de emisión de luz.

2.3.3.2 Clasificación de métodos DFT

En la actualidad hay una gran variedad de métodos basados en DFT para determinar la energía de correlación-intercambio. En la **Figura 13** se representa un esquema de escalera conocida como “Escalera de Jacob” nombrada así por John Perdew [93].

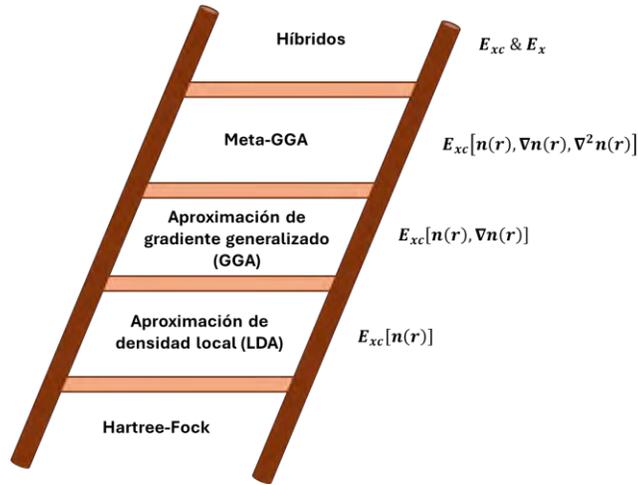


Figura 13. Escalera de Jacob de aproximación en DFT en la energía de correlación-intercambio.

En la parte más baja de la escalera se encuentran los métodos HF.

En el primer escalón se encuentran los métodos de aproximación de densidad de espín local (LSDA, de sus siglas en inglés), donde la energía es un funcional que depende únicamente de la densidad electrónica considerando los espines α y β representados por flechas respectivamente:

$$E_{xc}^{LSDA}[n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{LSDA} \left(n^\uparrow(r), n^\downarrow(r) \right) dr . \quad 2.17$$

En la ecuación anterior, ε_{xc}^{LSDA} es la energía de correlación-intercambio de cada partícula. Los métodos LSDA suelen tener buenos resultados al momento de estudiar configuraciones de sólidos. Sin embargo, no predicen de manera precisa interacciones intramoleculares. Algunos funcionales de este tipo son el funcional Hartree-Fock Slater (HFS) [94] y el funcional Vosko-Wilks-Nusair (VWN) [95].

La segunda sección de la escalera es representada por los métodos de aproximación de gradiente generalizado (GGA, de sus siglas al inglés). En estos métodos, la energía depende tanto de la densidad como su gradiente $\nabla n(r)$, es decir, considera los cambios en la densidad en cada punto del sistema. Dicha energía se construye de manera general como:

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{GGA} \left(n^\uparrow(r), n^\downarrow(r), \nabla n^\uparrow(r), \nabla n^\downarrow(r) \right) dr . \quad 2.18$$

La adición del gradiente mejora las aproximaciones al momento de estudiar energías de interacción entre superficies y otros sistemas. El método más popular de DFT es un GGA y es el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof conocido como PBE [96,97]. Otros ejemplos de funcionales GGA son LYP [98,99], B88 [100] y P86 [101].

En el tercer escalón están los métodos Meta-GGA, los cuales incluyen una dependencia de la energía cinética $\nabla^2 n(r) = \tau$ remanente de electrones interactuantes en el sistema. Así pues, la expresión general de estos métodos se escribe como:

$$E_{xc}^{MGGA}[n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{MGGA}(n^\uparrow(r), n^\downarrow(r), \nabla n^\uparrow(r), \nabla n^\downarrow(r), \tau) dr . \quad 2.19$$

Por mencionar algunos funcionales Meta-GGA están el funcional SCAN [102] y los funcionales desarrollados por el grupo de trabajo de Zhao y Truhlar: M06-L [103], M11-L [104], MN12-L [105] y MN15-L [106].

En el último escalón se encuentran los métodos híbridos. Estos se construyen considerando la energía de correlación-intercambio GGA o Meta-GGA añadiendo un porcentaje del intercambio exacto de HF. La **Ecuación 2.20** muestra la representación general de estos métodos:

$$E_{xc}^{h\u00edbrido} = E_{xc}^{DFT} + a(E_x^{HF} - E_x^{DFT}) . \quad 2.20$$

En la ecuación anterior, E_{xc}^{DFT} es el funcional ya sea por un método GGA o por uno Meta-GGA. Los métodos híbridos resuelven varios problemas, entre los cuales se destaca la predicción de las brechas energéticas HOMO-LUMO y la estimación de energías de excitación para los espectros de absorción UV-Vis. El presente trabajo hace uso de métodos híbridos. Los híbridos Meta-GGA que se utilizan son M06 [103], con un porcentaje de intercambio exacto de 27%, M06-2X [103] con el doble de intercambio que M06, y MN15 [107] con un intercambio de 44%. Por otro lado, los funcionales híbridos GGA en la presente investigación son CAM-B3LYP [108] con un porcentaje de intercambio que va desde 19 a 65%, y ω B97X-D [109] con un intercambio exacto de corto alcance de 22% y a largo alcance de 100%.

2.3.4 Teoría de Funcionales de la Densidad del Enlace Fuerte (DFTB)

El modelo del enlace fuerte introducido en la **Sección 2.2.3** se puede extender haciendo uso de DFT. A este desarrollo se le conoce como Teoría de Funcionales de la Densidad del Enlace Fuerte (DFTB). Este modelo consiste en una expansión de segundo orden de la energía de KS con respecto a las fluctuaciones de densidad de carga [110,111]. La parametrización aplicando DFTB se desarrolló de forma semiempírica a partir de cálculos DFT. Lo anterior, disminuye el costo computacional y mantiene una gran aproximación en la mayoría de las predicciones de parámetros estructurales y electrónicos.

2.3.5 Conjunto base

Un conjunto base es un grupo de funciones que describen las regiones en el espacio ocupadas por los orbitales atómicos. Para definir un nivel de cálculo por DFT es necesario considerar tanto el funcional a utilizar, así como el conjunto base. Esto deberá definirse a través de consideraciones específicas del sistema estudiado.

Existen varios tipos de conjuntos base, por ejemplo, están aquellos que están basados en orbitales tipo Slater (STO- n G) [112,113], donde n representa el número de funciones gaussianas utilizadas para describir las regiones específicas de los orbitales STO. Por otro lado, están los conjuntos base de Pople [114] con una notación de la forma X-YZG, donde X representa la cantidad de funciones gaussianas (G) que se utilizan para describir los orbitales atómicos internos; Y y Z son el número de ecuaciones que se utilizan para estudiar la capa de valencia, Y para la región más interna y Z para la parte más externa. A este tipo de conjuntos base se les conoce como conjuntos doble zeta, ya que utilizan dos grupos de ecuaciones para la capa más externa del átomo. Si se añade otro grupo, es decir, X-YZW se le conoce como triple zeta. Un ejemplo muy común de conjunto triple zeta es el 6-311G. En adición, pueden extenderse las regiones de estos orbitales añadiendo funciones difusas denotadas por + y ++. Por ejemplo, un conjunto base doble zeta tipo Pople sería 6-31+G. También es posible agregar orbitales atómicos extra a partir de funciones polarizadas. Un caso particular sería la adición de orbitales tipo “d” a átomos de la segunda fila de la tabla periódica y, siguiendo el ejemplo anterior, su notación quedaría como 6-31+G(d). Se han formulado conjuntos base que ya incluyen funciones polarizadas desde su construcción, un

ejemplo es el conjunto DZVP [115,116], el cual es definido como doble zeta de valencia dividida polarizada.

2.4 Propiedades vibracionales

Las moléculas con enlaces covalentes absorben radiación en la región del infrarrojo (de 0.7 a 100 μm). Dicha absorción provoca vibraciones, las cuales se pueden estudiar a partir de la mecánica clásica simulando como si el enlace entre dos átomos se efectuara a través de un resorte. Con esto la frecuencia de vibración se determina por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad 2.21$$

En la **Ecuación 2.21**, c es la velocidad de la luz (3×10^9 m/s) k es la constante de rigidez del resorte y μ es la masa reducida del sistema. Si se consideran dos átomos con masa m_a y m_b , la masa reducida se expresa como:

$$\frac{m_a m_b}{m_a + m_b} \quad 2.22$$

Existen dos tipos de vibraciones: de estiramiento y de flexión (véase la **Figura 14**). En la vibración por estiramiento se produce un alargamiento y acortamiento simultáneo del enlace. Por otro lado, las vibraciones de flexión participan al menos tres átomos y los enlaces presentan oscilación.

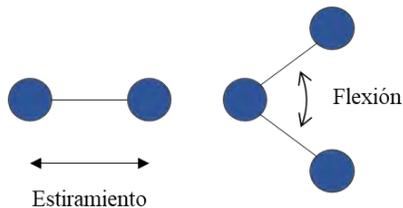


Figura 14. Modos de vibración en moléculas.

2.5 Absorción

Algunas de las propiedades de interés en ciencia de materiales son las propiedades ópticas, las cuales tratan de la interacción entre la materia con la luz. En especial una de estas propiedades es la absorción de radiación. Un material puede absorber radiación en diferentes intervalos del espectro electromagnético, produciendo transiciones de diferente tipo. En la

región del UV-Vis, la absorción provoca una excitación de un electrón de los orbitales ocupados hacia los orbitales desocupados. La energía necesaria para que esta transición ocurra se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$E = h\nu, \quad 2.23$$

donde h es la constante de Planck con un valor de $h = 6.26 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ y ν es la frecuencia de la longitud de onda de la radiación incidente. La frecuencia es inversamente proporcional a la longitud de onda, definiéndose como $\nu = c/\lambda$ en la que c es la velocidad de la radiación incidente y λ la longitud de onda [117]. Por lo tanto, la **Ecuación 2.23** puede expresarse como:

$$E = \frac{hc}{\lambda}. \quad 2.24$$

La **Ecuación 2.24** implica que, a mayor longitud de onda, menor será la energía necesaria para provocar una excitación electrónica y, cuanto menor sea λ , mayor será la energía. La transición electrónica de menor energía ocurre del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) al orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) como puede observarse en la **Figura 15**.

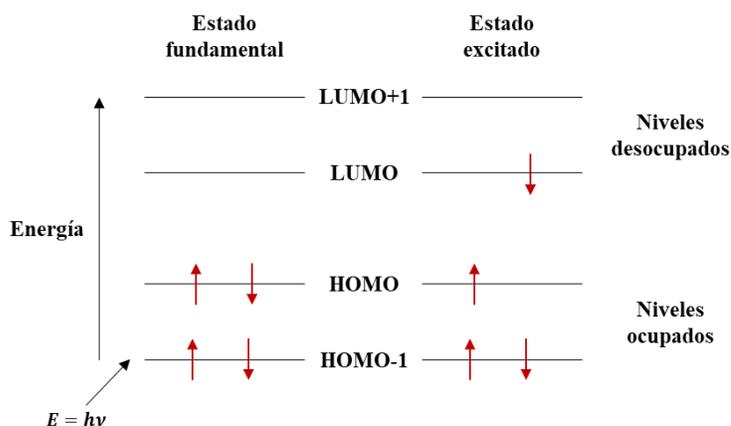


Figura 15. Transición electrónica de HOMO a LUMO.

En las moléculas, existen dos tipos de orbitales moleculares: orbitales σ y orbitales π . Los orbitales σ son aquellos que se forman a partir de un traslape frontal entre los orbitales atómicos, mientras que los orbitales π se construyen con el traslape de los orbitales atómicos de manera lateral [118], como se muestra en la **Figura 16**.

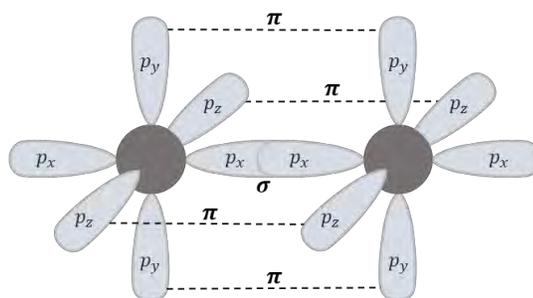


Figura 16. Traslape de orbitales atómicos para formar orbitales moleculares σ y π .

En un enlace sencillo solo existen enlaces del tipo σ (**Figura 17a**). En un doble enlace hay un orbital molecular σ y un orbital molecular del tipo π (**Figura 17b**). Por último, en un triple enlace se forman un enlace σ y dos orbitales π (**Figura 17c**).

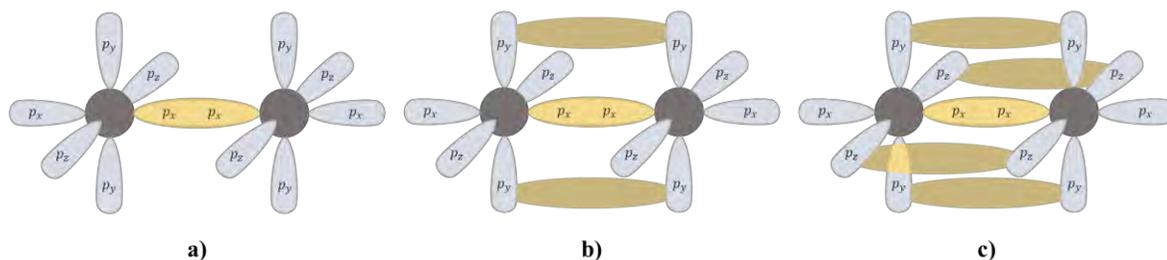


Figura 17. Representación de los orbitales moleculares en un a) enlace sencillo, b) doble enlace y c) triple enlace.

A partir de lo anterior, es fácil ver que hay un mayor traslape en los orbitales moleculares σ , por lo tanto, se deduce que se requiere menor energía para formar este tipo de enlace. Por otro lado, los orbitales π no se traslapan tan fuerte como los orbitales σ , entonces los orbitales moleculares π presentan una mayor energía en comparación con los orbitales σ . Es posible representar gráficamente un diagrama de niveles de energía (ver la **Figura 18**) donde los orbitales σ^* y π^* son orbitales de antienlace. Además, existe el nivel n , los cuales son generados por los pares de electrones libres en el sistema. Con lo anterior descrito, al ser los niveles σ , π y n estados ocupados y σ^* y π^* las transiciones posibles son de $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. De las anteriores, la transición de menor energía es la transición $n \rightarrow \pi^*$. En el espectro de absorción de UV-Vis, las transiciones observables comúnmente son de $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. Por lo general, las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ se ubican a longitudes de onda más hacia el azul en comparación a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$, debido a que

la energía necesaria para esta última es menor. Por otro lado, la intensidad en las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ es prominentemente mayor [119].

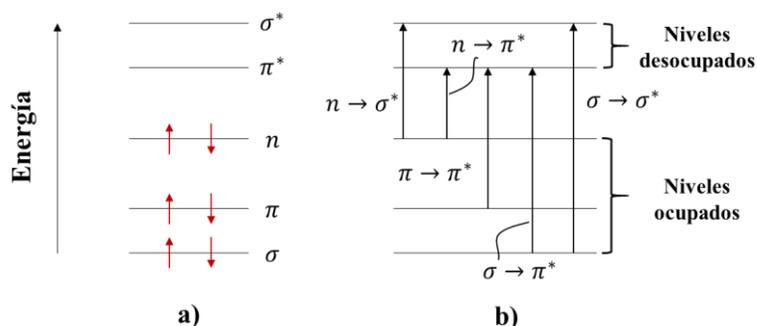


Figura 18. Transiciones electrónicas en orbitales moleculares.

Los complejos de Cu(I) presentan propiedades de absorción bastante interesantes, ya que, como se mencionó anteriormente, llegan a absorber en el rango del visible. Los ligandos en este tipo de complejos generalmente están conformados por grupos cromóforos, es decir, grupos con enlaces dobles presentes. Además, comúnmente presentan alternación de enlaces sencillos y dobles, provocando una deslocalización electrónica y confiriéndole mayor estabilidad [120]. Por tanto, es de esperarse que el complejo presente una absorción debida a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ intensas del mismo ligando. Además, dado que el Cu(I) forma enlaces covalentes coordinados con los ligandos a través del nitrógeno, se producen transiciones del tipo metal-ligando, donde la densidad electrónica en sus estados más altos ocupados es transferida hacia los orbitales π^* de los ligandos. La transición anterior, por lo general se encuentra en el rango del visible, ya que la energía requerida para transferir un electrón en estos estados hacia uno desocupado es significativamente menor a la energía requerida para llevar a cabo una transferencia $\pi \rightarrow \pi^*$.

2.6 Solvatación

La solvatación juega un rol importante debido a que la interacción del solvente con el soluto de interés aumenta el grado de estabilidad de este último. Esto se debe a las fuerzas de interacción intermoleculares entre el soluto y el solvente [121]. No cualquier solvente es ideal para todas las moléculas, sino que hay ciertas consideraciones que deben contemplarse para la elección de éste. Por ejemplo, se tiene que valorar que el rango de absorción del solvente no se encuentre en las mismas regiones que los rangos de absorción del soluto. Además, se

debe tomar en cuenta también que la polaridad del solvente debe tener la misma tendencia en comparación con la polaridad del soluto. Esto se debe a que los solventes polares disuelven fácilmente a moléculas polares y los solventes no polares disuelven a los solutos no polares [119].

Un factor de interés que abona en la parte experimental es el cálculo de la energía libre de solvatación, la cual representa si un compuesto es soluble o no, así como también la facilidad de solubilizarse. En cálculos teóricos este valor puede ser calculado otorgando una perspectiva más amplia en cuanto a la elección del solvente a futuro.

La solvatación puede ser simulada a través de cálculos DFT de manera implícita, es decir, no considera las interacciones entre el soluto con la estructura del solvente, sino que se propone una región en el espacio donde el soluto interacciona con esa región, la cual contiene la información esencial del solvente utilizado. Existen diferentes métodos de solvatación en la química computacional, dentro de estos se destaca el formalismo de ecuaciones integrales del modelo continuo polarizable (IEF-PCM) [122–124]. El modelo IEF-PCM integra ecuaciones que describen la estructura del solvente y las interacciones específicas con el soluto tratándolo como un medio continuo polarizable. Este método ha sido ampliamente utilizado para la determinación de propiedades estructurales y optoelectrónicas. A pesar de sus excelentes resultados, el método IEF-PCM no es el adecuado al momento de determinar la energía libre de solvatación. Para ello se hace el uso del modelo SMD [125], el cual, a diferencia del método IEF-PCM, considera la densidad electrónica del solvente y describe la interacción a través de una función de densidad electrónica del solvente alrededor del soluto.

2.7 Reactividad química

De manera general, la reactividad química estudia la forma en que una molécula responde al interactuar con otras especies [126]. Existen diferentes parámetros para medir dicha respuesta y el tipo de acción que conlleva. La reactividad química se trabaja por dos medios: por el teorema de Koopmans' [127] y por DFT conceptual [128].

El teorema de Koopmans' establece que, en un sistema de capa cerrada en la teoría restringida de Hartree-Fock (RHF) [129], el potencial de ionización (I), es decir, la energía necesaria para arrancar un electrón de un sistema, es igual al negativo de la energía HOMO. En contra

parte, la energía requerida para que un sistema acepte electrones (afinidad electrónica, A) es igual al valor negativo del nivel LUMO. Lo anterior se resume en dos ecuaciones:

$$I = -E_{HOMO} , \quad 2.25$$

$$A = -E_{LUMO} . \quad 2.26$$

A pesar de la facilidad que esto conlleva, el teorema de Koopmans' es exacto solamente en RHF, mientras que en DFT no lo es, sino que solamente se aproxima.

Para llevar a cabo los cálculos de energía de ionización y de afinidad electrónica a través de cálculos DFT también se hace uso de DFT conceptual, donde el potencial de ionización y la afinidad electrónica se determinan, respectivamente, a partir de:

$$I = E_{N-1} - E_N , \quad 2.27$$

$$A = E_N - E_{N+1} , \quad 2.28$$

donde E_N es la energía en estado neutro del sistema, E_{N+1} es la energía en estado anión y E_{N-1} es la energía en estado catión. El uso de DFT conceptual ha sido de mucha utilidad y ha tenido mucho auge en los últimos años a consecuencia de sus buenas estimaciones. A continuación, se expone una breve descripción de los parámetros de reactividad química:

- Dureza η : es la resistencia de una molécula para transferir carga intramolecular [130].
- Electronegatividad χ : mide la capacidad de la molécula para atraer electrones [130].
- Índice de electrofilicidad ω : indica la estabilidad de una molécula al estar en un ambiente saturado de electrones [131].
- Poder electrodonador ω^- : determina la capacidad para donar electrones [132].
- Poder electroaceptor ω^+ : mide la capacidad para aceptar carga electrónica [132].

En la **Sección 3.2.6** se indican las ecuaciones utilizadas para el cálculo de dichos parámetros, así como su utilidad en DSSC.

2.8 Aplicaciones de DFT en DSSC

El uso de DFT y TD-DFT en el área de diseño de sensibilizadores para DSSC da indicios de la eficacia de estos materiales. Por ejemplo, con el uso de DFT se predicen geometrías de mínima energía, propiedades vibracionales de los compuestos, energía y densidad de los

orbitales ocupados y desocupados, transiciones electrónicas y energías de excitación, espectros de UV-Vis, parámetros de reactividad química, mapas de potencial electrostático, cargas parciales de los elementos, etc. La parte computacional abona a la parte experimental, otorgando información adicional que no puede ser medida de manera directa experimentalmente. Además, utilizar la química computacional para predecir propiedades de interés es esencialmente útil al momento de elegir nuevos materiales a sintetizar tomando en cuenta los resultados previamente obtenidos por cálculos teóricos.

3 METODOLOGÍA

Se diseñaron 10 complejos homolépticos de Cu(I) novedosos para su potencial aplicación en DSSC, los cuales se muestran en la **Figura 19**. El estudio teórico inició a partir de una optimización de la geometría de cada uno de los compuestos haciendo uso del método semiempírico PM6 [133] utilizando el programa Gaussian 16 [134]. Posterior a ello, se tomó la geometría resultante del método PM6 y se hizo el cálculo de optimización y frecuencias por medio de DFT con un nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP (6-31G(d) para los átomos de C, N, O, H, y DZVP para el centro metálico de Cu(I)) en fase gas con un mallado ultrafino. Una vez hecho esto, se llevó a cabo un análisis conformacional, en el que se modificaron parámetros estructurales donde presentaran grados de libertad. Habiendo obtenido la geometría de menor energía en fase gas de cada uno de los complejos, se procedió a hacer el cálculo de optimización y frecuencias en fase solvatada. Para la elección del solvente, se realizó un estudio de solubilidad para determinar la capacidad de los complejos en diclorometano (DCM), etanol (EtOH), metanol (MeOH) y N-N-dimetilformamida (DMF). Se utilizó el modelo de solvatación universal basado en la densidad (SMD) [125]. Una vez definido el solvente, el resto de las simulaciones se realizaron a través del método IEF-PCM. A partir de los cálculos de optimización es posible encontrar los valores energéticos de los orbitales moleculares ocupados y desocupados. Además, la densidad de estos orbitales se puede extraer del archivo .chk de cada cálculo de optimización.

En seguida, se efectuó el cálculo de las energías de excitación a partir de TD-DFT utilizando el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP EtOH/IEF-PCM. Se empleó el protocolo de no equilibrio [135,136] y se tomaron en cuenta 20 estados excitados en el que se optimizó la transición metal-ligando. Los cálculos DFT anteriores se realizaron también haciendo uso de los funcionales MN15, M06-2X, CAM-B3LYP y ω B97X-D.

También, se realizaron cálculos de energía en los estados anión y catión para los sistemas ya optimizados. El cálculo se llevó a cabo utilizando nuevamente el funcional M06 con los conjuntos base 6-31G(d) y DZVP. A partir de estos resultados se determinaron los parámetros de reactividad química que se describen en la **Sección 3.2.6**.

Por último, se realizó un estudio de interacción entre los complejos y una superficie de TiO_2 en su fase anatasa. La superficie de dióxido de titanio se optimizó haciendo uso de DFTB, mientras que la interacción se realizó con GFN1-xTB.

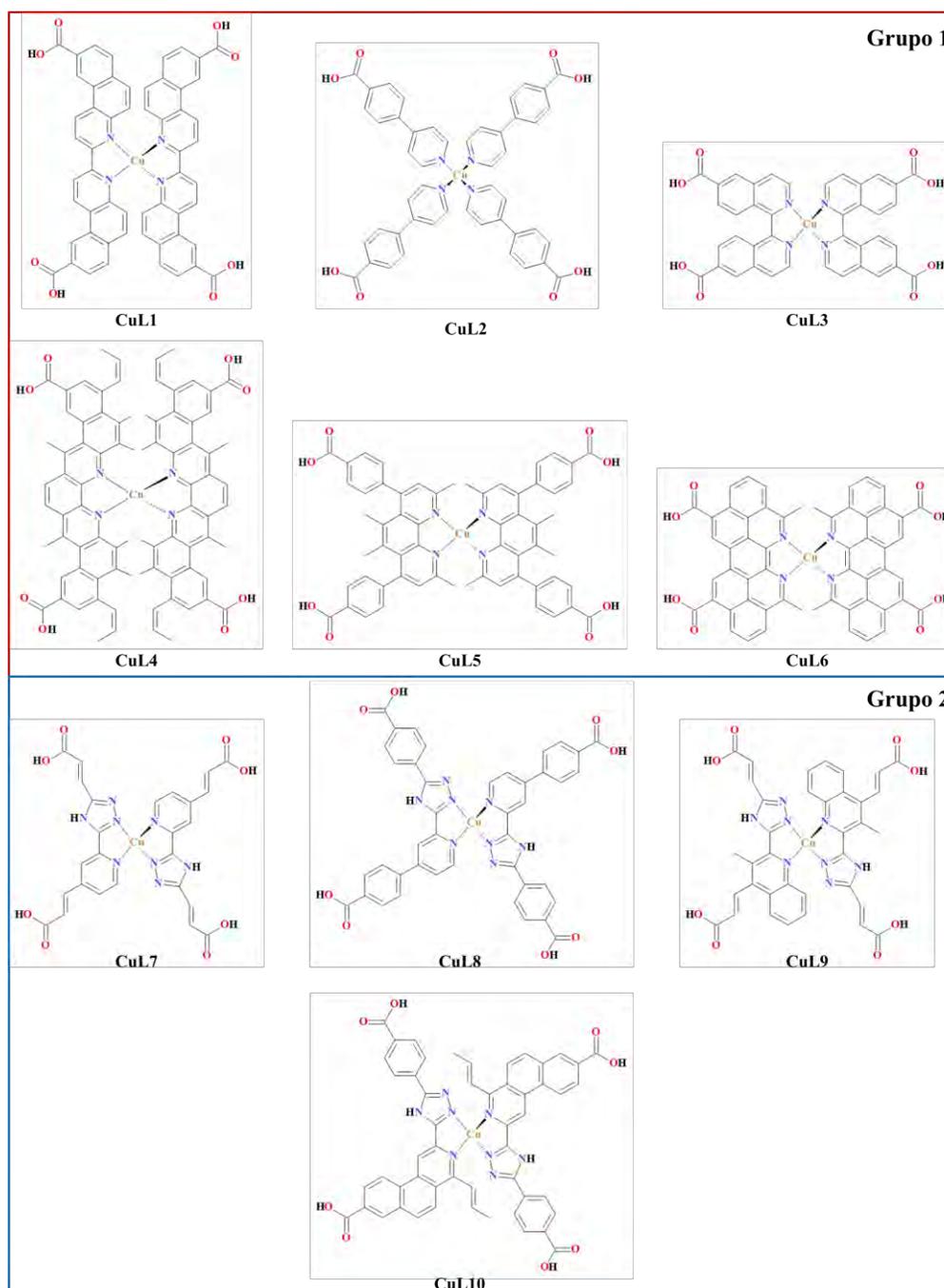


Figura 19. Estructura molecular de los complejos estudiados en la presente investigación.

3.1 Infraestructura

3.1.1 Laboratorios y equipos

El Laboratorio de Modelado Molecular y Cálculos Computacionales (LAMMCAC) de la Facultad de Ingeniería Mochis, cuenta con los siguientes equipos de cómputo:

- Dos estaciones de trabajo de 16 núcleos (32 enlaces), procesador Intel Xeon E5 2620v4 2.13 GHz, 64 GB de memoria RAM ECC y disco duro de 1 TB.
- Una estación de trabajo con dos procesadores Intel Xeon Six Core X5650 2.66 GHz (24 enlaces), 32 GB de memoria RAM ECC y disco duro de estado sólido de 128 GB.
- Una estación de trabajo con dos procesadores Intel Xeon Quad Core E5-2603 1.8 GHz (16 enlaces), 24 GB de memoria RAM ECC y disco duro de estado sólido de 128 GB.
- Una estación de trabajo con dos procesadores Intel Xeon E5-2690 V3 2.6 GHz 64 GB de memoria RAM ECC y un TB de disco duro SSD.
- Una estación de trabajo con un procesador Intel Xeon E5-2665 2.4 GHz 64 GB de memoria RAM y 512 GB de disco duro SSD.
- Una estación de trabajo con un procesador Intel Xeon E5-2690 V4 2.6 GHz 64 GB de memoria RAM ECC y 500 GB de disco duro.

Se cuenta con una colaboración con el Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV), permitiendo el acceso a los equipos de supercómputo “Prometeo”. Además, se tiene un licenciamiento de los paquetes computacionales Gaussian 16 [134] y GaussView 6 [137] por parte del CIMAV. En dichos programas se realizan los cálculos DFT en el presente trabajo.

Se cuenta también con una colaboración con el Dr. Juan Pedro Palomares Báez quien comparte su conexión al equipo de supercómputo Miztli de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), en el que se llevan a cabo los cálculos por medio de los paquetes de acceso libre DFTB+22.2 y xTB.

3.2 Técnicas de caracterización

En la presente investigación se utilizaron diferentes técnicas de caracterización a partir de cálculos teóricos las cuales fueron: análisis conformacional, solubilidad, espectros de

infrarrojo y ultravioleta visible (UV-Vis), niveles de energía y densidad de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas y determinación de parámetros optoelectrónicos y de reactividad química.

3.2.1 Análisis conformacional

El análisis conformacional se efectuó en cada uno de los 10 complejos, el cual consistió en la modificación de ángulos diedros en diversos puntos con grados de libertad. El análisis conformacional permite la obtención de una variedad de arreglos, los cuales presentan energías diferentes, ampliando el panorama de las estructuras que presentan mínimos locales y mínimo global. La conformación del mínimo global da lugar al arreglo en el estado basal.

3.2.2 Infrarrojo

El espectro de infrarrojo (IR) permite describir los enlaces covalentes presentes en los compuestos estudiados a partir de las vibraciones de dichos enlaces. Estas vibraciones son graficadas en el espectro IR en un rango de número de onda de 0 a 4000 cm^{-1} . La información necesaria para realizar estos gráficos se obtuvo del cálculo de frecuencias, la cual se procesó en el programa de acceso libre SWizard [138,139].

3.2.3 Solubilidad

El cálculo de solubilidad permite determinar en qué solvente es más soluble un sistema molecular. El objetivo es, principalmente, abonar a la parte experimental al momento de llevar a cabo la síntesis de los complejos y aumentar la eficacia en dicho proceso.

El cálculo de solubilidad se determina haciendo un cálculo de optimización y frecuencias a partir del método de solvatación basado en la densidad (SMD, de sus siglas en inglés) [125], el cual es una extensión (desarrollado por Truhlar y colaboradores) del método IEF-PCM [122–124]. Los solventes considerados para este cálculo fueron el diclorometano, etanol, metanol y N,N-dimetilformamida, los cuales son solventes ampliamente utilizados en la síntesis y evaluación de propiedades ópticas de este tipo de compuestos.

3.2.4 UV-Vis

Para su potencial uso en DSSC, una de las características más importantes que debe poseer un complejo es tener una amplia absorción de luz. Un buen sensibilizador deberá presentar absorción en el intervalo del visible y con el mayor desplazamiento batocrómico posible. La

razón radica principalmente en que, a mayor longitud de onda de absorción, menor será la energía necesaria para llevar a cabo la transición electrónica correspondiente.

La información requerida para el espectro de absorción UV-Vis se obtiene a partir del cálculo de las energías de excitación optimizando la transición metal-ligando. El archivo de salida es procesado en el programa SWizard [138,139].

3.2.5 Niveles de energía y densidad de los orbitales moleculares

Los niveles de energía de los orbitales que están involucrados en las transiciones electrónicas son de gran importancia para verificar que estos cumplan con las siguientes propiedades: (1) la energía de los orbitales ocupados debe estar por encima de la banda de valencia del TiO₂ de -7.2 eV; (2) también deberá estar por debajo del potencial redox del electrolito a utilizar (-4.8 eV para I⁻/I₃⁻); y (3) los niveles energéticos de los orbitales desocupados tiene que encontrarse por encima de la banda de conducción del TiO₂ de -4.0 eV para asegurar el transporte electrónico de los complejos al semiconductor en cuestión. Con los niveles de energía es posible obtener la brecha energética HOMO-LUMO, la cual es un parámetro de interés en sensibilizadores y está relacionado con la transferencia de carga.

En cuanto a la densidad de los orbitales moleculares, es importante encontrar que ocurra un transporte electrónico hacia los grupos de anclaje del complejo, dado que es por estos que ocurre el enlace con la superficie de dióxido de titanio favoreciendo así la transferencia de electrones hacia este último.

3.2.6 Reactividad química

Los parámetros de reactividad química se obtuvieron a partir de DFT conceptual, tomando como base las **Ecuaciones 2.27** y **2.28** para el cálculo del potencial de ionización y la afinidad electrónica, respectivamente. Con esto, es posible determinar los parámetros de dureza η , electronegatividad χ , índice de electrofilicidad ω , poder electroaceptor ω^+ y poder electrodonador ω^- .

La dureza se determina a partir de:

$$\eta = I - A . \quad 3.1$$

Donde I es el potencial de ionización y A es la afinidad electrónica. Cuanto menor sea el valor de la dureza, mayor será la facilidad de realizar transferencia de carga intramolecular [130].

La electronegatividad se define como:

$$\chi = -\frac{1}{2}(I + A) = -\mu. \quad 3.2$$

En la **Ecuación 3.2** el valor de μ es conocido como el potencial químico y su negativo es igual al valor de la electronegatividad. A valores más negativos de χ mayor será la capacidad de atraer electrones [130].

El índice de electrofilicidad es calculado a partir de la **Ecuación 3.3**:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}. \quad 3.3$$

Como $\mu^2 = \chi^2$, entonces la **Ecuación 3.3** puede reescribirse como:

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta}. \quad 3.4$$

Cuanto más altos sean los valores altos de ω mayor será la estabilidad del sistema en presencia de cargas externas [131].

El poder electrodonador y poder electroceptor se determinan, respectivamente, a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\omega^- = \frac{(3I + A)^2}{16\eta}, \quad 3.5$$

$$\omega^+ = \frac{(I + 3A)^2}{16\eta}. \quad 3.6$$

A valores más pequeños de ω^- mayor será el carácter donador de la molécula. Por otro lado, cuanto más grandes sean los valores de ω^+ mayor será la tendencia a aceptar carga externa [132].

3.2.7 Parámetros optoelectrónicos relacionados con la eficiencia

3.2.7.1 Fuerzas de conducción electrónica

La fuerza de conducción electrónica implica dos términos de bastante importancia: la energía libre de inyección electrónica, ΔG_{inj} y la energía libre de regeneración electrónica, ΔG_{reg} . ΔG_{inj} indica la capacidad del colorante a inyectar electrones hacia el semiconductor y se determina por [140]:

$$\Delta G_{inj} = E_{ox}^{S*} - E_{BC} . \quad 3.7$$

Donde E_{BC} es la energía en valor absoluto de la banda de conducción del TiO_2 (4.0 eV); E_{ox}^{S*} es el potencial de oxidación del estado excitado, calculado por $E_{ox}^{S*} = E_{ox}^S - E_{\lambda}$, en el que E_{ox}^S es el potencial de oxidación en el estado fundamental ($-E_{HOMO}$) y E_{λ} es la energía asociada a la máxima longitud de onda de absorción. Cuanto menor sea el valor de ΔG_{inj} , mayor será la inyección de electrones en la superficie de TiO_2 .

La energía libre de regeneración, ΔG_{reg} , indica la capacidad de regeneración del colorante a partir de su oxidación al transferir carga hacia el semiconductor, y es calculado a partir de [141]:

$$\Delta G_{reg} = E_{Redox} - E_{HOMO} . \quad 3.8$$

En la **Ecuación 3.8**, E_{Redox} es el potencial redox del electrolito y E_{HOMO} es la energía en el nivel HOMO.

Los valores necesarios para determinar estos parámetros se encuentran en la información referente las transiciones electrónicas del cálculo de estados excitados.

3.2.7.2 Energía de enlace del excitón

Al momento de que un electrón es transferido de un nivel ocupado a uno desocupado, queda un “hueco” en la banda de valencia del sensibilizador con carga positiva. El electrón y el hueco pueden unirse por fuerzas electrostáticas, formando lo que se conoce como excitón. Así, pues, la energía de enlace del excitón, E_b , se puede definir como la energía necesaria para mantener separado al electrón de la vacancia y se calcula según la **Ecuación 3.9**, donde ΔE es la brecha HOMO-LUMO y E_{λ} , nuevamente, es la energía asociada a la máxima

longitud de onda de absorción [142]. Valores pequeños de E_b contribuyen a una mayor energía de conversión de la celda solar.

$$E_b = \Delta E - E_\lambda . \quad 3.9$$

3.2.7.3 Eficiencia de recolección de luz

La eficiencia de recolección de luz se calcula a partir de [143]:

$$LHE = 1 - 10^{-f} . \quad 3.10$$

Donde f es la fuerza del oscilador correspondiente a la transición de mayor longitud de onda en el espectro de absorción.

Este parámetro permite describir la recolección de radiación incidente en la longitud de onda máxima de interés.

3.2.7.4 Tiempo de vida de estado excitado

Es posible determinar el tiempo de vida del estado excitado a partir de la ecuación

$$\tau_s = \frac{1.499}{f E_\lambda^2} . \quad 3.11$$

Donde f es la fuerza del oscilador y E_λ es la energía, en cm^{-1} , de la transición electrónica de interés. Si el tiempo de vida es muy pequeño, aumenta la probabilidad de que el sensibilizador dé lugar a procesos de recombinación [144].

3.3 Interacción de los complejos de Cu(I) con la superficie de TiO_2

La interacción entre los complejos de Cu(I) y el semiconductor de TiO_2 en fase anatasa se realizó por medio de los paquetes computacionales de acceso libre DFTB+22.2 [145] y xTB [146]. Se optimizó una red de $(\text{TiO}_2)_{96}$ extendiendo la celda unitaria sobre el eje x y sobre el eje y . La red de dióxido de titanio se optimizó considerando la dispersión de Lennard-Jones [147,148] y utilizando los parámetros Slater-Koster *tiorg-0-1* [149] para las interacciones entre los átomos Ti–O y Ti–Ti, mientras que para las interacciones de O–O se tomaron los parámetros *mio* [150]. Los puntos k utilizados para la optimización fueron de $2 \times 2 \times 4$.

La interacción entre el colorante y la superficie se llevó a cabo utilizando el código xTB a través del método GFN1-xTB [151]. La estructura de entrada de cada complejo fue la obtenida por el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP, mientras que la estructura de entrada del TiO₂ fue la resultante del método DFTB. Los puntos k utilizados en esta simulación fueron de $1 \times 1 \times 1$.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis conformacional

Se realizó una primera optimización de la geometría con el método semiempírico PM6. En seguida, el análisis conformacional se efectuó con un nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP en fase gas. En la **Figura 20**, se muestra el proceso de análisis conformacional del compuesto CuL1. La primera optimización arrojó una energía de -4612.312 Hartree. Luego se modificó la orientación de un hidrógeno en la zona del grupo de anclaje colocándolo en dirección opuesta al oxígeno perteneciente al carbonilo (C=O), lo cual provocó una energía de -4612.304 Hartree, mayor a la primera optimización. La segunda modificación fue orientar todos los hidrógenos al lado contrario del carbonilo, también resultando en una energía mayor siendo ésta de -4612.277 Hartree. Esto confirma que los hidrógenos, al tener una carga parcial positiva, tienden a ser mayormente atraídos por la carga parcial negativa del oxígeno, la cual es debida a los pares de electrones libres. En seguida, se analizó el cambio de energía al intercambiar la posición del carbonilo (C=O) por la del grupo alcohol (O-H) donde se observó que la energía cambia mínimamente en comparación a la primera optimización. Por último, los ligandos se orientaron de tal forma que los planos formados por estos quedaran perpendiculares entre sí y, como resultado, la geometría regresó a su estado inicial, confirmando que la configuración genera el mínimo global de energía. El mismo procedimiento se realizó para cada uno de los compuestos, modificando ángulos de enlace y ángulos diedros donde se presenten mayores grados de libertad. Estos resultados se incluyen en el **Anexo 7.1**.

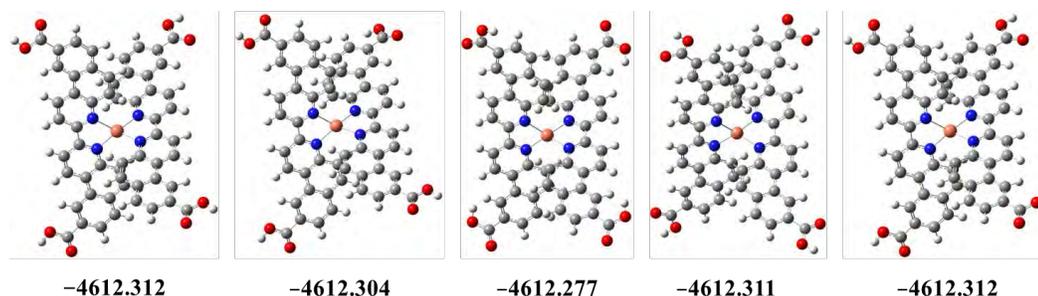


Figura 20. Estructuras utilizadas para el análisis conformacional y energías en Hartree del compuesto CuL1.

4.2 Parámetros estructurales

Se midieron longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros representativos en cada uno de los compuestos. Además, se determinó el tipo de geometría que presentan a través del uso del parámetro τ_4 que se calcula como:

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\theta + \varphi)}{141^\circ}. \quad 4.1$$

Donde θ y φ son los ángulos más grandes de N–Cu–N. Un valor de $\tau_4 = 1$ consiste en una geometría tetraédrica perfecta; un valor de $\tau_4 = 0.85$ es una geometría piramidal trigonal; y una geometría plana se presenta cuando el valor de τ_4 tiende a cero [152]. La **Tabla 1** muestra los parámetros estructurales mencionados en el párrafo anterior, así como el valor de τ_4 para cada uno de los compuestos.

Tabla 1. Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) característicos de los complejos CuL1–CuL10 con un nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP en solvente etanol utilizando el modelo IEF-PCM.

Parámetro	CuL1	CuL2	CuL3	CuL4	CuL5	CuL6	CuL7	CuL8	CuL9	CuL10
Cu–N1	2.07	2.07	2.07	2.11	2.06	2.08	2.10	2.11	2.03	2.13
Cu–N2	2.07	2.07	2.07	2.07	2.06	2.08	2.04	2.04	2.11	2.04
Cu–N3	2.07	2.07	2.07	2.11	2.06	2.08	2.04	2.11	2.03	2.04
Cu–N4	2.07	2.07	2.07	2.07	2.06	2.08	2.10	2.04	2.11	2.13
C–O1	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21
C–O2	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34
N1–Cu–N2	80.05	106.64	80.44	82.40	80.09	81.27	80.66	80.53	79.35	80.28
N1–Cu–N3	130.94	110.91	125.65	148.15	125.68	129.66	125.12	116.94	129.63	129.07
N3–Cu–N4	80.06	106.57	80.44	82.35	80.13	81.27	80.66	80.53	79.34	80.41
N4–Cu–N2	131.10	110.92	125.62	132.22	125.59	129.62	124.83	132.13	119.58	132.71
N1–N2–N3–N4	–73.16	–71.93	81.33	–57.36	81.93	73.94	80.64	–82.98	–84.58	–69.69
C2–C3–C4–C5		–34.39		141.06				–35.23	56.77	
C6–C7–C8–C9		–34.15		142.50				34.59	57.77	
N3–C2–C3–C4										131.32
N4–C5–C6–C7										–137.06
τ_4	0.70	0.98	0.77	0.56	0.77	0.71	0.78	0.79	0.79	0.70

Todos los compuestos registraron longitudes de enlace Cu–N acordes a la literatura. La geometría que se presentó en la mayoría de los complejos es una geometría piramidal trigonal distorsionada, es decir, del tipo balancín (ver **Figura 21**). Los valores correspondientes de τ_4 van desde 0.56 a 0.98. El compuesto CuL2 tiene una geometría tetraédrica casi perfecta, lo

cual es validado por el valor de $\tau_4 = 0.98$. La razón radica en el hecho de que los ligandos no forman quelatos alrededor del centro metálico, lo cual les confiere menor rigidez y, al interactuar un ligando con otro, tienden a repelerse hasta orientarse en un tetraedro. El compuesto CuL4 presentó una geometría tipo balancín más plana en comparación al resto de los complejos. Por otro lado, los ligandos no se encontraron sobre su mismo plano, de hecho, se formaron ángulos diedros de hasta 142° entre estos mismos. La configuración que adoptó el complejo CuL4 se atribuye a las fuertes interacciones $\pi - \pi$ de los anillos aromáticos provocando un apilamiento π producido por las fuerzas de London. Los ligandos del compuesto CuL6 se conservaron planos y esto se debe a la gran rigidez que se presenta a consecuencia de los anillos aromáticos policíclicos, así como también CuL7, el cual no presenta interacciones intramoleculares fuertes y mantuvo la planaridad de ambos ligandos.

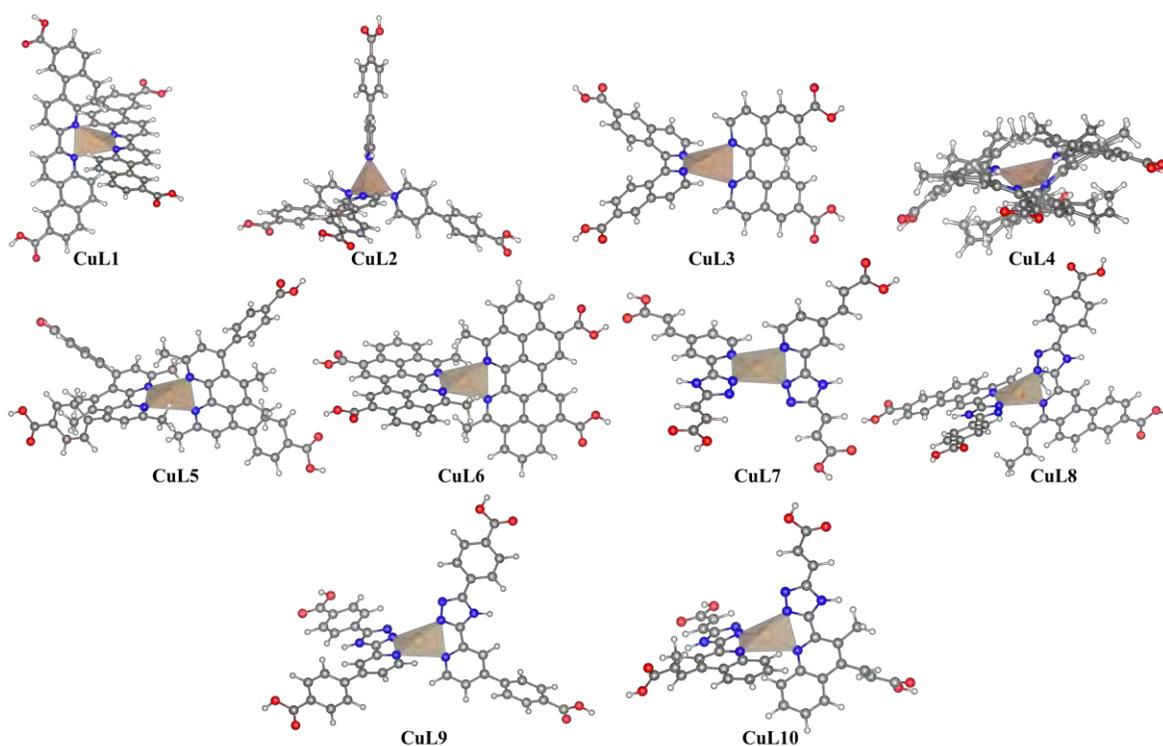


Figura 21. Estructura conformacional de menor energía de los complejos CuL1-CuL10 y su arreglo geométrico con respecto al centro metálico de Cu(I).

4.3 Espectro de infrarrojo

El espectro de IR se obtuvo a partir del procesamiento de los datos de salida con el método M06/6-31G(d)+DZVP con el programa SWizard [138,139]. La **Figura 22** muestra el

espectro IR calculado para el compuesto CuL1 donde el enlace O–H presentó una vibración del tipo de estiramiento (s) a un número de onda de 3745 cm^{-1} con una intensidad media. El enlace C–H también registró vibraciones de estiramiento entre el intervalo de 3230 a 3170 cm^{-1} . El grupo carbonilo (C=O) presentó una vibración de estiramiento con una intensidad muy fuerte posicionándose a 1880 cm^{-1} . También, se produjo una vibración alrededor de 1690 cm^{-1} , la cual se da por el enlace C=C. Por otro lado, el enlace doble de C=N registró una vibración de estiramiento a 1555 cm^{-1} con una intensidad débil. El enlace O–H presentó una vibración media en un valor aproximado de 1400 cm^{-1} , la cual se atribuye a una flexión (b); el enlace C–O mostró una vibración de estiramiento de intensidad alta a 1210 cm^{-1} . Luego, a 1145 cm^{-1} se dio una vibración de estiramiento del enlace C–N. A partir de 990 hasta los 700 cm^{-1} se exhibió una flexión fuera del plano (oop) dada por los enlaces C–H de los anillos aromáticos. Por último, a 650 cm^{-1} , ocurrió una flexión debida al grupo de ácido carboxílico, y en 615 cm^{-1} una flexión fuera del plano del enlace O–H. La **Tabla 2** resume lo anterior descrito. Las señales presentes en los espectros de infrarrojo concuerdan con las obtenidas de manera experimental en este tipo de compuestos [153].

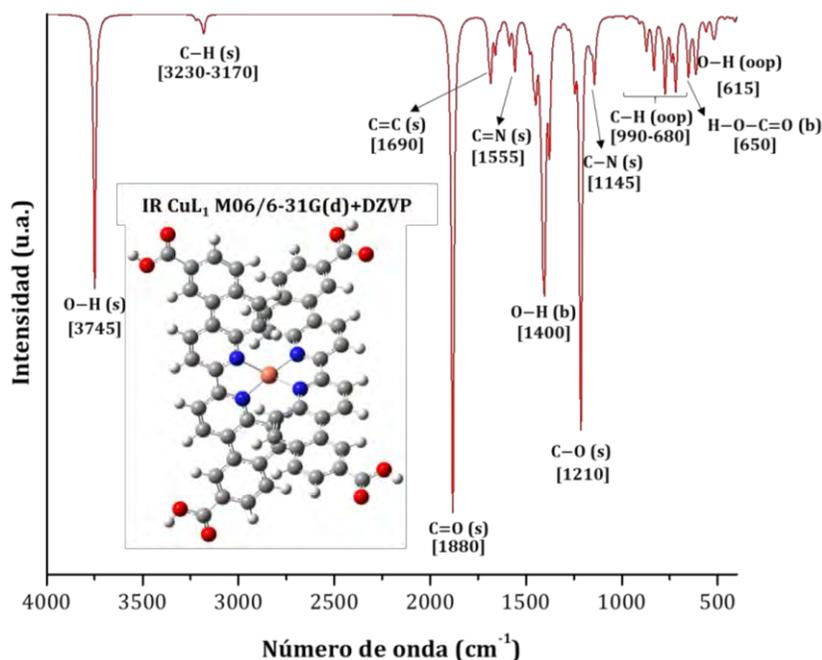


Figura 22. Espectro de infrarrojo del complejo CuL1.

Tabla 2. Vibración y modos de vibración de los enlaces presentes en el complejo CuL1 en el rango del infrarrojo (4000 a 500 cm^{-1}).

CuL1			
Enlace	Tipo de vibración	Frecuencia	Intensidad
O–H	Estiramiento	3745	Media
C–H	Estiramiento	3230-3170	Débil
C=O	Estiramiento	1880	Fuerte
C=C	Estiramiento	1690	Débil
C=N	Estiramiento	1555	Débil
O–H	Flexión	1400	Media
C–N	Estiramiento	1145	Media
C–O	Estiramiento	1210	Media-Fuerte
C–H	Flexión fuera del plano	990-680	Débil
H–O–C=O	Flexión	650	Débil
O–H	Flexión fuera del plano	615	Débil

Los complejos con los ligandos L2, L3 y L5, al tener los mismos tipos de enlace que el CuL1, presentaron vibraciones en posiciones e intensidades similares a dicho complejo. En cuanto al compuesto CuL6, están presentes las señales de los grupos funcionales alcanos y, en CuL4 se encontraron las vibraciones adicionales de los grupos alquenos.

La **Tabla 3** muestra las vibraciones y los modos de vibración de los enlaces presentes en el complejo CuL7. A diferencia de los demás compuestos, CuL7-CuL10 cuentan con el grupo de triazol. El espectro infrarrojo del compuesto CuL7 se plasma en la **Figura 23**, donde puede observarse la presencia de nuevos enlaces en comparación con el grupo CuL1-CuL6. El grupo amina (N–H), presentó una vibración de estiramiento (s), una flexión (b) y una flexión fuera del plano (oop) en 3625, 1550 y 580 cm^{-1} . En adición, el enlace C–N registró una vibración del tipo estiramiento a 1470 cm^{-1} . Por último, el enlace de N–N presenta una vibración de estiramiento a los 1240 cm^{-1} .

Los espectros de infrarrojo de todos los complejos se encuentran en el **Anexo 7.3**.

Tabla 3. Vibración y modos de vibración de los enlaces presentes en el complejo CuL7 en el rango del infrarrojo (4000 a 500 cm^{-1}).

CuL7			
Enlace	Tipo de vibración	Frecuencia	Intensidad
O-H	Estiramiento	3740	Media
N-H	Estiramiento	3625	Débil-Media
C-H	Estiramiento	3205-3160	Débil
C=O	Estiramiento	1875	Fuerte
C=C	Estiramiento	1700	Débil-Media
C=N	Estiramiento	1610	Débil
N-H	Flexión	1550	Media
C-N	Estiramiento	1470	Débil
O-H	Flexión	1430	Media
N-N	Estiramiento	1240	Media
C-O	Estiramiento	1200	Media
C-H (Alqueno)	Flexión fuera del plano	1020-755	Débil
H-O-C=O	Flexión	710	Débil
O-H	Flexión fuera del plano	630	Débil-Media
N-H	Flexión fuera del plano	580	Débil-media

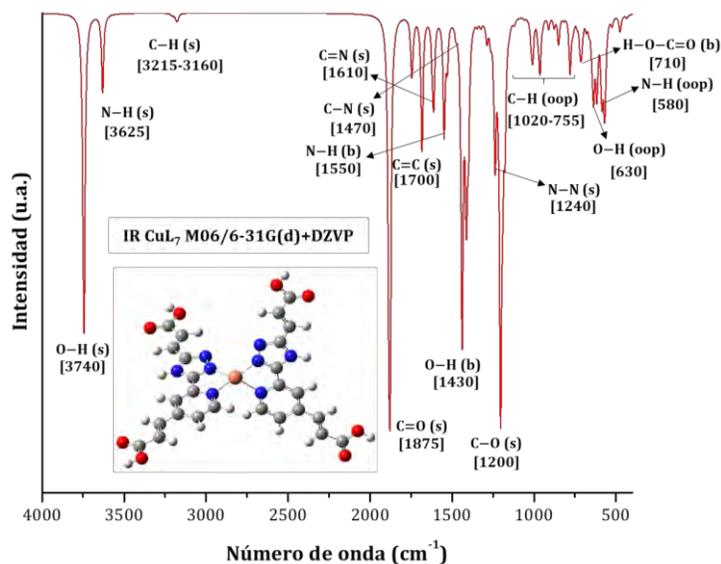


Figura 23. Espectro de infrarrojo del complejo CuL7.

4.4 Solubilidad

El estudio de solubilidad permite hacer una comparativa acerca de en qué solvente es más soluble una molécula a partir de la energía libre de solvatación, ΔG . La energía libre de solvatación se determina a partir de:

$$\Delta G = E_{solv} - E_{gas} \quad 4.2$$

Donde E_{solv} es la energía del estado fundamental del soluto en fase solvatada y E_{gas} es la energía mínima en fase gas. El valor ΔG es comúnmente expresado en unidades de kcal/mol (1 Ha = 627.503 kcal/mol) y cuanto más negativo sea este valor mayor será la capacidad de ser soluble la molécula [154].

La **Tabla 4** muestra los valores de solubilidad de los complejos CuL1-CuL10 obtenidos a partir del nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP con los solventes diclorometano (DCM), etanol (EtOH), metanol (MeOH) y N-N-dimetilformamida (DMF). Los valores calculados demuestran que todos los compuestos de la presente investigación son solubles en los solventes más comunes utilizados en la síntesis de este tipo de materiales. Sin embargo, los solventes DCM y EtOH disuelven en mejor medida al primer grupo de complejos (CuL1-CuL6). Mientras que, los solventes DMF y EtOH, presentan las energías libres de solvatación calculadas más negativas en el segundo grupo de los complejos estudiados en la presente investigación (CuL7-CuL10).

Tabla 4. Energía libre de solvatación (ΔG_{solv} en kcal/mol), de los complejos CuL1-CuL10 con los solventes de diclorometano (DCM), etanol (EtOH), metanol (MeOH) y N-N-dimetilformamida (DMF).

Complejo	Solvente			
	DCM	EtOH	MeOH	DMF
CuL1	-77.09	-74.02	-73.13	-73.98
CuL2	-73.24	-70.97	-69.98	-71.11
CuL3	-65.91	-66.33	-65.82	-65.60
CuL4	-71.24	-69.28	-68.50	-66.43
CuL5	-72.28	-70.37	-69.47	-68.81
CuL6	-67.90	-64.55	-63.49	-64.42
CuL7	-79.22	-83.88	-83.80	-84.77
CuL8	-84.91	-85.97	-85.39	-87.00
CuL9	-79.77	-82.34	-81.90	-83.16
CuL10	-87.74	-87.25	-86.48	-88.11

El solvente de EtOH se mantendrá en el cálculo de las propiedades de todos los complejos para mantener una homogeneidad en cuanto a los cálculos realizados debido a que se encuentra entre los dos mejores solventes, determinados por la energía libre de solvatación. Además, este solvente es muy utilizado en la síntesis de este tipo de complejos

[30,36,37,51,155–158]. Por último, se ha demostrado que la elección del solvente no varía significativamente en la predicción de las propiedades físicas, químicas y optoelectrónicas de este tipo de compuestos [65].

4.5 Espectro de absorción UV-Vis y transiciones electrónicas

Los cálculos de energías de excitación y transiciones electrónicas se realizaron con un nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP utilizando el protocolo de no equilibrio y con etanol como solvente a través del modelo de solvatación IEF-PCM. Los espectros UV-Vis fueron procesados haciendo uso del programa de acceso libre SWizard [138,139]. En la **Figura 24** se presentan los espectros de absorción UV-Vis de los complejos CuL1-CuL6, donde se observó que cada uno de estos absorben en el intervalo visible principalmente por transiciones de transferencia de carga metal-ligando. Además, en la **Tabla 5** se muestran las transiciones electrónicas, fuerzas de oscilador y orbitales involucrados en dichas transiciones.

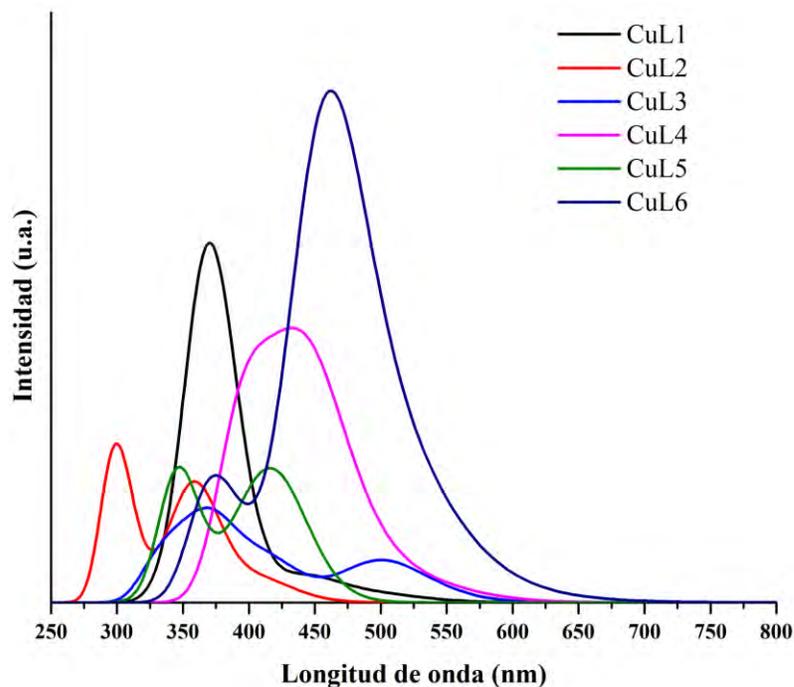


Figura 24. Espectros de absorción de los complejos CuL1-CuL6 calculados con el nivel M06/6-31G(d)+DZVP utilizando etanol como solvente y el modelo IEF-PCM.

Los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas del complejo CuL1 se muestran en la **Figura 25**. Este compuesto presentó una banda de absorción con máximo en 443 nm con una fuerza de oscilador de 0.09. La mayor contribución de esta transición

(81%) se dio del orbital HOMO-1 al LUMO+1. La densidad electrónica en el orbital HOMO-1 se encontró rodeando al centro metálico de Cu(I), mientras que en el nivel LUMO+1 los electrones se distribuyen sobre los orbitales π^* de los ligandos. Ambas distribuciones demuestran el carácter de transición electrónica del tipo TCML. La banda ubicada alrededor de 370 nm se atribuye a diversas transiciones. La primera, a 372 nm y con una fuerza de oscilador de 0.15, donde las mayores contribuciones provienen de las transferencias de carga entre HOMO→LUMO+2 (TCML Cu→L), HOMO-3→LUMO (TCLL $\pi \rightarrow \pi^*$ de los grupos fenilo) y HOMO-2→LUMO+1 (TCLL $\pi \rightarrow \pi^*$ de los ligandos) con un porcentaje de 37%, 22% y 20% respectivamente. La transición ubicada a 370 nm tiene una fuerza de oscilador de 0.36 y los orbitales que mayormente contribuyeron a ésta son HOMO-2→LUMO (31%) correspondiente a una transición del tipo ligando-ligando y HOMO→LUMO+3 (20%) del tipo metal-ligando. En seguida, a 367 nm y con una fuerza del oscilador de 0.34, las contribuciones de cada transición fueron HOMO→LUMO+2 (31%) y HOMO-3→LUMO (22%), las cuales son del tipo TCML (Cu→L) y TCLL ($\pi \rightarrow \pi^*$) respectivamente. Por último, a 363 nm y con un valor de $f = 0.44$, los orbitales que mayormente contribuyeron a la transición electrónica fueron HOMO→LUMO+3 (27%), atribuida a una transferencia de electrones del centro metálico a los ligandos.

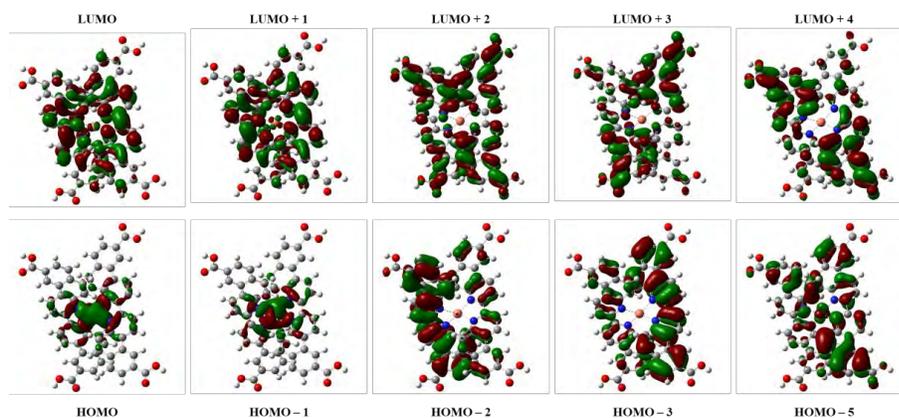


Figura 25. Orbitales moleculares del complejo CuL1 que participan en las transiciones electrónicas.

El compuesto CuL2 mostró un total de tres bandas de absorción en el espectro UV-Vis. Los orbitales moleculares que participan en las transiciones electrónicas se representan en la **Figura 26**. En la primera banda, en el rango visible ($\lambda = 411$ y $f = 0.08$), contribuyeron

principalmente las transiciones HOMO-2→LUMO (66%) y HOMO-1→LUMO (21%), ambas de naturaleza metal-ligando. En segundo lugar, se presentó una banda con valor máximo en 358 nm, la cual es debida a una gran variedad de transiciones. En $\lambda = 361$ nm, con una fuerza de oscilador de 0.07, se registraron las transiciones del tipo TCML HOMO→LUMO+3 (49%) y HOMO-1→LUMO+2 (38%). A 360 nm con $f = 0.06$ nuevamente se presentaron transiciones TCML, siendo éstas de HOMO-1→LUMO+2 (43%) y de HOMO→LUMO+3 (31%). En seguida, a 353 nm, se observó una transición con una contribución de 82% entre los orbitales HOMO-2→LUMO+1 con una fuerza de oscilador de 0.09 y del tipo metal-ligando. De manera similar, en $\lambda = 350$ nm y con un valor de $f = 0.07$, se presentó una transición electrónica de tipo TCML HOMO-2→LUMO+3 con una contribución de 72%. Luego, a 345 nm se llevó a cabo la transición HOMO-2→LUMO+2 (37%) del tipo TCML con una fuerza de oscilador de 0.08. Por último, a 329 nm se observa una transición electrónica de HOMO-4→LUMO con una contribución del 64% y $f = 0.07$, cuyo carácter está conformado por una mezcla de TCML y TLL. En tercera instancia, la banda con mayor intensidad y mayor desplazamiento hipsocrómico es debida principalmente a la transición HOMO-3→LUMO+1 (72%) ubicada a 296 nm y una fuerza del oscilador de 0.20. Además, la naturaleza de esta transferencia de electrones es una mezcla entre metal-ligando y ligando-ligando.

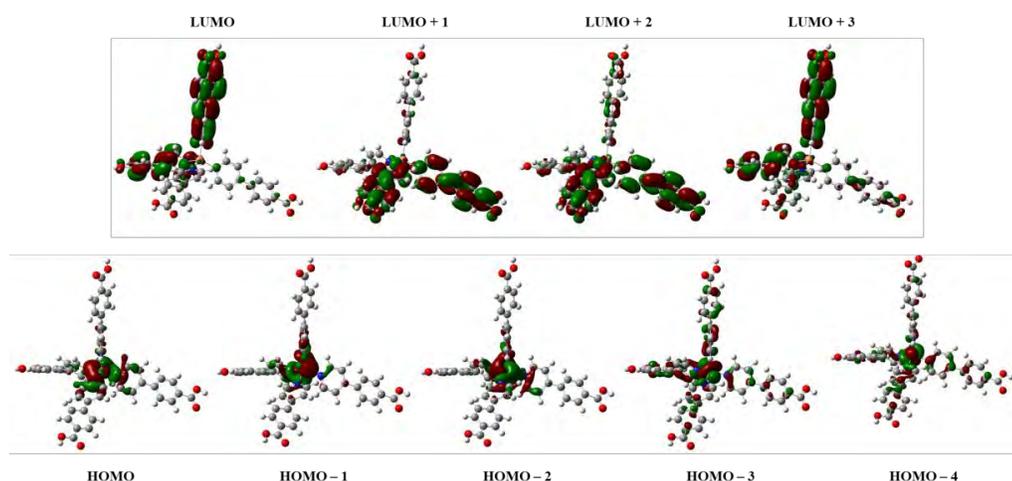


Figura 26. Orbitales moleculares del complejo CuL2 que participan en las transiciones electrónicas.

El espectro de absorción del complejo CuL3 se conformó por dos bandas principales. Los orbitales moleculares de las transiciones electrónicas de este complejo se muestran en la **Figura 27**. Iniciando con una absorción en el rango del visible a 506 nm, con una fuerza del oscilador de 0.15, ocurrió la transición HOMO→LUMO con una contribución del 72%, siendo de carácter metal-ligando. Luego, a 420 nm y con un valor de $f = 0.12$, se registró la transición HOMO-2→LUMO (84%) del tipo TCML/TCLL. La banda con mayor desplazamiento hacia el ultravioleta se generó por tres transiciones principales. La primera de éstas se presentó a 373 nm con una fuerza del oscilador de 0.08, donde la mayor contribución se da entre los orbitales HOMO-2→LUMO+1 (87%) de naturaleza TCML/TCLL. En seguida, a 372 nm, las mayores contribuciones para llevar a cabo la transferencia de electrones se dan entre HOMO-1→LUMO (48%) y HOMO-1→LUMO+1 (36%) nuevamente con un carácter TCML/TCLL. Por otra parte, la transición HOMO→LUMO+5 se registró a 328 nm con una fuerza del oscilador de $f = 0.06$, dicha transferencia de carga es de carácter metal-ligando.

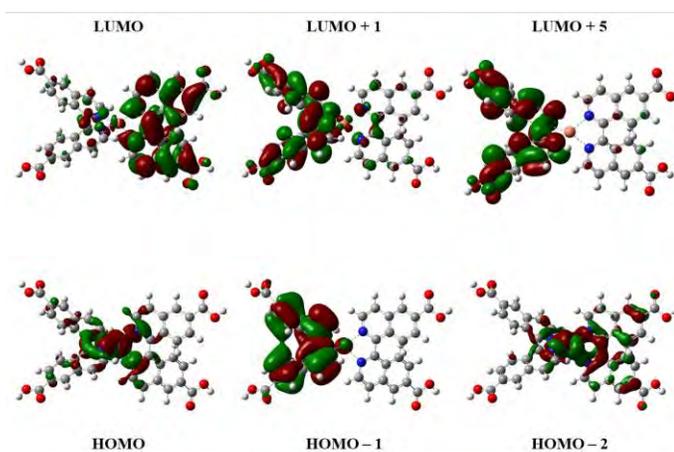


Figura 27. Orbitales moleculares del complejo CuL3 que participan en las transiciones electrónicas.

El complejo CuL4 registró cuatro transiciones electrónicas características, todas ubicadas en el intervalo del visible. Los orbitales moleculares que participan en dichas transiciones se exhiben en la **Figura 28**. La primera transición, a 438 nm y con una fuerza del oscilador de 0.50, es una mezcla de transferencias de carga metal-ligando y ligando-ligando (H-1→L, 64%). En segundo lugar, a 401 nm, ocurre la transición de H-3→L+1 (38%) siendo

nuevamente de los tipos TCML y TCLL. A 393 nm, con una fuerza del oscilador de 0.17 y una contribución del 36% se da la transición de H-3→L+3. Por último, a 389 nm, se registró una transición electrónica con $f = 0.14$, la cual se atribuye nuevamente a una mezcla de TCML y TCLL entre los orbitales H-5→L+3 (23%) y H→L+4 (21%).

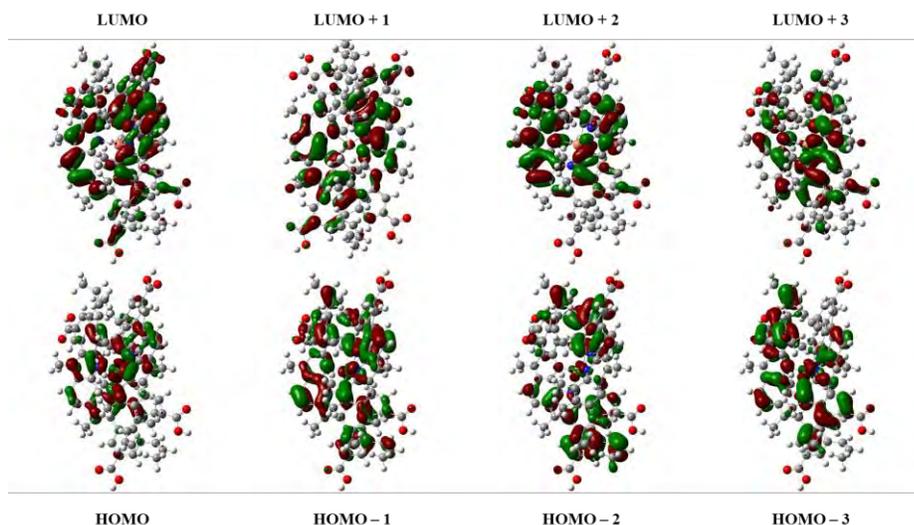


Figura 28. Orbitales moleculares del complejo CuL4 que participan en las transiciones electrónicas.

Los orbitales moleculares que están implicados en las transiciones de mayor contribución del complejo CuL5 se muestran en la **Figura 29**. En el espectro de UV-Vis se aprecian dos bandas con máximos en 417 nm y 347 nm. La banda con mayor desplazamiento batocrómico se debe únicamente a transiciones electrónicas de transferencias de carga del metal a los ligandos. En primer lugar, a 423 nm se registró la transición con mayor fuerza del oscilador con un valor de $f = 0.40$, donde las contribuciones principales ocurrieron entre HOMO-1→LUMO+2 (27%) y HOMO→LUMO+3 (23%). La banda ubicada en la zona del ultravioleta (347 nm) se conformó por dos transiciones destacables muy cercanas entre sí y con la misma fuerza del oscilador de 0.24. La primera, a 346 nm, se atribuye a las transiciones HOMO-3→LUMO (24%) HOMO-3→LUMO+1 (24%); y la segunda, a 345 nm, se debe a las transiciones HOMO-2→LUMO+1 con un 40% de contribución, y con un 28% en HOMO-2→LUMO. Las transiciones que conforman esta banda en el espectro son todas de carácter TCLL.

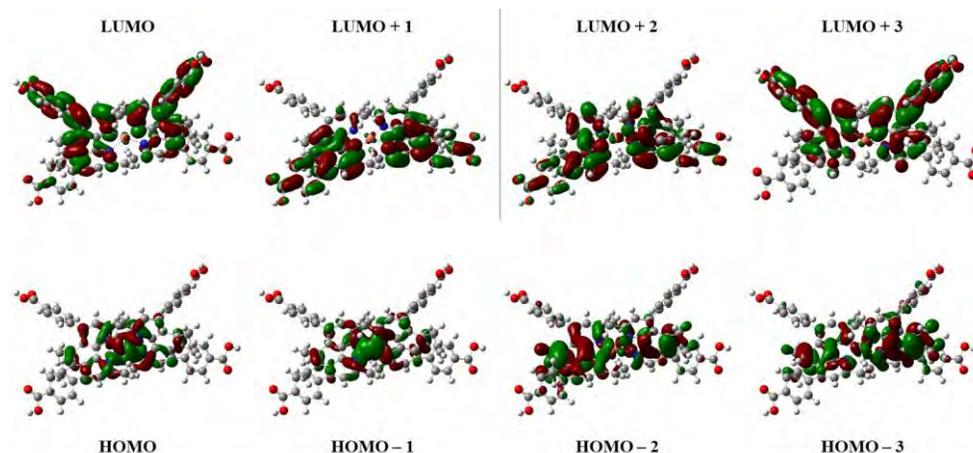


Figura 29. Orbitales moleculares del complejo CuL5 que participan en las transiciones electrónicas.

Por último, el complejo CuL6 presentó una banda amplia en el rango del visible cuyo pico máximo se ubicó alrededor de 460 nm. Esta banda se generó por diversas transiciones (véase la **Figura 30**). La primera, a 472 nm con una fuerza del oscilador de 0.40, ocurre del orbital HOMO al orbital LUMO+1 con una aportación del 72%. Además, dicha transición involucró una densidad electrónica tanto en el centro metálico como en los ligandos en el nivel HOMO, mientras que, en el LUMO+1, la densidad se esparce sobre los ligandos. Por otro lado, a 458 nm se dieron las transiciones HOMO-3→LUMO (66%) y HOMO-2→LUMO (20%), siendo la primera una transición del tipo TCML y la segunda una mezcla entre TCML y TCLL. En adición, estas transiciones son las que presentan mayor fuerza del oscilador ($f = 0.58$) localizada en 458 nm. La banda de mayor intensidad se dio por una transición del tipo TCML/TCLL HOMO-2→LUMO+1 a 442 nm con $f = 0.19$ y una contribución del 70%. Concluyendo con la banda menos intensa, a 373 nm, se presentaron diversas contribuciones de los orbitales moleculares, todas del tipo TCML y TCLL, entre ellas HOMO-1→LUMO+3 (27%) HOMO→LUMO+2 (20%) HOMO-1→LUMO+2 (19%). El alto grado de conjugación de este complejo, provoca una mayor facilidad de darse una transición del tipo ligando-ligando, produciendo un desplazamiento batocrómico en estas transferencias de carga y permitiendo un mayor solapamiento entre las bandas de absorción en el espectro.

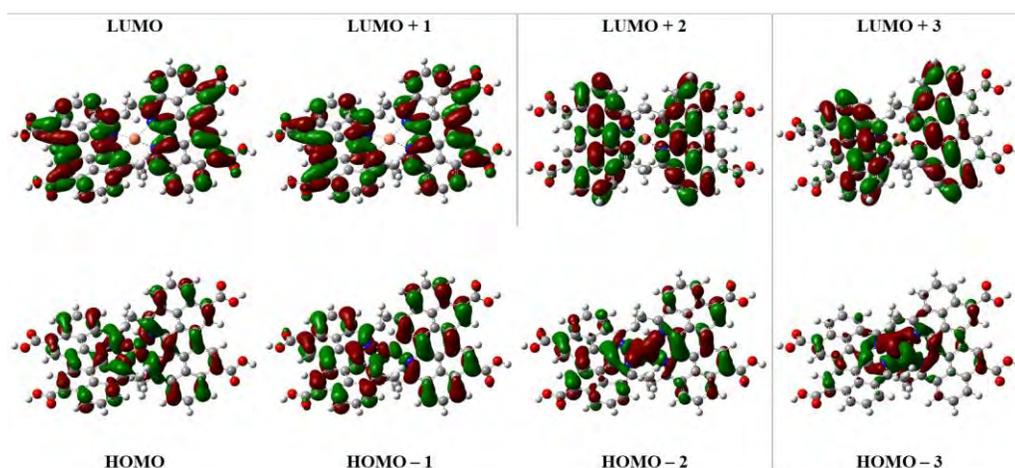


Figura 30. Orbitales moleculares del complejo CuL6 que participan en las transiciones electrónicas.

Tabla 5. Longitudes de onda de absorción (λ), energía de excitación (E), fuerza del oscilador (f) y orbitales involucrados en las transiciones de los complejos CuL1-CuL6 con un nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP.

Compuesto	λ (nm)	E (eV)	f	Transición H=HOMO, L=LUMO
CuL1	443	2.8	0.09	H-1→L+1 (81%)
	372	3.34	0.15	H→L+2 (37%) H-3→L (22%) H-2→L+1 (20%)
	370	3.35	0.36	H-2→L (31%) H→L+3 (20%)
	367	3.38	0.34	H→L+2 (31%) H-3→L (22%)
	363	3.42	0.44	H→L+3 (27%)
CuL2	411	3.01	0.08	H-2→L (66%) H-1→L (21%)
	361	3.44	0.07	H→L+3 (49%) H-1→L+2 (38%)
	360	3.44	0.06	H-1→L+2 (43%) H→L+3 (31%)
	353	3.52	0.09	H-2→L+1 (82%)
	350	3.54	0.07	H-2→L+3 (72%)
	345	3.59	0.08	H-2→L+2 (37%)
	329	3.77	0.07	H-4→L (64%)
296	4.18	0.20	H-3→L+1 (72%)	
CuL3	506	2.45	0.15	H→L (72%)
	420	2.95	0.12	H-2→L (84%)
	373	3.32	0.08	H-2→L+1 (87%)
	372	3.33	0.09	H-1→L (48%) H-1→L+1 (36%)
	328	3.78	0.06	H→L+5 (84%)
CuL4	438	2.83	0.50	H-1→L (64%)
	401	3.09	0.28	H-3→L+1 (38%)
	393	3.15	0.17	H-3→L+3 (36%)
	389	3.19	0.14	H→L+4 (44%)
CuL5	423	2.93	0.40	H-1→L+2 (27%) H→L+3 (23%)
	346	3.59	0.24	H-3→L (52%) H-3→L+1 (24%)
	345	3.59	0.24	H-2→L+1 (40%) H-2→L (28%)
CuL6	472	2.63	0.40	H→L+1 (72%)
	458	2.71	0.58	H-3→L (66%) H-2→L (20%)
	442	2.8	0.19	H-2→L+1 (70%)
	373	3.32	0.19	H-1→L+3 (27%) H→L+2 (20%) H-1→L+2 (19%)

Concluyendo con el resto de los compuestos, en la **Figura 31** se presentan los espectros de absorción UV-Vis de los complejos CuL7-CuL10, los cuales, en sintonía con el primer grupo descrito, presentaron absorción en el rango del visible.

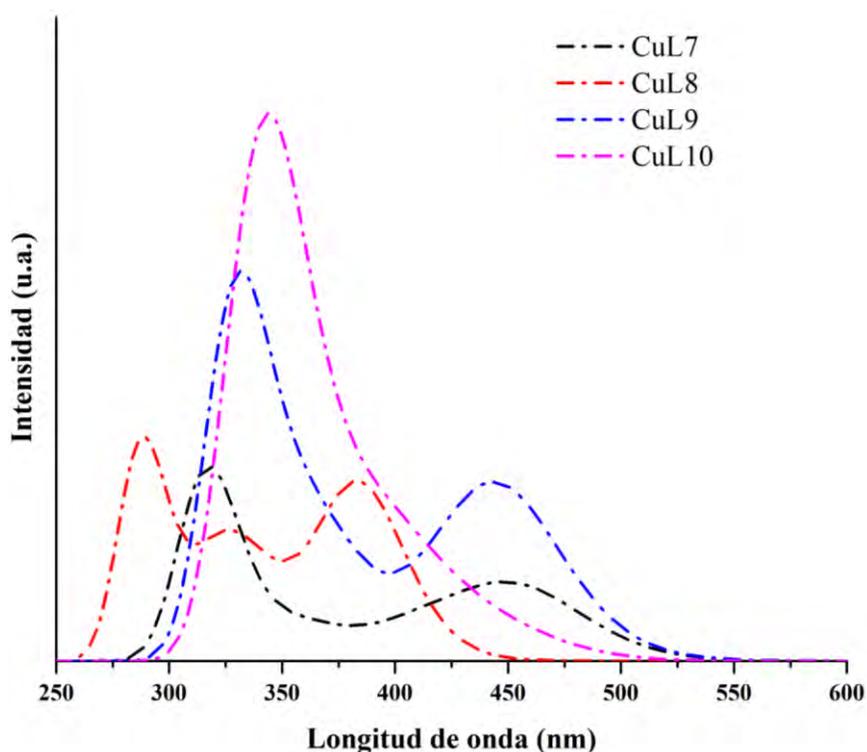


Figura 31. Espectro UV-Vis de los complejos CuL7-CuL10 obtenidos con el nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP utilizando etanol como solvente y el modelo IEF-PCM.

En primer lugar, en el complejo CuL7 se observaron dos bandas características: una en la zona del visible y otra en la zona del ultravioleta. Los orbitales moleculares que participan en las transiciones electrónicas para la formación de estas bandas se representan en la **Figura 32**. La banda ubicada a mayor longitud de onda se generó por dos transiciones TCML HOMO→LUMO (84%) y HOMO-1→LUMO+1 (79%). La primera a 466 nm con una fuerza del oscilador de 0.19 y la segunda a 407 nm con $f = 0.13$. Así mismo, la banda registrada en la parte del ultravioleta se formó a partir de las transiciones ubicadas a 344, 314 y 291 nm. En $\lambda = 344$ nm, las transiciones con mayor contribución fueron HOMO-1→LUMO+3 (60%) y HOMO-2→LUMO+1 (19%), siendo las anteriores del tipo TCML y TCML/TCLL, respectivamente. Luego, a 319 nm, se dio la transición de mayor contribución HOMO-6→LUMO (65%) TCML/TCLL con $f = 0.15$. Por último, con un

mayor desplazamiento hipsocrómico se registró la transición HOMO-4→LUMO+1 (60%) con una fuerza del oscilador de 0.16.

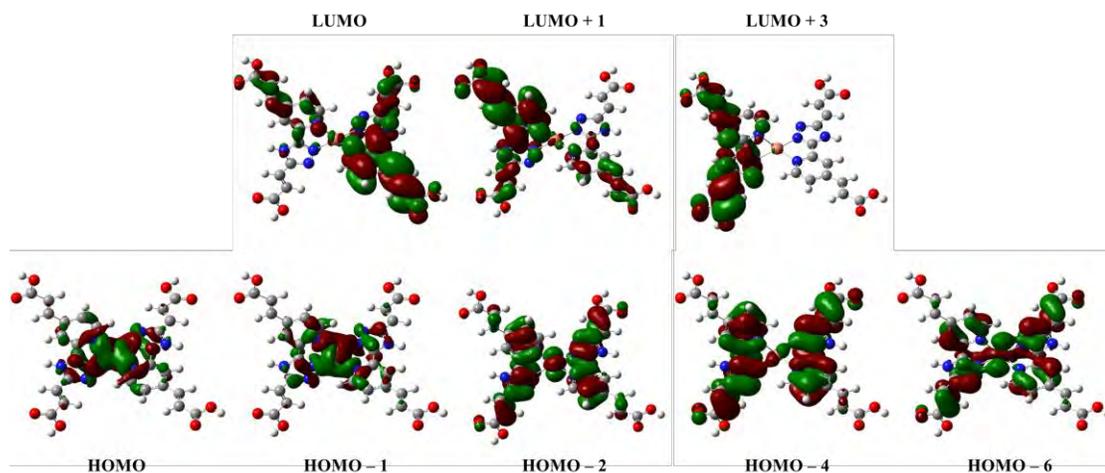


Figura 32. Orbitales moleculares del complejo CuL7 que participan en las transiciones electrónicas.

Continuando con el compuesto CuL8, éste formó un total de tres bandas de absorción en el espectro UV-Vis, donde los orbitales moleculares que están involucrados en estas transiciones electrónicas se muestran en la **Figura 33**. En $\lambda = 389$ nm con $f = 0.38$ las transiciones con mayor contribución fueron HOMO-1→LUMO (41%), HOMO→LUMO (30%) y HOMO→LUMO+2 (18%), donde todas éstas son de carácter metal-ligando. En segundo lugar, se registró la transición HOMO-1→LUMO+2 con una contribución del 35% ubicada a 348 nm y con un valor de $f = 0.15$. Luego, a 334 nm, con una fuerza del oscilador de 0.06, se presentó la transición metal-ligando HOMO-1→LUMO+1 con una contribución del 74%. En 314 nm se registró una transición del mismo carácter (TCML) HOMO-1→LUMO+3 (69%) con una fuerza del oscilador de 0.09. Por último, la transición de mayor energía ($\lambda = 291$ nm) HOMO-2→LUMO+1 (37%) y HOMO-4→LUMO (23%) tiene un valor de $f = 0.18$ y son de carácter TCML/TCLL.

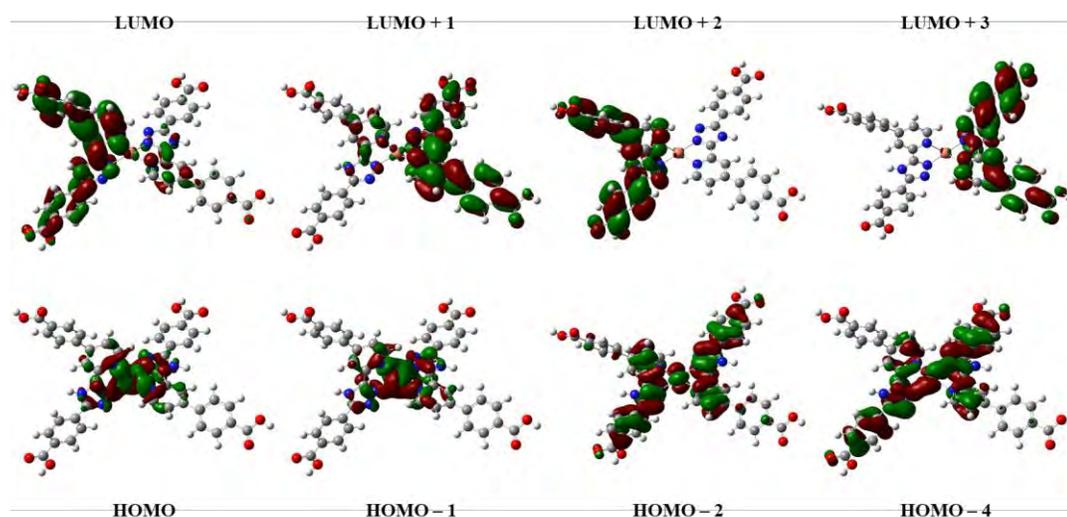


Figura 33. Orbitales moleculares del complejo CuL8 que participan en las transiciones electrónicas.

En cuanto al complejo CuL9, el espectro UV-Vis mostró dos bandas de absorción, las cuales tienen su valor máximo en 445 nm y 330 nm. La banda a 445 nm se produjo por una transición ocurrida a 449 nm con una fuerza del oscilador de 0.18, donde la mayor contribución se da por HOMO→LUMO (50%) y HOMO-1→LUMO+1 (30%), en conjunto con la transición ocurrida a 414 nm con $f = 0.06$, donde las mayores contribuciones se dieron entre HOMO→LUMO+1 (42%) y HOMO-1→LUMO+1 (33%). Las transiciones que forman esta banda son del tipo TCML. Por otra parte, a 377 nm y con una fuerza del oscilador de $f = 0.05$, se registró una transición de carácter TCML/TCLL HOMO-2→LUMO con una contribución del 60%. Nuevamente, una transición del tipo TCML/TCLL se dio en $\lambda = 364$ nm (HOMO-2→LUMO+1) con una fuerza del oscilador de 0.06 y una contribución del 72%. De la misma forma, la transición HOMO-6→LUMO (58%) se registró a 333 nm con un valor $f = 0.09$. En $\lambda = 327$ se dio la transición ligando-ligando con mayor fuerza de oscilador ($f = 0.13$), la cual se da del orbital HOMO-5 al orbital L+1 con una contribución del 24%. Por último, a 326 nm y con una fuerza del oscilador de 0.10 las mayores contribuciones en esta transición se dieron entre HOMO-5→LUMO+1 (24%) y HOMO→LUMO+4 (21%) las cuales fueron de carácter TCLL y TCML, respectivamente (véase la **Figura 34**).

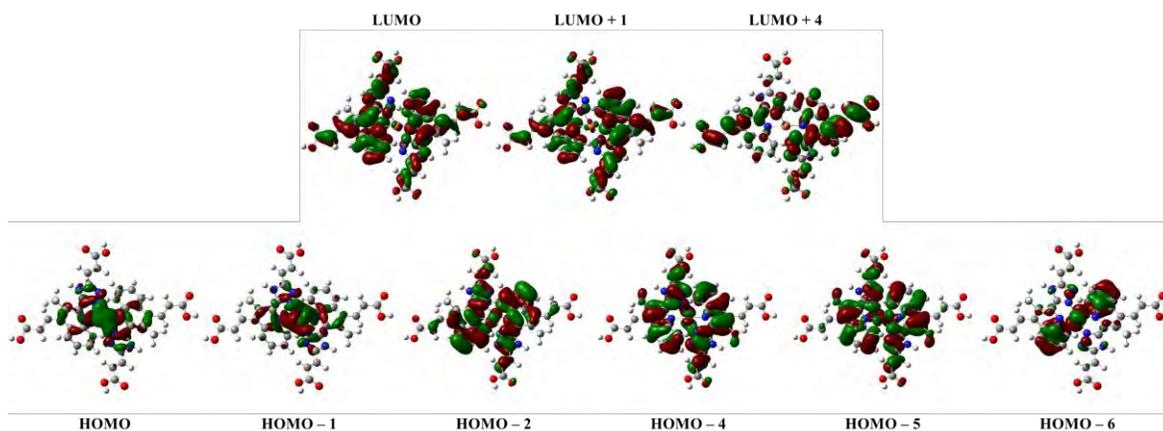


Figura 34. Orbitales moleculares del complejo CuL9 que participan en las transiciones electrónicas.

Como último análisis, el compuesto CuL10 mostró una banda amplia, formada mayormente por el traslape entre dos bandas de interés. La transición de menor energía ($\lambda = 420$ nm) registró una fuerza del oscilador de 0.06, y las mayores contribuciones se dieron entre HOMO→LUMO+2 (58%) y HOMO-1→LUMO (23%), las cuales son de carácter TCML y TCML/TCLL, respectivamente, como puede observarse en la **Figura 35**. Luego, a 409 nm, la transición HOMO-1→LUMO dio lugar a un valor de $f = 0.08$ teniendo una contribución del 44%. Esta transferencia de electrones se dio desde el centro metálico de Cu(I) y algunas zonas de los ligandos hacia una mayor cobertura de estos últimos. De igual manera, con una fuerza del oscilador de 0.13 y a 384 nm se dio la transición HOMO-1→LUMO+2 (60%). Nuevamente, una transición del tipo de transferencia de carga del metal y los ligandos hacia los mismos ligandos HOMO-3→LUMO, ocurrió a 362 nm con un valor de $f = 0.10$ y una contribución de 58%. Continuando sobre la misma línea, se dio la transición HOMO-3→LUMO+1 (44%) de la misma naturaleza en 348 nm y con una fuerza del oscilador de 0.18. Así mismo, a 339 nm con $f = 0.27$, se registró la transición de electrones con mayor contribución entre HOMO→LUMO+5 (36%) y HOMO-3→LUMO+1 (22%). La primera contribución fue principalmente del metal al ligando, mientras que la segunda cubrió zonas tanto del metal como el ligando en el estado HOMO-3 y abarcó regiones sobre los orbitales π^* de los ligandos en el nivel LUMO+1. En última instancia, a 333 nm se registró una transición del tipo TCML con una contribución del 41% del orbital HOMO hacia el LUMO+5.

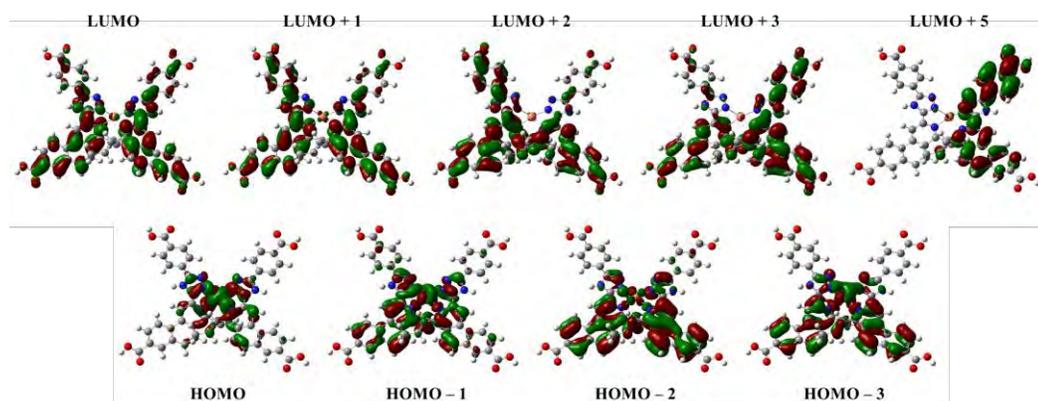


Figura 35. Orbitales moleculares del complejo CuL10 que participan en las transiciones electrónicas.

Tabla 6. Longitudes de onda de absorción (λ), energía de excitación (E), fuerza del oscilador (f) y orbitales involucrados en las transiciones de los complejos CuL7-CuL10 con un nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP.

Compuesto	λ (nm)	E (eV)	f	Transición H=HOMO, L=LUMO
CuL7	466	2.66	0.19	H→L (84%)
	407	3.05	0.13	H-1→L+1 (79%)
	344	3.61	0.09	H-1→L+3 (60%) H-2→L+1 (19%)
	319	3.88	0.15	H-6→L (65%)
	311	3.98	0.16	H-4→L+1 (60%)
CuL8	389	3.19	0.38	H-1→L (41%) H→L (30%) H→L+2 (18%)
	348	3.56	0.15	H-1→L+2 (35%)
	334	3.71	0.06	H-1→L+1 (74%)
	314	3.95	0.09	H-1→L+3 (69%)
	291	4.26	0.18	H-2→L+1 (37%) H-4→L (23%)
CuL9	449	2.76	0.18	H→L (50%) H-1→L+1 (30%)
	414	2.99	0.06	H→L+1 (42%) H-1→L+1 (33%)
	377	3.29	0.05	H-2→L (60%)
	364	3.41	0.06	H-2→L+1 (72%)
	333	3.73	0.09	H-6→L (58%)
	327	3.79	0.13	H-5→L+1 (24%)
	326	3.81	0.10	H-5→L+1 (24%) H→L+4 (21%)
CuL10	420	2.95	0.06	H→L+2 (58%) H-1→L (23%)
	409	3.03	0.08	H-1→L (44%)
	384	3.23	0.13	H-1→L+2 (60%)
	362	3.43	0.10	H-3→L (58%)
	348	3.56	0.18	H-3→L+1 (44%)
	339	3.65	0.27	H-2→L+3 (53%)
	336	3.69	0.30	H→L+5 (36%) H-3→L+1 (22%)
	333	3.72	0.10	H→L+5 (41%)

4.6 Niveles de energía de los orbitales moleculares

Los niveles de energía de los orbitales HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, LUMO, LUMO+1, LUMO+2 y LUMO+3 se ilustran en la **Figura 36**. La brecha energética HOMO-LUMO incrementa de la siguiente manera $\text{CuL6} < \text{CuL4} < \text{CuL1} < \text{CuL9} < \text{CuL7} < \text{CuL3} < \text{CuL10} < \text{CuL5} < \text{CuL8} < \text{CuL2}$. Es importante destacar que los niveles energéticos HOMO y HOMO-1 se situaron por encima de la banda de valencia del dióxido de titanio (-7.2 eV) [159] y por debajo del potencial redox del electrolito de I^-/I_3^- , el cual tiene un valor de -4.8 eV [160]. Esto tiene implicaciones favorables debido a que son los orbitales moleculares que participan en mayor medida en las transiciones electrónicas de menor energía exceptuando CuL4 y CuL6. Sin embargo, estos últimos presentan transiciones electrónicas que, aunque participa el nivel HOMO-3, éste se encuentra también en el intervalo deseado. Por otro lado, los valores energéticos de los orbitales desocupados se encontraron por encima de la banda de conducción del TiO_2 que tiene una energía de -4.0 eV [159].

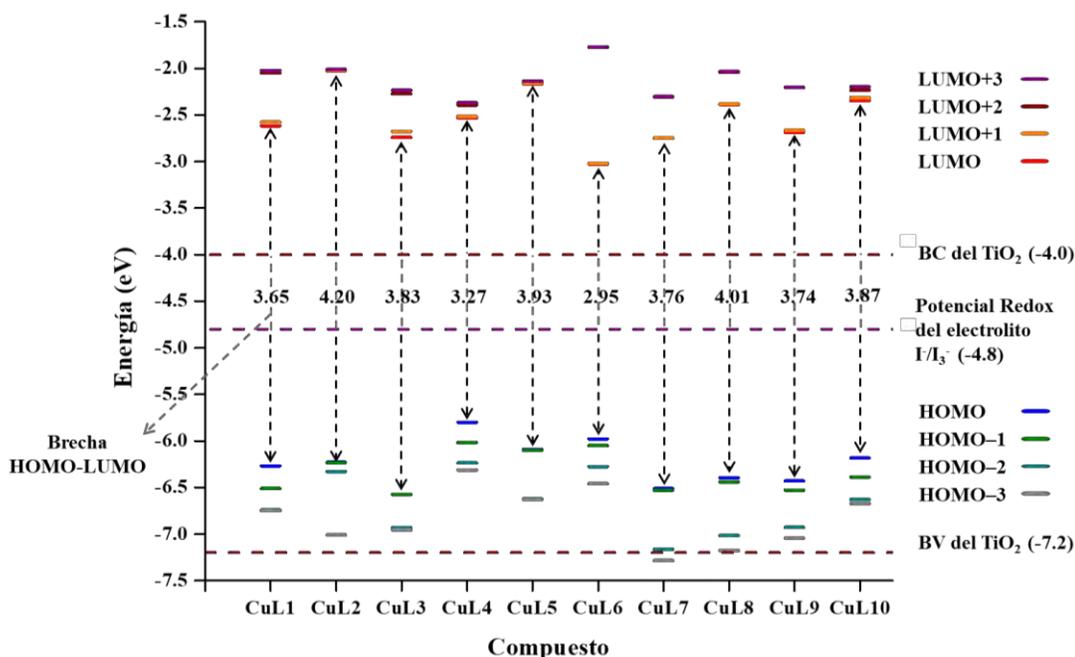


Figura 36. Niveles de energía de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas de menor energía.

Este arreglo de niveles energéticos advierte que los complejos actuarían eficientemente como colorantes en DSSC, debido a que los orbitales desocupados de todos los complejos podrían inyectar electrones en la banda de conducción del dióxido de titanio. Por otro lado, los orbitales ocupados lograrían aceptar electrones del electrolito.

4.7 Parámetros de reactividad química

Los parámetros de reactividad química se determinaron con un nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP, en el que se llevaron a cabo cálculos de energía en los estados catión y anión. A partir de estos resultados, es posible determinar la afinidad electrónica y el potencial de ionización descritos anteriormente. La **Tabla 7** muestra los resultados de los parámetros de reactividad en eV como lo son la dureza η , la electronegatividad χ , el índice de electrofilicidad ω , el poder electroceptor ω^+ y el poder electrodonador ω^- .

Tabla 7. Parámetros de reactividad química, en eV, de los complejos CuL1-CuL10 obtenidos por medio de DFT conceptual a un nivel de teoría M06/6-31G(d)+DZVP.

Compuesto	η	χ	ω	ω^+	ω^-
CuL1	3.21	4.47	3.12	4.20	8.68
CuL2	3.95	4.18	2.22	2.59	6.77
CuL3	3.67	4.85	3.21	4.22	9.06
CuL4	2.84	4.17	3.07	4.22	8.39
CuL5	3.48	4.14	2.46	3.07	7.21
CuL6	2.44	4.52	4.18	6.25	10.77
CuL7	3.26	4.63	3.29	4.47	9.11
CuL8	3.56	4.42	2.74	3.49	7.91
CuL9	3.30	4.59	3.20	4.30	8.89
CuL10	3.36	4.26	2.70	3.48	7.74

4.7.1 Dureza química

La dureza química es un factor de gran importancia en el estudio en DSSC, de hecho, este valor está fuertemente relacionado con la eficiencia del dispositivo solar [26]. Al ser menor la dureza, mayor será la transferencia de carga intramolecular, lo cual abona a una mayor eficiencia en una DSSC. En cuanto a los complejos del presente estudio, la dureza incrementa en el orden siguiente: CuL6 (2.44 eV) < CuL4 (2.84 eV) < CuL1 (3.21 eV) < CuL7 (3.26 eV) < CuL9 (3.30 eV) < CuL10 (3.36 eV) < CuL5 (3.48 eV) < CuL8 (3.56 eV) < CuL3 (3.67 eV) < CuL2 (3.95 eV) mostrando que, con respecto a η , los 5 mejores complejos son CuL6, CuL4, CuL1, CuL7 y CuL9. La **Figura 37** muestra la tendencia obtenida entre la

dureza y la brecha HOMO-LUMO, lo cual demuestra la gran relación del parámetro η en contraste con la diferencia de energía de dichos orbitales. Esta tendencia concuerda en la mayoría de los complejos con la brecha energética HOMO-LUMO a excepción de los CuL7 y CuL9 que difieren por 0.04 eV. Además, la diferencia HOMO-LUMO entre estos complejos varió únicamente por 0.019 eV.

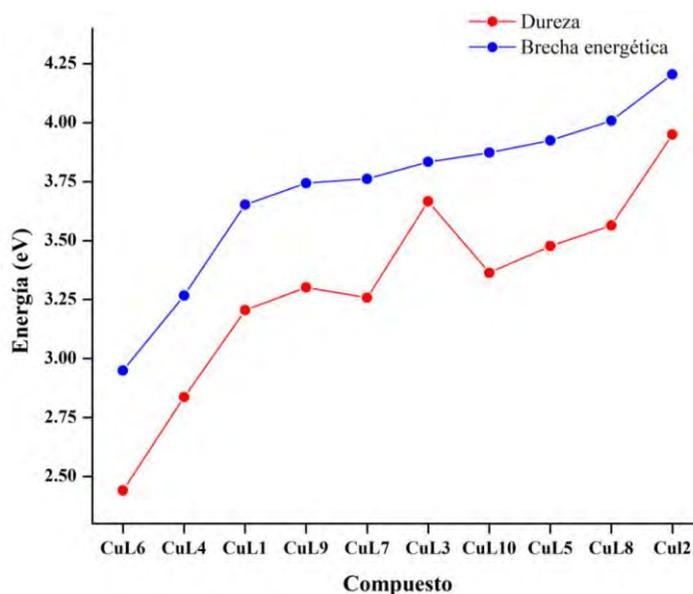


Figura 37. Relación entre la brecha energética HOMO-LUMO y la dureza química de los complejos CuL1-CuL10 obtenidos con un nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP.

4.7.2 Electronegatividad

La electronegatividad χ es un indicador de interés en prospectos como sensibilizadores debido a que el compuesto debe tener la capacidad de atraer electrones especialmente hacia la parte donadora del sistema [130], es decir, al grupo de ácido carboxílico. La **Figura 38** muestra los valores obtenidos de electronegatividad en cada uno de los compuestos resultando en el siguiente orden: CuL3 (4.85 eV) > CuL7 (4.63 eV) > CuL9 (4.59 eV) > CuL6 (4.52 eV) > CuL1 (4.47 eV) > CuL8 (4.42 eV) > CuL10 (4.26 eV) > CuL2 (4.18 eV) > CuL4 (4.17 eV) > CuL5 (4.14 eV). De lo anterior expuesto, los mejores cinco complejos en relación con el parámetro χ son CuL3, CuL7, CuL9, CuL6 y CuL1 respectivamente.

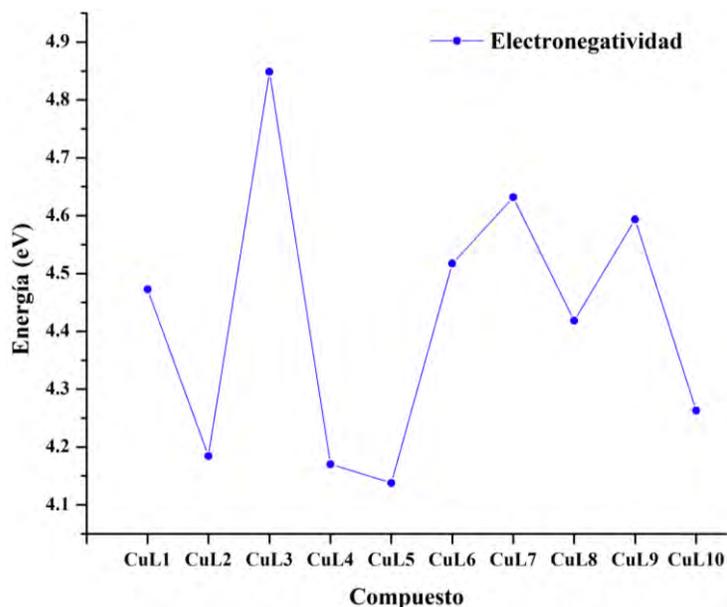


Figura 38. Valores de la electronegatividad de los compuestos CuL1-CuL10 obtenidos con un nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP.

4.7.3 Índice de electrofilicidad

El índice de electrofilicidad mide la estabilidad de sistema al aceptar carga externa. Cuanto mayor sea este valor, mayor será la estabilidad [131]. Este parámetro es de gran importancia en sensibilizadores para DSSC por el proceso de donación y aceptación electrónica que se lleva a cabo. A partir de la **Figura 39**, las moléculas con mayor estabilidad son CuL6 (4.18 eV), CuL7 (3.29 eV), CuL3 (3.21 eV), CuL9 (3.20 eV) y CuL1 (3.12 eV), respectivamente, seguidas de CuL4 (3.07 eV) > CuL8 (2.74 eV) > CuL10 (2.70 eV) > CuL5 (2.46 eV) > CuL2 (2.22 eV).

De la tendencia anterior, se puede observar que la rigidez de los ligandos juega un papel muy importante. Por ejemplo, el compuesto CuL6 presentó una notable diferencia en el índice de electrofilicidad en comparación a los demás compuestos, siendo éste el de mayor rigidez debido a los anillos heterocíclicos conjugados. Un componente adicional es la inclusión del grupo triazol que, en conjunto con la poca distorsión de los ligandos, favoreció a la estabilidad de la molécula como puede observarse para los complejos CuL7 y CuL9.

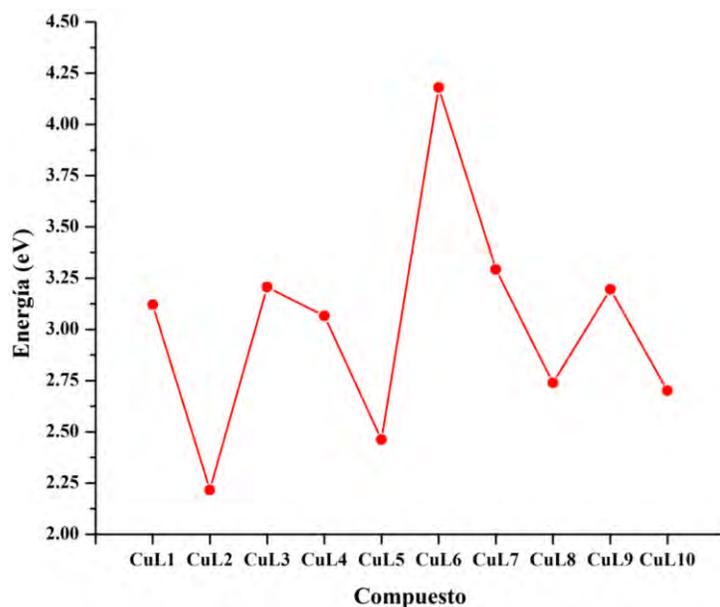


Figura 39. Índice de electrofilicidad para los complejos CuL1-CuL10 calculados con el nivel M06/6-31G(d)+DZVP.

4.7.4 Poder electroceptor

El poder electroceptor es también uno de los parámetros de gran interés en el estudio de colorantes. Este término indica la capacidad que tiene una molécula de aceptar carga externa. De hecho, el poder electroceptor, en conjunto con la dureza, están relacionados con una mejor densidad de corriente de corto circuito (J_{SC}), la cual se ha vinculado con la eficiencia de conversión fotoeléctrica [132,161]. Cuanto mayor sea el poder electroceptor, mayor será su capacidad de aceptar carga del electrolito [132]. De la **Tabla 7** y la **Figura 40**, se puede observar que la tendencia de mayor a menor poder electroceptor en los complejos estudiados en el presente trabajo son: CuL6 (6.25 eV) > CuL7 (4.47 eV) > CuL9 (4.30 eV) > CuL3 = CuL4 (4.22 eV) > CuL1 (4.20 eV) > CuL8 (3.49 eV) > CuL10 (3.48 eV) > CuL2 (2.59 eV). De esta última tendencia, se rescata que los mejores cinco compuestos en cuanto al parámetro ω^+ son el CuL6, CuL7, CuL9, CuL3 y CuL4, los cuales han mostrado gran relación en cuanto a los parámetros de reactividad descritos.

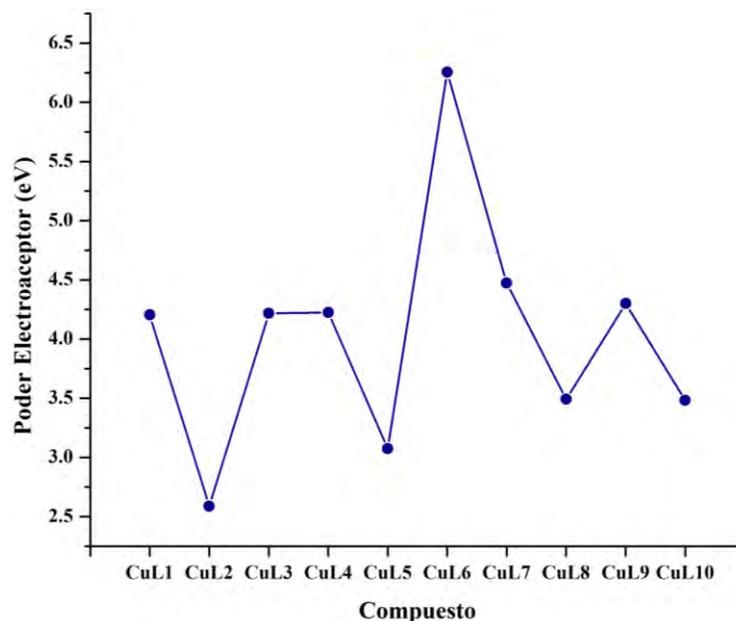


Figura 40. Poder electroceptor de los complejos CuL1-CuL10 obtenidos a partir del nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP.

4.7.5 Poder electrodonador

El poder electrodonador describe la capacidad de una molécula para donar carga [132]. Este parámetro está relacionado con el poder electroceptor con referencia a que un compuesto con buen carácter aceptor no lo es en comparación con el poder electrodonador y viceversa. En la **Figura 41** se representan los valores de energía del poder electrodonador y la tendencia es la siguiente: CuL2 (6.77 eV) < CuL5 (7.21 eV) < CuL10 (7.74 eV) < CuL8 (7.91 eV) < CuL4 (8.39 eV) < CuL1 (8.68 eV) < CuL9 (8.89 eV) < CuL3 (9.06 eV) < CuL7 (9.11 eV) < CuL6 (10.77 eV). Lo anterior muestra que los compuestos con mayor carácter donador son CuL2, CuL5, CuL10, CuL8 y CuL4. Esto concuerda con los resultados obtenidos para el poder electroceptor, donde se demuestra la relación inversa que se da entre estos valores: cuanto mayor es el carácter aceptor menor será su carácter donador y viceversa.

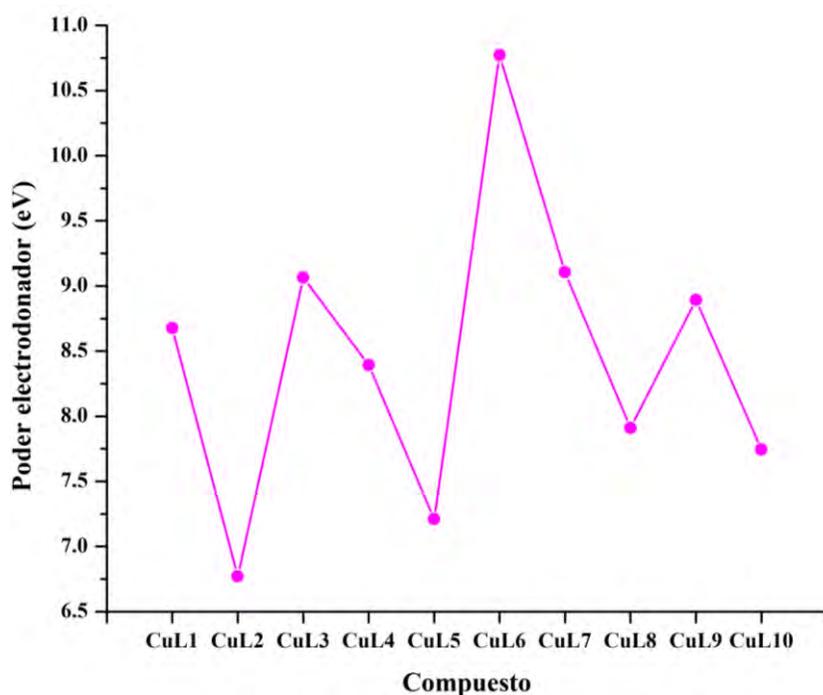


Figura 41. Poder electrodonador de los complejos CuL1-CuL10 obtenidos a partir del nivel de cálculo M06/6-31G(d)+DZVP.

4.7.6 Parámetros optoelectrónicos relacionados con la eficiencia

En la presente sección se determinan parámetros en los que se ha encontrado una relación con la eficiencia de la DSSC. Dichos parámetros se describieron en la **Sección 3.2.7** y se plasman en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Energía libre de inyección electrónica (ΔG_{inj} , en eV), energía libre de regeneración electrónica (ΔG_{reg} , en eV), energía de enlace del excitón (E_b , en eV), eficiencia de recolección de luz (LHE, adimensional) y tiempo de vida de estado excitado (τ_s , en ns).

Compuesto	ΔG_{inj}	ΔG_{reg}	E_b	LHE	τ_s
CuL1	0.53	1.47	0.85	0.20	31.1
CuL2	0.78	1.43	1.19	0.17	31.7
CuL3	0.12	1.77	1.38	0.29	25.6
CuL4	1.03	1.00	0.44	0.69	5.8
CuL5	0.84	1.29	0.99	0.61	6.6
CuL6	0.65	1.18	0.32	0.60	8.3
CuL7	0.15	1.71	1.10	0.35	17.4
CuL8	0.79	1.60	0.82	0.58	6.0
CuL9	0.33	1.63	0.98	0.34	16.6
CuL10	0.77	1.38	0.92	0.12	46.9

4.7.6.1 Energía libre de inyección electrónica

La energía libre de inyección electrónica, ΔG_{inj} , se puede entender como la capacidad del sensibilizador para inyectar electrones hacia la superficie [140] (en este caso de TiO₂) y se calcula según la ecuación la **Ecuación 3.7**:

$$\Delta G_{inj} = E_{ox}^{S*} - E_{BC} . \quad \text{3.7 (repetida)}$$

ΔG_{inj} es otro de los factores que contribuyen en la energía libre de corto circuito, J_{SC} , en una DSSC. Se ha observado que, cuanto menor sea el valor absoluto de ΔG_{inj} , mayor podrá ser la inyección electrónica hacia el semiconductor [140]. A partir de la **Tabla 8**, se destaca que todos los compuestos son capaces de transferir carga al TiO₂ y aquellos que cuentan con mayor capacidad de inyectar electrones son CuL3 (0.12 eV) < CuL7 (0.15 eV) < CuL9 (0.33 eV) < CuL1 (0.53 eV) < CuL6 (0.65 eV) seguidos de CuL10 (0.77 eV) < CuL2 (0.78 eV) < CuL8 (0.79 eV) < CuL5 (0.84 eV) < CuL4 (1.03 eV).

Por su definición, es de esperarse que la energía libre de inyección electrónica se relacione en cierta medida con la electronegatividad. De hecho, en todos los complejos, a excepción de CuL5, siguieron la tendencia esperada: al disminuir ΔG_{inj} incrementa su electronegatividad (véase la **Figura 42**).

4.7.6.2 Energía libre de regeneración electrónica

De manera análoga a la energía libre de inyección electrónica, es posible cuantificar la capacidad del colorante para regenerarse al quedar en estado oxidado. A la energía necesaria para llevar a cabo este proceso se le conoce como energía libre de regeneración electrónica, ΔG_{reg} [141] y se calcula a partir de la **Ecuación 3.8**:

$$\Delta G_{reg} = E_{Redox} - E_{HOMO} . \quad \text{3.8 (repetida)}$$

Valores positivos de ΔG_{reg} dan lugar a una regeneración. Cuanto menor sea el valor de ΔG_{reg} más rápida será la regeneración del sensibilizador. Por lo tanto, según la **Tabla 8**, todos los compuestos son capaces de regenerarse adecuadamente y la tendencia es la siguiente: CuL4 (1.00 eV) < CuL6 (1.18 eV) < CuL5 (1.29 eV) < CuL10 (1.38 eV) < CuL2 (1.43 eV) < CuL1 (1.47 eV) < CuL9 (1.63 eV) < CuL7 (1.71 eV) < CuL3 (1.77 eV).

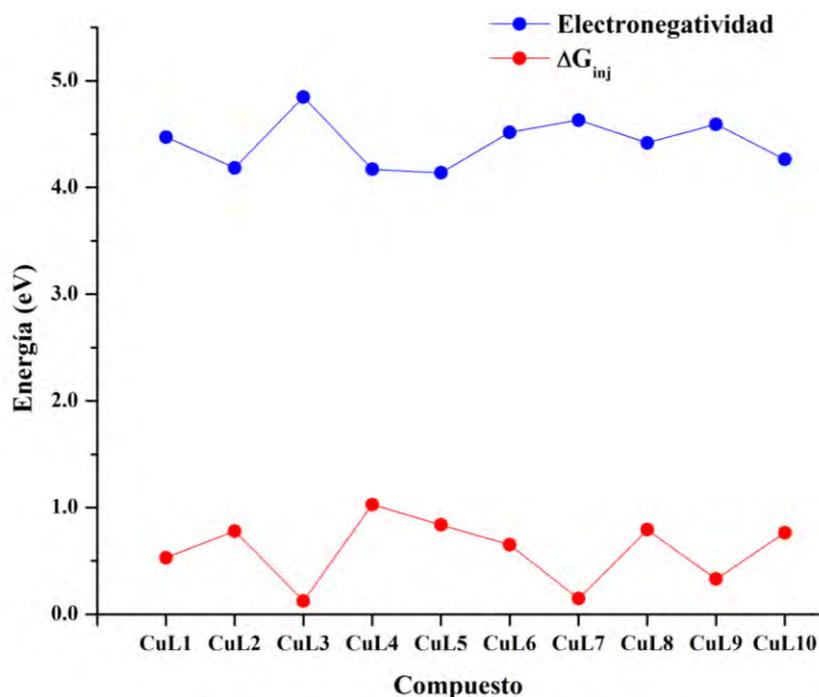


Figura 42. Relación entre la electronegatividad y la energía libre de inyección electrónica.

4.7.6.3 Energía de enlace del excitón

En la **Tabla 8**, se muestran los valores calculados para todos los complejos y la tendencia es: CuL6 (0.32 eV) < CuL4 (0.44 eV) < CuL8 (0.82 eV) < CuL1 (0.85 eV) < CuL10 (0.92 eV) < CuL9 (0.98 eV) < CuL5 (0.99 eV) < CuL7 (1.10 eV) < CuL2 (1.19 eV) < CuL3 (1.38 eV). La disposición anterior indica que los complejos CuL6 y CuL4 requieren la menor cantidad de energía para mantener separados al electrón del hueco generado en la banda de valencia del colorante. Es importante hacer notar que, en general, los valores de E_b de diversos sensibilizadores se encuentran en un rango de 0.5 eV hasta por encima de 1.4 eV [162,163]. Lo anterior sugiere que los complejos del presente estudio se pueden considerar como buenos candidatos a sensibilizadores.

En la **Figura 43**, se hace notar la relación que existe entre los parámetros ΔG_{inj} , ΔG_{reg} y E_b . De manera similar a la tendencia entre el poder electrodonador y el poder electroceptor, cuanto mayor sea la eficiencia de inyección electrónica, menor será su eficiencia de regeneración electrónica. Además, la energía de enlace del excitón guarda una correlación entre ΔG_{inj} y ΔG_{reg} . Puede observarse fácilmente que, cuando aumenta la energía de enlace

del excitón, aumenta también la energía libre de regeneración y, por tanto, la energía libre de inyección disminuye. Es decir, con la energía de enlace del excitón puede predecirse si un compuesto tendrá mayor o menor capacidad de inyectar electrones, o bien, de regenerarse.

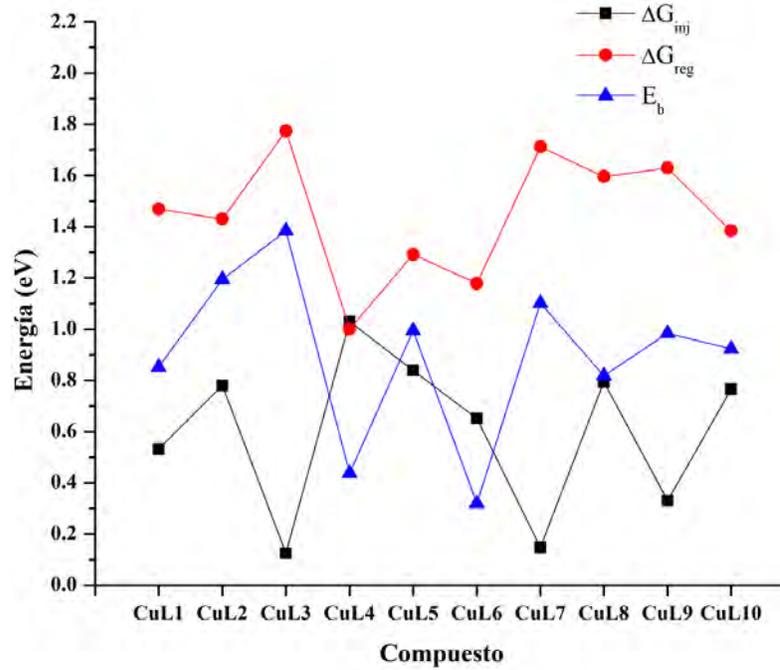


Figura 43. Tendencia de ΔG_{inj} , ΔG_{reg} y E_b en los complejos CuL1–CuL10.

4.7.6.4 Eficiencia de recolección de luz

Otro factor de interés que se relaciona directamente con la densidad de corriente de corto circuito, J_{SC} , es la eficiencia de recolección de luz, LHE, que presente el colorante [143]. El valor de J_{SC} se determina a partir de:

$$J_{SC} = \int_{\lambda} LHE(\lambda) \phi_{inj} \eta_{col} d\lambda \quad 4.3$$

Se puede observar fácilmente de la **Ecuación 4.3** que, cuanto mayor sea el valor de LHE, mayor será la densidad de corriente de corto circuito y, por tanto, mayor eficiencia tendrá el dispositivo solar. LHE se determina según la **Ecuación 3.10**:

$$LHE = 1 - 10^{-f} . \quad 3.10 \text{ (repetida)}$$

La fuerza del oscilador (f) que se considera es únicamente la que se encuentra a mayor longitud de onda, por lo que solamente se determina la eficiencia de recolección de luz del

estado excitado de menor energía. En la **Tabla 8**, se muestran los valores de LHE calculados para todos los compuestos, donde los que mayor eficiencia de recolección de luz presentaron son: CuL4 (0.69) > CuL5 (0.61) > CuL6 (0.60) > CuL8 (0.58) > CuL7 (0.35) seguidos por CuL9 (0.34) > CuL3 (0.29) > CuL1 (0.20) > CuL2 (0.17) > CuL10 (0.12).

4.7.6.5 Tiempo de vida del estado excitado

Otra variable de interés en sensibilizadores es el tiempo de vida del estado excitado, τ_s . Como se ha mencionado, los complejos de Ru(II) han mostrado largos tiempos de vida de estado excitado [71,164–166], los cuales se encuentran alrededor de los 20 ns. Por otro lado, la mayoría de los complejos a base de Cu(I) registran tiempos de vida de estado excitado en el orden de 1 a 5 ns lo que favorece, en cierta medida, a que ocurran procesos de recombinación [25,62,63,167]. Los valores de τ_s calculados se muestran en la **Tabla 8**. Los datos recabados indican tiempos de vida por encima de la media [33,62,64] estando por encima de los 5 ns, comparables a los complejos a base de Ru(II). La tendencia de estos valores es: CuL10 (46.9 ns) > CuL2 (31.7 ns) > CuL1 (31.1 ns) > CuL3 (25.6 ns) > CuL7 (17.4 ns) > CuL9 (16.6 ns) > CuL6 (8.3 ns) > CuL5 (6.6 ns) > CuL8 (6.0 ns) > CuL4 (5.8 ns). Es interesante notar la relación que guardan los valores de τ_s y LHE en estos compuestos. La **Figura 44** muestra cómo al aumentar la eficiencia de recolección de luz, disminuye el tiempo de vida de estado excitado y viceversa.

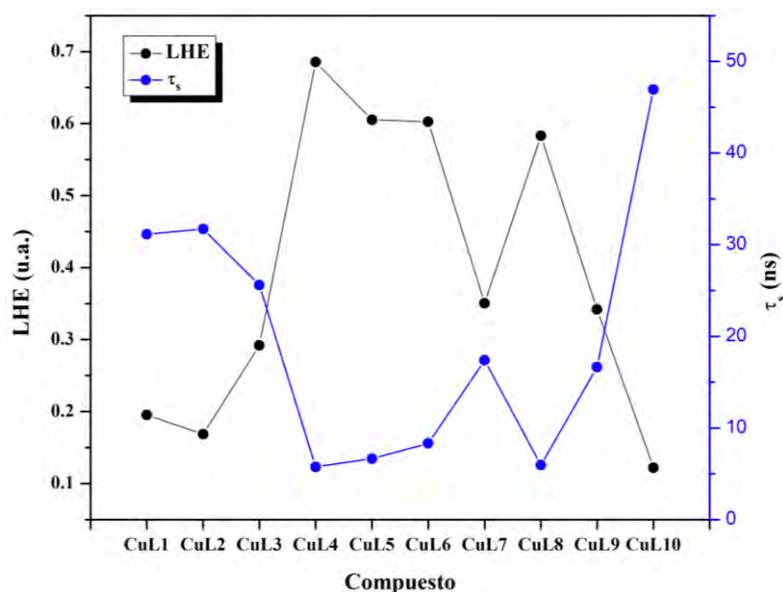


Figura 44. Relación entre la eficiencia de recolección de luz (LHE) y el tiempo de vida de estado excitado (τ_s).

4.8 Análisis de interacción molécula@TiO₂

4.8.1 Optimización de la superficie de TiO₂

La superficie anatasa de TiO₂ en la dirección (100) se optimizó utilizando el código DFTB+ haciendo uso de los parámetros *tiorg-0-1* en conjunto con los parámetros *mio*. Las distancias y ángulos de enlace calculados se observan en la **Tabla 9** y su estructura se muestra en la **Figura 45**. Los datos experimentales fueron obtenidos de Burdett *et al.* [168]. La estructura calculada concordó en gran medida con los datos experimentales. El error en las distancias de enlace no sobrepasa los 0.05 Å y la diferencia en los ángulos de enlace se mantiene por debajo de 2.30°.

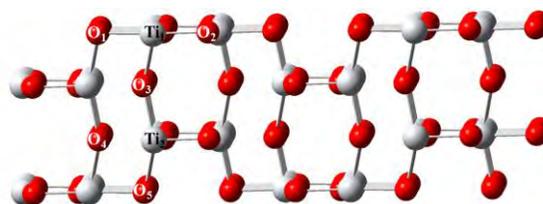


Figura 45. Estructura de la superficie de dióxido de titanio (TiO₂) calculada en fase anatasa en dirección (100).

Tabla 9. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) característicos (calculados y experimentales) de la superficie de TiO₂ anatasa en dirección (100).

Parámetro	Teórico	Experimental	Diferencia
Ti1–O3	1.91	1.93	0.02
Ti1–O2	1.99	1.98	0.01
O1–Ti1–O2	158.00	156.23	1.77
O2–Ti1–O3	102.30	101.90	0.40
O1–Ti1–O2	177.70	180.00	2.30
Ti1–O3–Ti2	158.00	156.23	1.77
O3–O4	2.52	2.47	0.05
O2–O3	3.04	3.04	0.00

4.8.2 Estudio de interacción de los complejos de Cu(I) con TiO₂

Se realizó un análisis de interacción entre todos los complejos con una superficie de dióxido de titanio en fase anatasa. La **Figura 46** muestra la estructura optimizada del complejo CuL1 adsorbido sobre el semiconductor. El modo de adsorción más estable se da cuando se forma un quelato desde dos de los extremos del complejo, es decir, por los grupos de anclaje. La energía de adsorción calculada fue de -2.84 eV, asegurando que existe una interacción favorable. Es importante hacer notar que el hidrógeno de los grupos de ácido carboxílico interaccionó de manera directa con la superficie y se transfirió hacia un oxígeno de esta última. El enlace entre los oxígenos del complejo y los átomos de titanio del semiconductor se favoreció a partir de la interacción. La distancia promedio del anclaje Ti–O se encuentra en 2.06 Å, la cual entra en el intervalo de formación del enlace entre estos dos átomos [169].

En la **Tabla 10** se observan las energías de adsorción calculadas con el método GFN1-xTB a partir de la **Ecuación 4.4**. Aquí, E_{int} es la energía de interacción entre el complejo y la superficie, E_{mol} es la energía de la molécula aislada y E_{surf} es la energía de la superficie aislada. Las energías calculadas se encontraron en el intervalo de -0.41 hasta -3.27 eV. El signo negativo implica que está ocurriendo un debido anclaje entre la molécula y la superficie. Las moléculas que mayor estabilidad presentaron al momento de anclarse a la superficie de TiO₂ son CuL6, CuL1 y CuL7. Dichos complejos han mostrado excelentes propiedades optoelectrónicas y de reactividad química.

$$E_{ads} = E_{int} - (E_{mol} + E_{surf})$$

4.4

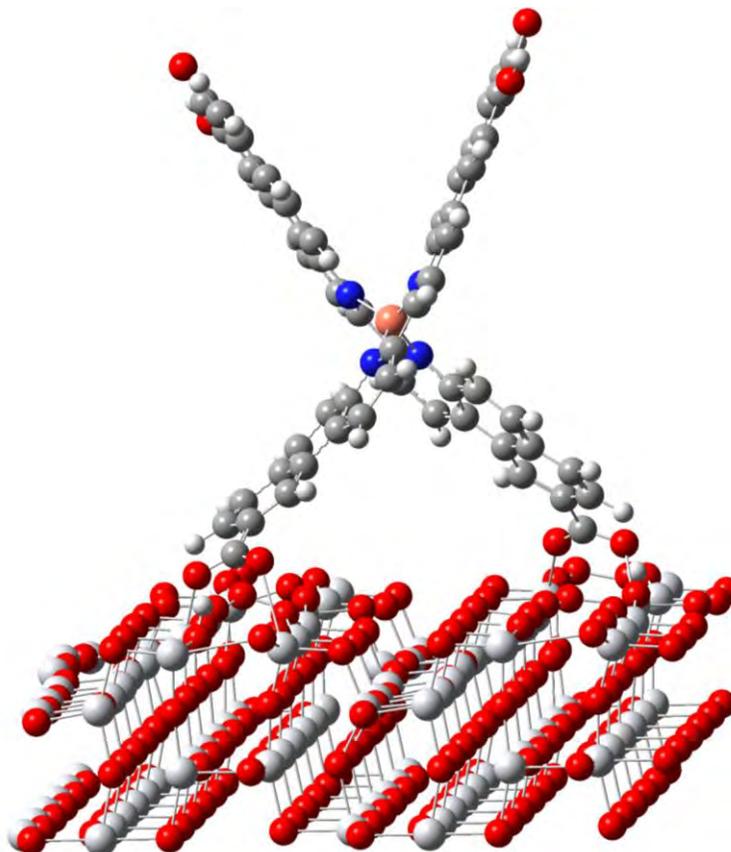


Figura 46. Estructura optimizada de la interacción entre el complejo CuL1 y el semiconductor de TiO₂.

Tabla 10. Energías de adsorción (E_{ads} , en eV) de los complejos CuL1–CuL10 con una superficie de (TiO₂)₉₆ anatasa en la dirección (100).

Compuesto	E_{ads}
CuL1	-2.84
CuL2	-0.41
CuL3	-1.90
CuL4	-2.21
CuL5	-2.83
CuL6	-3.27
CuL7	-2.57
CuL8	-0.89
CuL9	-1.69
CuL10	-0.28

Como base del segundo grupo de sistemas, se optimizó el complejo CuL7 en conjunto con la superficie de TiO₂. La energía de adsorción calculada fue de -2.57 eV y la conformación estructural fue de tal manera que el colorante y la superficie formaron un quelato a partir del anclaje desde el grupo de ácido carboxílico. En la **Figura 47** se plasma la conformación de menor energía que dio lugar a la interacción del colorante con la superficie conductora. Al igual que el complejo CuL1, el hidrógeno del grupo de anclaje adquirió mayor estabilidad al enlazarse con un oxígeno del TiO₂, lo que favoreció la interacción entre el oxígeno del complejo y el titanio del semiconductor. La distancia promedio calculada entre los átomos de Ti de la superficie y los átomos de O del colorante fue de 2.03 Å, demostrando su adherencia. La adsorción por las zonas del grupo de anclaje favorece la donación de electrones del sensibilizador al semiconductor indicando que este complejo es un buen candidato.

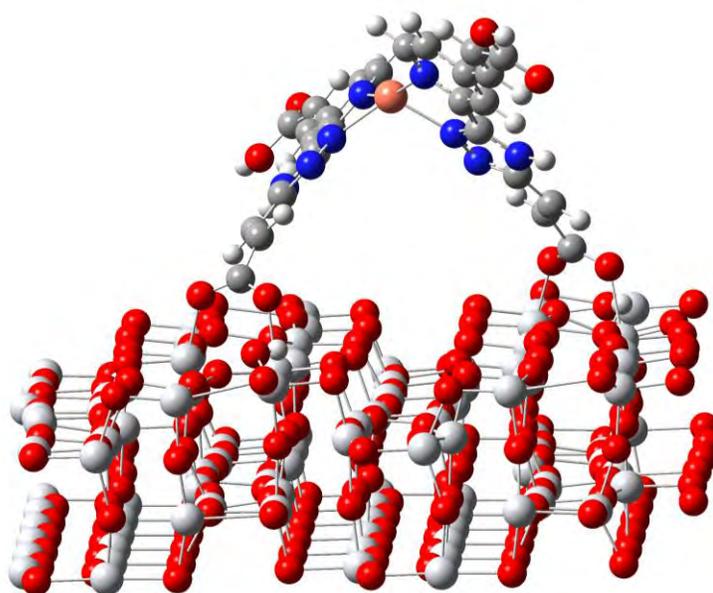


Figura 47. Estructura optimizada de la interacción entre el complejo CuL7 y el semiconductor de TiO₂.

4.9 Comparativo entre diversos métodos computacionales

Cómo último análisis, se llevó a cabo un estudio de comparación en cuanto a la predicción de distintas propiedades utilizando diversos métodos. A continuación, se describe la diferencia de resultados entre los métodos M06, MN15, M06-2X, CAM-B3LYP, ω B97X-D y GFN1-xTB evaluando diversas técnicas como: parámetros estructurales, niveles de energía

de los orbitales HOMO y LUMO, así como la brecha energética entre estos y el espectro de absorción. Los cálculos DFT utilizados se llevaron a cabo con los conjuntos base 6-31G(d)+DZVP.

4.9.1 Conformaciones de menor energía

Los métodos estudiados en el presente trabajo predicen estructuras de mínima energía muy similares entre sí a excepción de los complejos CuL1 y CuL3. Los porcentajes de similitud de las conformaciones de menor energía de los métodos ya mencionados se encuentran en el **Anexo 7.5**. Sin embargo, en esta sección se discutirán las mayores diferencias obtenidas. En la **Tabla 11** se muestra la similitud obtenida de las optimizaciones de cada uno de los métodos para el complejo CuL1 (1 = 100% y 0 = 0%). Los métodos M06 y GFN1-xTB presentaron una similitud de 100%, es decir, la conformación predicha por ambos métodos fue la misma. Por otro lado, los métodos CAM-B3LYP y MN15 fueron los métodos que más se aproximaron a las conformaciones determinadas por M06 y GFN1-xTB. En contraparte, los funcionales que más se alejaron en comparación con el resto fueron M06-2X y ω B97X-D. Para un mejor entendimiento de lo sucedido, se llevó a cabo una superposición de las conformaciones con los métodos M06, M06-2X (**Figura 48a**) y ω B97X-D (**Figura 48b**) para determinar las diferencias de manera visual. El funcional M06-2X predijo una geometría similar a M06, la principal diferencia radica en los planos que se forman entre uno de los ligandos con respecto al otro. Por otro lado, ω B97X-D predice una geometría en la que están involucradas interacciones intramoleculares a partir de un apilamiento π . Lo anterior puede atribuirse principalmente a los efectos de dispersión semiempíricos que toma en cuenta este funcional.

Tabla 11. Comparativo de similitud (1 = 100% y 0 = 0%) de las estructuras de mínima energía del complejo CuL1 obtenidas a partir de los métodos M06, MN15, M06-2X, CAM-B3LYP, ω B97X-D y GFN1-xTB.

CuL1						
Método	M06	MN15	M06-2X	CAM-B3LYP	ω B97X-D	GFN1-xTB
M06	1.00	0.92	0.87	0.96	0.77	1.00
MN15	0.92	1.00	0.80	1.00	0.76	0.90
M06-2X	0.87	0.80	1.00	0.82	0.78	0.87
CAM-B3LYP	0.96	1.00	0.82	1.00	0.75	0.95
ω B97X-D	0.77	0.76	0.78	0.75	1.00	0.77
GFN1-xTB	1.00	0.90	0.87	0.95	0.77	1.00

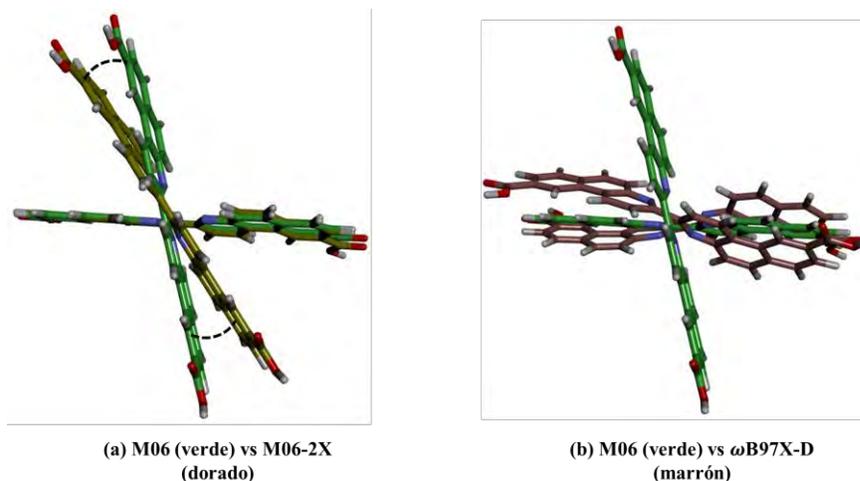


Figura 48. Diferencias de las estructuras de menor energía del complejo CuL1 con los métodos (a) M06 vs M06-2X y (b) M06 vs ω B97X-D.

En la **Figura 49** se observan las estructuras de menor energía calculadas por los métodos M06, MN15, M06-2X, CAM-B3LYP, ω B97X-D y GFN1-xTB.

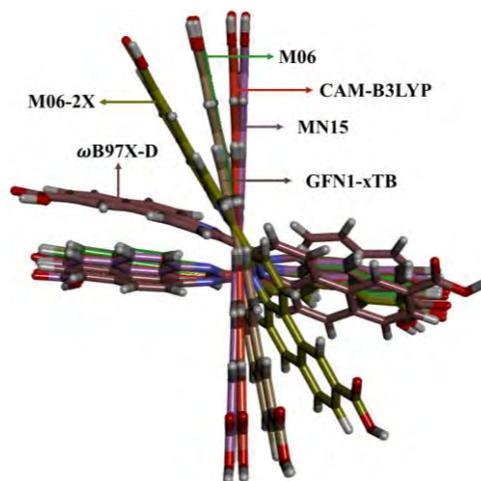


Figura 49. Superposición de las estructuras de menor energía del complejo CuL1 predicha por diversos métodos.

Otra diferencia notable se encontró en el complejo CuL3, principalmente con el método xTB (véase la **Tabla 12**). La superposición de las estructuras de menor energía determinadas por los métodos DFT muestran un valor de similitud por encima del 99%. No obstante, el método GFN1-xTB presentó solamente un 47 a 48% en comparación con los funcionales DFT. En la **Figura 50** se representan las estructuras predichas por el funcional M06 y por el método GFN1-xTB. Se puede observar fácilmente cómo difiere una estructura con la otra. Sin

embargo, la diferencia principal radica en los planos que forman los mismos ligandos y cómo se distribuyen los átomos a lo largo de estos. Los ángulos que forman estos planos con el método M06 es de $\varphi_{M06} = 35.65^\circ$ y por GFN1-xTB de $\varphi_{GFN1-xTB} = 35.55^\circ$. Lo anterior indica que la estructura es prácticamente la misma, pero con su centro invertido.

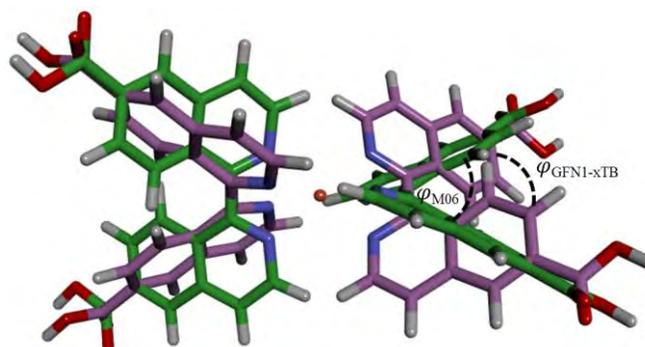


Figura 50. Comparación de las estructuras de menor energía del complejo CuL3 determinadas por el funcional M06 (color verde) y por el método GFN1-xTB (color lila).

Tabla 12. Comparativo de similitud (1 = 100% y 0 = 0%) de las estructuras de mínima energía del complejo CuL3 obtenidas a partir de los métodos M06, MN15, M06-2X, CAM-B3LYP, ω B97X-D y GFN1-xTB.

CuL3						
Método	M06	MN15	M06-2X	CAM-B3LYP	ω B97X-D	GFN1-xTB
M06	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.47
MN15	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	0.47
M06-2X	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	0.48
CAM-B3LYP	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.47
ω B97X-D	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.48
GFN1-xTB	0.47	0.47	0.48	0.47	0.48	1.00

4.9.2 Brecha energética HOMO-LUMO

Se determinaron los niveles de energía de los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO con los funcionales M06, MN15, M06-2X, CAM-B3LYP y ω B97X-D. Los conjuntos base utilizados fueron 6-31G(d) para la parte orgánica y DZVP para el centro metálico de Cu(I). Se tomó en cuenta el solvente de etanol utilizando el modelo IEF-PCM.

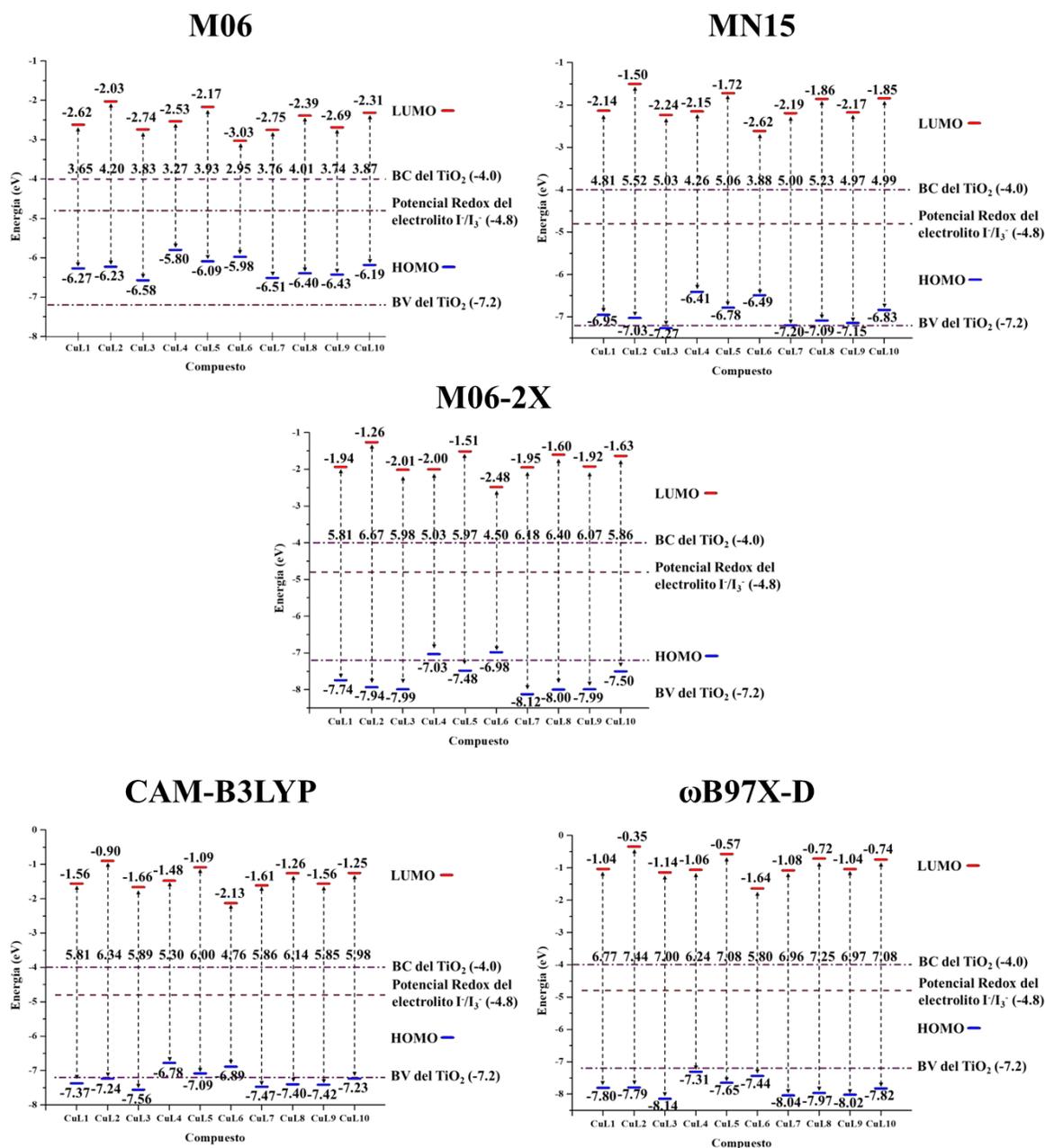


Figura 51. Niveles y brechas de energía HOMO-LUMO calculada con los funcionales M06, MN15, M06-2X, CAM-B3LYP y ω B97X-D.

La **Figura 51** muestra la gráfica de dichos niveles, así como la brecha energética. La brecha energética aumentó conforme crece el porcentaje de intercambio HF utilizando los funcionales M06, MN15 y M062-X. Con el funcional MN15, en comparación con M06, los niveles HOMO de cada compuesto se localizaron muy cerca al nivel de la banda de valencia del TiO₂. Por otro lado, la separación entre el LUMO y la banda de conducción aumentó

considerablemente. Además, con MN15 se presentaron diferencias de energía entre niveles de 0.51 a 0.80 eV para el HOMO y de 0.38 a 0.56 eV para el LUMO. La separación entre estos niveles es considerablemente grande, de hecho, la brecha energética predicha por MN15 difiere entre 0.93 a 1.32 eV en relación M06.

El funcional M06-2X predice que la energía HOMO de los complejos se encuentra, por lo general, por debajo del nivel de la banda de valencia del dióxido de titanio. Mientras que, la energía del nivel LUMO aumentó la separación en contraste con el nivel de la banda de conducción del semiconductor. Con este método se registraron diferencias en el rango de 1.00 a 1.71 eV para el HOMO y de 0.53 a 0.81 eV para el LUMO en comparación con el método M06. Lo anterior reside en una brecha energética más amplia utilizando M06-2X, encontrando diferencias entre 1.55 eV hasta 2.47 eV.

Los métodos de rango separado, como lo son CAM-B3LYP y ω B97X-D también sobreestimaron la separación de niveles energéticos HOMO y LUMO. Al contemplar las interacciones de corto y largo alcance con diferentes porcentajes de intercambio HF, las energías predichas por CAM-B3LYP, se encontraron entre las calculadas por MN15 y M06-2X. Por otro lado, con ω B97X-D ocurrió una excepción, ya que es el funcional que más sobreestimó la brecha energética. Lo anterior se atribuye, nuevamente, al intercambio exacto HF contemplado en este funcional, el cual, a corto alcance, contempla un 22%, pero a largo alcance considera un 100%, siendo el mayor entre los demás métodos del presente estudio [109].

Experimentalmente, se ha observado que la brecha energética es muy bien predicha por el funcional M06 [170]. Lo anterior sugiere el uso de funcionales con intercambio exacto entre el 20 y el 30% para la determinación de este parámetro en complejos de Cu(I). Otro aspecto para considerar para la futura elección del método de cálculo de niveles de energía y brechas HOMO-LUMO en este tipo de compuestos, es contemplar una correcta parametrización enfocada en metales de transición.

4.9.3 Espectro de absorción UV-Vis

Estimar el espectro de absorción para comparar con resultados experimentales ha sido de gran utilidad para la elección de una metodología adecuada. Numerosos estudios

[17,25,36,37,58–60,64,65] han mostrado que el funcional M06 ha tenido un buen acercamiento a las longitudes de onda de absorción. Sin embargo, es necesario extender el análisis a partir de diferentes métodos para explicar el efecto de estos funcionales sobre los complejos de Cu(I). En este sentido, la presente sección expone los resultados obtenidos para los espectros de absorción UV-Vis de cada uno de los compuestos estudiados.

Los espectros de absorción UV-Vis del primer grupo de compuestos (CuL1-CuL6) se muestran en la **Figura 52**. El funcional base, M06, es el que mayor desplazamiento al rojo provocó en las bandas de absorción. Por otro lado, el funcional que mayor corrimiento al azul generó es M06-2X.

Con el funcional MN15 se registraron bandas de absorción entre el método M06 y los funcionales M06-2X, CAM-B3LYP y ω B97X-D. También, MN15 mostró similitudes en comparación a los demás métodos. Por ejemplo, las densidades de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas, guardaron gran relación en comparación con el método M06. Por otro lado, la intensidad de las bandas de absorción con el método MN15 se acercó más a los funcionales CAM-B3LYP y ω B97X-D, los cuales también han sido funcionales valiosos en el estudio reciente de energías de excitación y espectros UV-Vis, principalmente en el campo de la química orgánica [171–179].

El funcional M06-2X predice bandas de absorción con un mayor desplazamiento hipsocrómico en comparación con el resto de funcionales, en especial aquellas que se generaron por las transiciones metal-ligando. Lo anterior, puede atribuirse a que este funcional fue parametrizado esencialmente para compuestos orgánicos sin incluir a los metales de transición [103].

Los funcionales CAM-B3LYP y ω B97X-D son los que presentaron mayor similitud entre sí. La razón fundamental es que ambos funcionales son de rango separado, es decir, contemplan un valor de energía de intercambio HF a corto alcance y un porcentaje mayor conforme aumenta la distancia entre las cargas [108,109]. Además, las contribuciones de los orbitales moleculares en las transiciones electrónicas son muy similares entre estos métodos.

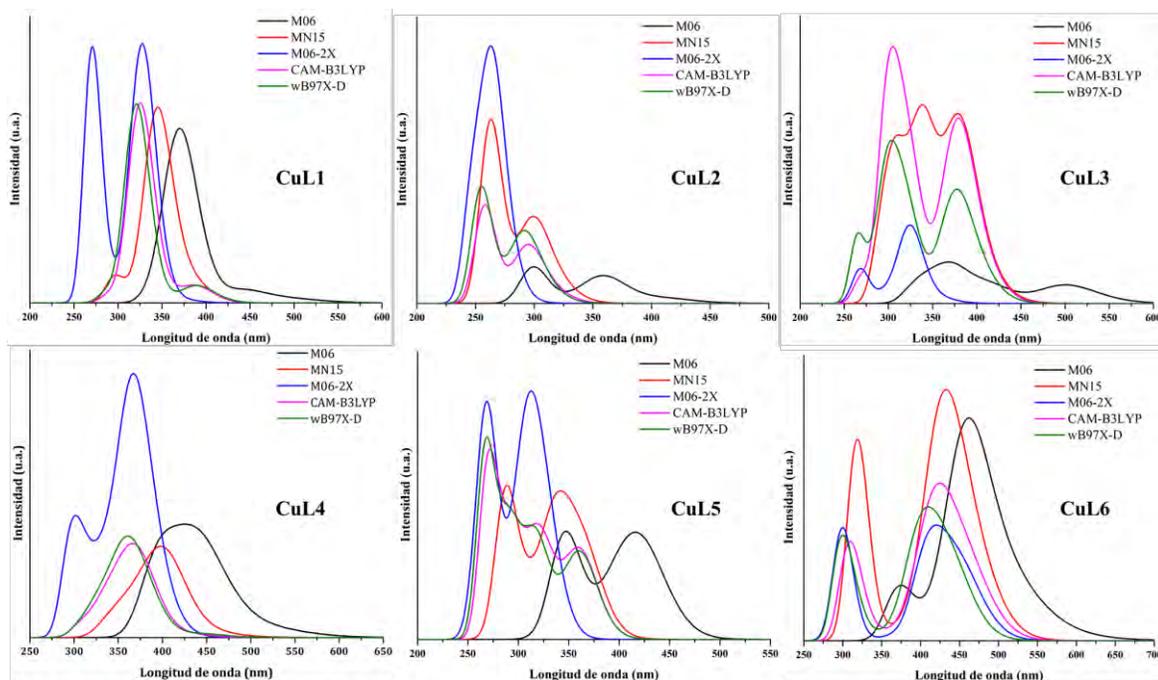


Figura 52. Espectros de absorción UV-Vis determinados con diferentes funcionales y los conjuntos base 6-31G(d) + DZVP de los complejos CuL1-CuL6 en etanol como solvente.

Con respecto al segundo grupo de complejos (CuL7-CuL10), gran parte de lo anterior descrito con los compuestos del primer grupo se puede extrapolar a este segundo grupo. Lo más destacable, es que el funcional M06-2X, aunque describió en mejor manera la forma e intensidad de la transición metal-ligando en comparación con los demás complejos, no lo hizo en cuanto a su posición, ya que tuvieron un gran desplazamiento hipsocrómico. Los demás funcionales describieron la forma de las bandas de manera similar. Además, una característica de gran interés es el hecho de que el funcional MN15 describió la transición metal-ligando muy similar a los métodos CAM-B3LYP y ω B97X-D, con un ligero desplazamiento batocrómico. Lo anterior sugiere que las transiciones de carácter MLCT en complejos de Cu(I) con presencia de grupos derivados de la piridina y triazol, pueden ser muy bien descritas a través del método MN15.

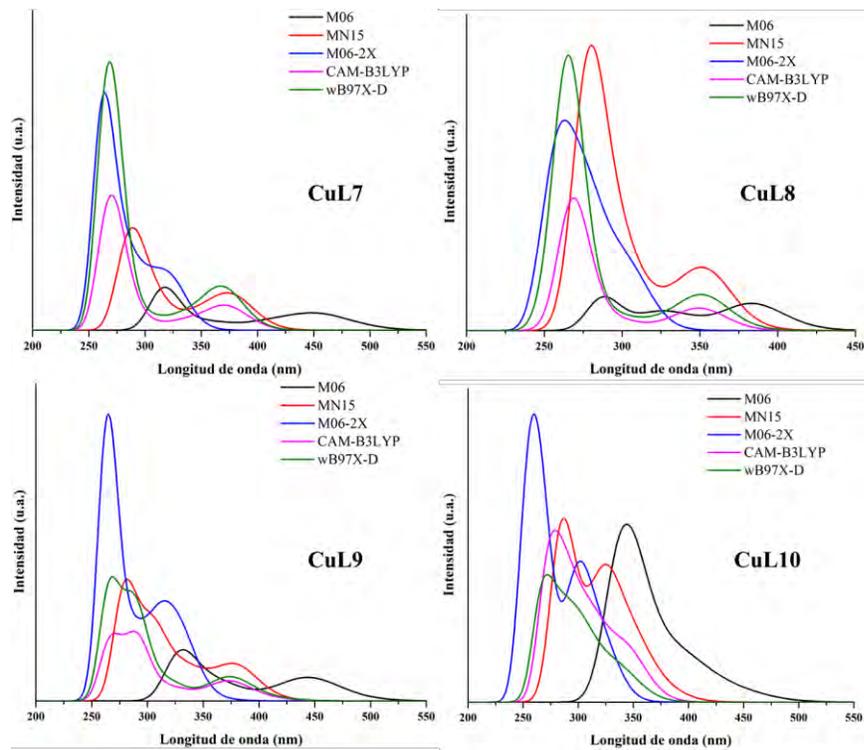


Figura 53. Espectros de absorción UV-Vis determinados con diferentes funcionales y los conjuntos base 6-31G(d) + DZVP de los complejos CuL7-CuL10 en etanol como solvente.

5 CONCLUSIONES

En la presente investigación, se evaluaron las propiedades físicas y químicas de 10 complejos homolépticos novedosos a base de Cu(I) para su potencial uso como sensibilizadores en celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC). Los cálculos teóricos llevados a cabo en este trabajo se basaron en cálculos por Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) y por Teoría de Funcionales de la Densidad de Enlace Fuerte (DFTB). Se utilizaron los funcionales híbridos meta-GGA M06, MN15 y M06-2X, así como también los funcionales híbridos GGA CAM-B3LYP y ω B97X-D con los conjuntos base 6-31G(d) y DZVP. Por otro lado, la interacción entre los complejos y la superficie de TiO₂ se realizó por medio del método GFN1-xTB. El nivel de cálculo base para la obtención de todas las propiedades optoelectrónicas de los sistemas moleculares fue M06/6-31G(d)+DZVP. La caracterización de los sistemas incluye el cálculo de la estructura de menor energía, parámetros geométricos, frecuencias vibracionales, niveles de energía y orbitales moleculares, espectro UV-Vis, estados excitados, parámetros de reactividad química, parámetros optoelectrónicos relacionados con la eficiencia del dispositivo DSSC y la interacción molécula@TiO₂.

Todos los complejos presentaron una geometría del tipo balancín tendiendo a una conformación del tipo piramidal trigonal a excepción del complejo CuL2 con una mayor tendencia a la tetraédrica. El parámetro τ_4 mostró una gran relación en cuanto a las propiedades electrónicas, donde valores menores de éste mejoran dichas propiedades en la mayoría de los casos. En adición, todos los compuestos mostraron ser solubles en los solventes de diclorometano, etanol, metanol y dimetilformamida.

En el primer grupo de complejos (CuL1-CuL6), quienes presentaron mayor desplazamiento batocrómico en el espectro de absorción UV-Vis fueron CuL3, CuL6 y CuL4, respectivamente. Por otro lado, en el segundo grupo (CuL7-CuL10), CuL7 y CuL9 registraron un mayor desplazamiento al rojo. La conjugación de enlaces y la planaridad sobre los ligandos contribuyó a una mayor absorción en el espectro UV-Vis.

Los niveles de energía de los orbitales moleculares que participan en las transiciones electrónicas se encuentran dentro de los intervalos deseados para utilizarse como sensibilizadores. Los complejos que menor brecha energética presentaron fueron CuL6,

CuL4, CuL1, CuL9 y CuL7. Dichos compuestos tienen un grado de conjugación elevado en comparación a los demás sistemas y una alta planaridad sobre los ligandos.

Los parámetros de reactividad química mostraron valores deseables para utilizar los complejos como colorantes en DSSC. La dureza química muestra una gran relación con la brecha energética donde, al disminuir la diferencia energética de los niveles HOMO y LUMO, disminuye también la dureza y, por tanto, aumenta su capacidad de movimiento intramolecular de electrones. Por otro lado, en relación con el índice de electrofilicidad, la rigidez y planaridad de los ligandos representan un papel fundamental aumentando la estabilidad de la molécula en presencia de carga externa. Además, la inclusión del grupo de triazol favorece a dicha estabilidad.

Las fuerzas de conducción electrónica (ΔG_{inj} y ΔG_{reg}) calculadas muestran que estos son capaces de inyectar electrones en el semiconductor y de recibir la carga del electrolito. Además, se confirmó la relación entre la electronegatividad y el ΔG_{inj} donde, a mayor capacidad de inyectar electrones, mayor electronegatividad presenta el compuesto. Por otro lado, la energía de enlace del excitón, la eficiencia de recolección de luz y el tiempo de vida del estado excitado calculados, muestran también resultados favorables para la aplicación de los sistemas como sensibilizadores en DSSC.

La interacción del complejo con la superficie de dióxido de titanio, evidencia que todos los complejos se anclan al semiconductor prefiriendo un modo de adsorción de quelato bidentado. El anclaje desde los grupos de ácido carboxílico favorece la transferencia de electrones del sensibilizador al TiO_2 .

El método GFN1-xTB se propone como un muy excelente método para la aproximación de geometrías de mínima energía debido a sus grandes similitudes con los métodos DFT y al costo computacional tan bajo. Los espectros de UV-Vis simulados a partir de los métodos utilizados muestran que los funcionales de rango separado y con porcentajes de intercambio HF por encima del 50% predice bandas de absorción en el espectro UV-Vis con un mayor desplazamiento hipsocrómico en comparación con el resto de los métodos. El funcional MN15 se contempla como un buen candidato para usarse en el cálculo de las energías de excitación y transiciones electrónicas en complejos de Cu(I).

Los complejos que mayor potencial tienen de ser más eficientes en una DSSC son CuL6, CuL7, CuL9, CuL4 y CuL1 dadas sus propiedades optoelectrónicas y de adsorción.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Shanmugam. "200 Years of Fossil Fuels and Climate Change (1900–2100)". *J. Geol. Soc. India*. 99(8) 1043–1062, 2023.
- [2] H. Ritchie *et al.* "Energy Production and Consumption". Fecha de acceso: 02/15/2024. Disponible en: <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption>
- [3] M. Meinshausen *et al.* "Historical greenhouse gas concentrations for climate modelling (CMIP6)". *Geosci. Model Dev.* 10(5) 2057–2116, 2017.
- [4] Z. Qin. "The Impact of CO2 Emission on Climate Change: Evidence from Sea Level". *E3S Web Conf.* 424(2023) 3–8, 2023.
- [5] National Aeronautics and Space Administration. "The Balance of Power in the Earth-Sun System". Fecha de acceso: 05/29/2024. Disponible en: https://www.nasa.gov/wp-content/uploads/2015/03/135642main_balance_trifold21.pdf
- [6] H. Lin *et al.* "Silicon heterojunction solar cells with up to 26.81% efficiency achieved by electrically optimized nanocrystalline-silicon hole contact layers". *Nat. Energy*. 8(8) 789–799, 2023.
- [7] L. A. September *et al.* "Green synthesis of silica and silicon from agricultural residue sugarcane bagasse ash - a mini review". *RSC Adv.* 13(2) 1370–1380, 2023.
- [8] G. Szabó *et al.* "Are Perovskite Solar Cells Reaching the Efficiency and Voltage Limits?". *ACS Energy Lett.* 8(9) 3829–3831, 2023.
- [9] B. Hailegnaw *et al.* "Rain on methylammonium lead iodide based perovskites: Possible environmental effects of perovskite solar cells". *J. Phys. Chem. Lett.* 6(9) 1543–1547, 2015.
- [10] O'Regan Brian & Grätzel Michael. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films". *Lett. to Nat.* 353(6346) 737–740, 1991.
- [11] S. Zhang *et al.* "Boosting the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells by a Multifunctional Composite Photoanode to 14.13 %". *Angew. Chemie - Int. Ed.* 62(23) 2023.
- [12] S. Chaurasia & J. T. Lin. "Metal-Free Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells". *Chem. Rec.* 16(3) 1311–1336, 2016.
- [13] C. E. Housecroft & E. C. Constable. "The emergence of copper(I)-based dye sensitized solar cells". *Chem. Soc. Rev.* 44(23) 8386–8398, 2015.
- [14] Y. Liu *et al.* "Recent advances in copper complexes for electrical/light energy conversion". *Coord. Chem. Rev.* 375 514–557, 2018.
- [15] M. Magni *et al.* "Versatile copper complexes as a convenient springboard for both dyes and redox mediators in dye sensitized solar cells". *Coord. Chem. Rev.* 322 69–93, 2016.
- [16] C. E. Housecroft & E. C. Constable. "Solar energy conversion using first row d-block

- metal coordination compound sensitizers and redox mediators". *Chem. Sci.* 13(5) 1225–1262, 2022.
- [17] J. Conradie. "Polypyridyl copper complexes as dye sensitizer and redox mediator for dye-sensitized solar cells". *Electrochem. commun.* 134(1) 1–8, 2022.
- [18] L. Mauri *et al.* "A Fascinating Trip into Iron and Copper Dyes for DSSCs". *Inorganics.* 10(9) 2022.
- [19] F. Fagnani *et al.* "Recent Investigations on the Use of Copper Complexes as Molecular Materials for Dye-Sensitized Solar Cells". *Molecules.* 29(1) 6, 2023.
- [20] J. Huheey *et al.* "*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*". HarperCollins College Publishers. 4th Ed. EE. UU., 964, 1993.
- [21] G. C. Vougioukalakis *et al.* "Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells". *Coord. Chem. Rev.* 255(21–22) 2602–2621, 2011.
- [22] A. S. Polo *et al.* "Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells". *Coord. Chem. Rev.* 248(13–14) 1343–1361, 2004.
- [23] C. Y. Chen *et al.* "Highly efficient light-harvesting ruthenium sensitizer for thin-film dye-sensitized solar cells". *ACS Nano.* 3(10) 3103–3109, 2009.
- [24] A. Sen *et al.* "Insight on the choice of sensitizers/dyes for dye sensitized solar cells: A review". *Dye. Pigment.* 213(1) 1–35, 2023.
- [25] J. Conradie. "Bis(1,10-phenanthroline)copper: TDDFT and "reactivity descriptors - experimental reduction potentials" relationship data". *Chem. Data Collect.* 44(2023) 101005, 2023.
- [26] R. Soto-Rojo *et al.* "Study of chemical reactivity in relation to experimental parameters of efficiency in coumarin derivatives for dye sensitized solar cells using DFT". *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17(21) 14122–14129, 2015.
- [27] R. Amadelli *et al.* "Design of Antenna-Sensitizer Polynuclear Complexes. Sensitization of Titanium Dioxide with [Ru(bpy)₂(CN)₂]₂Ru(bpy(COO)₂)₂". *J. Am. Chem. Soc.* 112(20) 7099–7103, 1990.
- [28] N. Alonso-Vante *et al.* "Spectral sensitization of large-band-gap semiconductors (thin films and ceramics) by a carboxylated bis(1,10-phenanthroline)copper(I) complex". *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 23(11) 1649–1654, 1994.
- [29] S. Sakaki *et al.* "Synthesis of a new copper(I) complex, [Cu(tmdcbpy)₂]⁺ (tmdcbpy = 4,4',6,6'-tetramethyl-2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid), and its application to solar cells". *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 31(6) 840–842, 2002.
- [30] B. A. Gandhi *et al.* "Facile oxidation-based synthesis of sterically encumbered four-coordinate bis(2,9-di-tert-butyl-1,10-phenanthroline)copper(I) and related three-coordinate copper(I) complexes". *Inorg. Chem.* 46(10) 3816–3825, 2007.
- [31] T. Bessho *et al.* "An element of surprise - Efficient copper-functionalized dye-sensitized solar cells". *Chem. Commun.* 44(32) 3717–3719, 2008.

- [32] E. C. Constable *et al.* "Copper(i) complexes of 6,6'-disubstituted 2,2'-bipyridine dicarboxylic acids: New complexes for incorporation into copper-based dye sensitized solar cells (DSCs)". *Dalt. Trans.* 38(33) 6634–6644, 2009.
- [33] B. Bozic-Weber *et al.* "Exploring copper(i)-based dye-sensitized solar cells: A complementary experimental and TD-DFT investigation". *Dalt. Trans.* 41(46) 14157–14169, 2012.
- [34] M. Sandroni *et al.* "Heteroleptic copper(i)-polypyridine complexes as efficient sensitizers for dye sensitized solar cells". *J. Mater. Chem. A.* 2(26) 9944–9947, 2014.
- [35] F. J. Malzner *et al.* "The way to panchromatic copper(i)-based dye-sensitized solar cells: Co-sensitization with the organic dye SQ2". *J. Mater. Chem. A.* 5(26) 13717–13729, 2017.
- [36] S. Soto *et al.* "Synthesis, Crystal Structure, DFT Studies and Optical/Electrochemical Properties of Two Novel Heteroleptic Copper(I) Complexes and Application in DSSC". *Crystals.* 12(1240) 1–19, 2022.
- [37] C. A. Peñuelas *et al.* "Synthesis of a New Dinuclear Cu(I) Complex with a Triazine Ligand and Diphenylphosphine Methane: X-ray Structure, Optical Properties, DFT Calculations, and Application in DSSCs". *Inorganics.* 11(10) 379, 2023.
- [38] X. Lu *et al.* "DFT/TD-DFT investigation of electronic structures and spectra properties of Cu-based dye sensitizers". *J. Phys. Chem. A.* 114(2) 1178–1184, 2010.
- [39] J. W. Kee *et al.* "Development of bis(arylimino)acenaphthene (BIAN) copper complexes as visible light harvesters for potential photovoltaic applications". *Inorg. Chem. Front.* 3(5) 651–662, 2016.
- [40] M. W. Mara *et al.* "Electron Injection from Copper Diimine Sensitizers into TiO₂: Structural Effects and Their Implications for Solar Energy Conversion Devices". *J. Am. Chem. Soc.* 137(30) 9670–9684, 2015.
- [41] F. Brunner *et al.* "The beneficial effects of trifluoromethylsubstituents on the photoconversion efficiency of copper(I) dyes in dye-sensitized solar cells". *RSC Adv.* 5(72) 58694–58703, 2015.
- [42] T. E. Hewat *et al.* "Neutral copper(i) dipyrin complexes and their use as sensitizers in dye-sensitized solar cells". *Dalt. Trans.* 43(10) 4127–4136, 2014.
- [43] K. A. Wills *et al.* "Investigation of a copper(i) biquinoline complex for application in dye-sensitized solar cells". *RSC Adv.* 3(45) 23361–23369, 2013.
- [44] B. Bozic-Weber *et al.* "Improving the photoresponse of copper(i) dyes in dye-sensitized solar cells by tuning ancillary and anchoring ligand modules". *Dalt. Trans.* 42(34) 12293–12308, 2013.
- [45] M. Sandroni *et al.* "First application of the HETPHEN concept to new heteroleptic bis(diimine) copper(i) complexes as sensitizers in dye sensitized solar cells". *Dalt. Trans.* 42(30) 10818–10827, 2013.
- [46] Y. J. Yuan *et al.* "A copper(i) dye-sensitised TiO₂-based system for efficient light harvesting and photoconversion of CO₂ into hydrocarbon fuel". *Dalt. Trans.* 41(32)

- 9594–9597, 2012.
- [47] D. Franchi *et al.* "Effect of the Ancillary Ligand on the Performance of Heteroleptic Cu(I) Diimine Complexes as Dyes in Dye-Sensitized Solar Cells". *ACS Appl. Energy Mater.* 5(2) 1460–1470, 2022.
- [48] K. A. Wills *et al.* "What difference does a thiophene make? Evaluation of a 4,4'-bis(thiophene) functionalised 2,2'-bipyridyl copper(I) complex in a dye-sensitized solar cell". *Dye. Pigment.* 134 419–426, 2016.
- [49] F. J. Malzner *et al.* "Halos show the path to perfection: Peripheral iodo-substituents improve the efficiencies of bis(diimine)copper(i) dyes in DSCs". *RSC Adv.* 4(89) 48712–48723, 2014.
- [50] T. Inomata *et al.* "Synthesis and physico-chemical properties of homoleptic copper(I) complexes with asymmetric ligands as a dssc dye". *Molecules.* 26(22) 1–12, 2021.
- [51] A. Báez-Castro *et al.* "Heteroleptic Cu(I) complexes containing polypyridyl ligands and triphenylphosphine: Synthesis, structure, photophysical properties, DFT studies and applications in co-sensitized solar cells". *Inorganica Chim. Acta.* 466 486–496, 2017.
- [52] B. Bozic-Weber *et al.* "Sticky complexes: carboxylic acid-functionalized N-phenylpyridin-2-ylmethanimine ligands as anchoring domains for copper and ruthenium dye-sensitized solar cells". *Dalt. Trans.* 39(15) 3585, 2010.
- [53] G. Risi *et al.* "Back to the future: asymmetrical D π A 2,2'-bipyridine ligands for homoleptic copper(i)-based dyes in dye-sensitised solar cells". *RSC Adv.* 13(7) 4122–4137, 2023.
- [54] G. Risi *et al.* "Are alkynyl spacers in ancillary ligands in heteroleptic bis(diimine)copper(I) dyes beneficial for dye performance in dye-sensitized solar cells?". *Molecules.* 25(7) 2020.
- [55] A. Büttner *et al.* "Effects of introducing methoxy groups into the ancillary ligands in bis(diimine) copper(i) dyes for dye-sensitized solar cells". *Inorganics.* 6(2) 19–22, 2018.
- [56] D. Schweinfurth *et al.* "Metal Complexes of Click-Derived Triazoles and Mesoionic Carbenes: Electron Transfer, Photochemistry, Magnetic Bistability, and Catalysis". *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie.* 643(9) 554–584, 2017.
- [57] J. Baldenebro *et al.* "Comparative study of copper complexes with different anchoring groups by molecular modeling and its application to dye-sensitized solar cells". *Polyhedron.* 82(2014) 33–36, 2014.
- [58] J. Baldenebro *et al.* "Theoretical study of copper complexes: Molecular structure, properties, and its application to solar cells". *Int. J. Photoenergy.* 2013(1) 1–7, 2013.
- [59] J. Baldenebro *et al.* "Computational molecular nanoscience study of the properties of copper complexes for dye-sensitized solar cells". *Int. J. Mol. Sci.* 13(12) 16005–16019, 2012.
- [60] J. Baldenebro *et al.* "Quantum chemical study of a new class of sensitizers: Influence

- of the substitution of aromatic rings on the properties of copper complexes". *Mol. Phys.* 112(7) 987–994, 2014.
- [61] S. Wei *et al.* "Heteroleptic Cu(I) complexes integrating functionalized chromophores for dye-sensitized solar cells: An in-depth analysis of electronic structure, spectrum, excitation, and intramolecular electron transfer". *Org. Electron.* 29(2016) 142–150, 2016.
- [62] S. Abdel Aal & D. Awadh. "The effect of central transition metals and electron-donating substituent on the performances of dye/TiO₂ interface for dye-sensitized solar cells applications". *J. Mol. Graph. Model.* 123(2023) 108525, 2023.
- [63] J. Conradie. "DFT Study of bis(1,10-phenanthroline)copper complexes: Molecular and electronic structure, redox and spectroscopic properties and application to Solar Cells". *Electrochim. Acta.* 418(2022) 140276, 2022.
- [64] J. Conradie. "DFT study of UV–vis-properties of thiophene-containing Cu(β -diketonato)₂ – Application for DSSC". *J. Mol. Graph. Model.* 121(2023) 108459, 2023.
- [65] J. Baldenebro *et al.* "Molecular design of copper complexes as sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells". *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 267(1) 1–5, 2013.
- [66] I. Stengel *et al.* "Click-Functionalized Ru(II) Complexes for Dye-Sensitized Solar Cells". *Adv. Energy Mater.* 2(8) 1004–1012, 2012.
- [67] T. Duan *et al.* "Triphenylamine-based organic dyes containing a 1,2,3-triazole bridge for dye-sensitized solar cells via a "Click" reaction". *Dye. Pigment.* 94(1) 28–33, 2012.
- [68] S. F. Madar *et al.* "Novel 1,2,4-triazole sensitizers using N-arylsydnone as Synthon: Synthesis, Spectral, electrochemical, DFT and photovoltaic properties". *Mater. Sci. Eng. B.* 300(2024) 117035, 2024.
- [69] I. Stengel *et al.* "'click-chemistry" approach in the design of 1,2,3-triazolyl- pyridine ligands and their Ru(II)-complexes for dye-sensitized solar cells". *J. Mater. Chem.* 21(11) 3726–3734, 2011.
- [70] P. Rajakumar *et al.* "Synthesis of triazole dendrimers with a dimethyl isophthalate surface group and their application to dye-sensitized solar cells". *New J. Chem.* 34(10) 2247–2253, 2010.
- [71] R. Hage *et al.* "Mononuclear and Dinuclear Ruthenium Complexes with Triazole-Containing Ligands: Fine-Tuning of the Spectroscopic Properties". *Inorg. Chem.* 30(17) 3263–3269, 1991.
- [72] J. G. Speight. "*Removal of Inorganic Compounds From the Environment*". Butterworth-Heinemann. 1ra Edi. Waltham, Massachusetts, 478, 2017.
- [73] C. E. Housecroft & A. G. Sharpe. "*Química inorgánica*". Pearson Education. 2da Ed. España, 953, 2005.
- [74] R. Katwal *et al.* "Applications of copper - Schiff's base complexes: a review". *Sci. Rev. Chem. Commun.* 3(1) 1–15, 2013.

- [75] C. E. Housecroft. "*Advanced Inorganic Chemistry*". Pearson Education Limited. 4ta Ed. Inglaterra, 1213, 2012.
- [76] R. R. Conry. "*Copper: Inorganic & Coordination Chemistry*". Wiley. 1ra Ed. EE. UU., 19, 2005.
- [77] S. A. Holgate. "*Understanding Solid State Physics*". CRC Press. 2da Edi. EE. UU., 363, 2021.
- [78] Y. M. Galperin. "*Introduction To Modern Solid State Physics*". CreateSpace Independent Publishing Platform. 1ra Edi. Noruega, 469, 2014.
- [79] A. J. Haider *et al.* "Review on: Titanium dioxide applications". *Energy Procedia*. 157(1) 17–29, 2019.
- [80] H. Yu *et al.* "High-performance TiO₂ photoanode with an efficient electron transport network for dye-sensitized solar cells". *J. Phys. Chem. C*. 113(36) 16277–16282, 2009.
- [81] M. G. Kim *et al.* "Effects of Calcination Temperature on the Phase Composition, Photocatalytic Degradation, and Virucidal Activities of TiO₂Nanoparticles". *ACS Omega*. 6(16) 10668–10678, 2021.
- [82] F. Bloch. "Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern". *Zeitschrift für Phys.* 52(7–8) 555–600, 1929.
- [83] N. W. Ashcroft & N. D. Mermin. "*Solid state physics*". Harcourt College Publishers. 1ra Ed. EE. UU., 799, 1971.
- [84] I. N. Levine. "*Physical Chemistry*". McGraw Hill. 6ta Ed. EE. UU., 951, 2015.
- [85] P. Atkins & R. Friedman. "*Molecular Quantum Mechanics*". Inglaterra. 5ta Ed. 537, 2012.
- [86] K. I. Ramachandran *et al.* "*Computational chemistry and molecular modeling: Principles and applications*". Springer. 1ra. Edi. Coimbatore, 397, 2008.
- [87] A. C. Phillips. "*Introduction to Quantum Mechanics*". Wiley. 1ra Ed. Inglaterra, 267, 2003.
- [88] V. Fock. "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems". *Zeitschrift für Phys.* 61(1–2) 126–148, 1930.
- [89] R. M. Martin. "*Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*". Cambridge University Press. 2da Edi. Illinois, 756, 2020.
- [90] P. Hohenberg & W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas". *Phys. Rev.* 136(3B) 864–871, 1964.
- [91] W. Kohn & L. J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange Correlation Effects". *Phys. Rev.* 140(4A) 1133–1138, 1965.
- [92] E. Runge & E. Gross. "Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems". *Phys. Rev. Lett.* 52(12) 997–1000, 1984.
- [93] J. P. Perdew. "Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-

- correlation energy". *AIP Conf. Proc.* 577(1) 1–20, 2003.
- [94] J. C. Slater & J. C. Phillips. "Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids". *Phys. Today.* 4 49–50, 1974.
- [95] S. H. Vosko *et al.* "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis". *Can. J. Phys.* 58(8) 1200–1211, 1980.
- [96] J. P. Perdew *et al.* "Generalized gradient approximation made simple". *Phys. Rev. Lett.* 77(18) 3865–3868, 1996.
- [97] J. P. Perdew *et al.* "Generalized Gradient Approximation Made Simple (Errata)". *Phys. Rev. Lett.* 78(7) 1396–1396, 1997.
- [98] C. Lee *et al.* "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". *Phys. Rev. B.* 37(2) 785–789, 1988.
- [99] B. Michlich *et al.* "Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr". *Chem. Phys. Lett.* 157(3) 200–206, 1989.
- [100] A. D. Becke. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior". *Phys. Rev. A.* 38(6) 398–3100, 1988.
- [101] J. P. Perdew. "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas". *Phys. Rev. B.* 33(12) 8822–8824, 1986.
- [102] J. Sun *et al.* "Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional". *Phys. Rev. Lett.* 115(3) 1–6, 2015.
- [103] Y. Zhao & D. G. Truhlar. "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function". *Theor. Chem. Acc.* 120(1–3) 215–241, 2008.
- [104] R. Peverati & D. G. Truhlar. "M11-L: A local density functional that provides improved accuracy for electronic structure calculations in chemistry and physics". *J. Phys. Chem. Lett.* 3(1) 117–124, 2012.
- [105] R. Peverati & D. G. Truhlar. "An improved and broadly accurate local approximation to the exchange-correlation density functional: The MN12-L functional for electronic structure calculations in chemistry and physics". *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14(38) 13171–13174, 2012.
- [106] H. S. Yu *et al.* "MN15-L: A New Local Exchange-Correlation Functional for Kohn–Sham Density Functional Theory with Broad Accuracy for Atoms, Molecules, and Solids". *J. Chem. Theory Comput.* 12(3) 1280–1293, 2016.
- [107] H. S. Yu *et al.* "MN15: A Kohn–Sham global-hybrid exchange–correlation density functional with broad accuracy for multi-reference and single-reference systems and noncovalent interactions". *Chem. Sci.* 7(8) 5032–5051, 2016.
- [108] T. Yanai *et al.* "A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)". *Chem. Phys. Lett.* 393(1–3) 51–57, 2004.

- [109] J. Da Chai & M. Head-Gordon. "Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections". *Phys. Chem.* 10(44) 6615–6620, 2008.
- [110] D. Porezag *et al.* "Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon". *Phys. Rev. B.* 51(19) 12947–12957, 1995.
- [111] G. Seifert *et al.* "Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified LCAO-DFT-LDA scheme". *Int. J. Quantum Chem.* 58(2) 185–192, 1996.
- [112] W. J. Hehre *et al.* "Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals". *J. Chem. Phys.* 51(6) 2657–2664, 1969.
- [113] J. B. Collins *et al.* "Self-consistent molecular orbital methods. XVII. Geometries and binding energies of second-row molecules. A comparison of three basis sets". *J. Chem. Phys.* 64(12) 5142–5151, 1976.
- [114] R. Ditchfield *et al.* "Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules". *J. Chem. Phys.* 54(2) 724–728, 1971.
- [115] N. Godbout *et al.* "Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation". *Can. J. Chem.* 70(2) 560–571, 1992.
- [116] C. Sosa *et al.* "A local density functional study of the structure and vibrational frequencies of molecular transition-metal compounds". *J. Phys. Chem.* 96(16) 6630–6636, 1992.
- [117] R. A. Serway *et al.* "*Modern Physics*". Thomson Learning. 3ra Ed. EE. UU., 590, 2005.
- [118] R. Chang & K. A. Goldsby. "*Chemistry*". McGraw-Hill Education. 12va Ed. EE. UU., 1082, 2016.
- [119] D. L. Pavia *et al.* "*Introduction to spectroscopy*". Brooks/Cole Cengage Learning. 5ta Edi. Belmont, 657, 2010.
- [120] M. Alonso & B. Herradón. "Aromaticidad: Un contexto histórico con relevancia actual". *An. la Real Soc. Española Química.* 106(3) 173–182, 2010.
- [121] J. G. Speight. "*Water chemistry*". Butterworth-Heinemann. 1ra Ed. Reino Unido, 39, 2019.
- [122] S. Miertus *et al.* "Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the revision of solvent effects". *Chem. Phys.* 55(1) 117–129, 1981.
- [123] S. Miertus & J. Tomasi. "Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes". *Chem. Phys.* 65(2) 239–245, 1982.
- [124] J. L. Pascual-ahuir *et al.* "GEPOL: An improved description of molecular surfaces. III. A new algorithm for the computation of a solvent-excluding surface". *J. Comput. Chem.* 15(10) 1127–1138, 1994.
- [125] A. V. Marenich *et al.* "Universal solvation model based on solute electron density and

- on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions". *J. Phys. Chem. B.* 113(18) 6378–6396, 2009.
- [126] J. L. Gázquez. "*Chemical Reactivity Concepts in Density Functional Theory*". CRC Press. 1ra Ed. EE. UU., 576, 1975.
- [127] T. Koopmans. "Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms". *Physica.* 1(1–6) 104–113, 1934.
- [128] P. Geerlings *et al.* "Conceptual density functional theory". *Chem. Rev.* 103(5) 1793–1873, 2003.
- [129] P. Čársky & I. Hubač. "Restricted Hartree-Fock and unrestricted Hartree-Fock as reference states in many-body perturbation theory: a critical comparison of the two approaches". *Theor. Chim. Acta.* 80(4–5) 407–425, 1991.
- [130] R. G. Parr & R. G. Pearson. "Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity". *J. Am. Chem. Soc.* 105(26) 7512–7516, 1983.
- [131] R. G. Parr *et al.* "Electrophilicity index". *J. Am. Chem. Soc.* 121(9) 1922–1924, 1999.
- [132] J. L. Gázquez *et al.* "Electrodonating and electroaccepting powers". *J. Phys. Chem. A.* 111(10) 1966–1970, 2007.
- [133] J. J. P. Stewart. "Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements". *J. Mol. Model.* 13(12) 1173–1213, 2007.
- [134] M. J. Frisch *et al.* "Gaussian 16." Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [135] R. Improta *et al.* "A state-specific polarizable continuum model time dependent density functional theory method for excited state calculations in solution". *J. Chem. Phys.* 125(5) 2006.
- [136] M. Cossi & V. Barone. "Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions". *J. Chem. Phys.* 115(10) 4708–4717, 2001.
- [137] R. Dennington *et al.* "GaussView 6." Semichem Inc. Shawnee Mission KS, 2019.
- [138] S. I. Gorelsky. "SWizard program." University of Ottawa, Ottawa, Canada, 2013.
- [139] S. I. Gorelsky & A. B. P. Lever. "Electronic structure and spectra of ruthenium diimine complexes by density functional theory and INDO/S. Comparison of the two methods". *J. Organomet. Chem.* 635(1–2) 187–196, 2001.
- [140] K. Hara *et al.* "Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells". *J. Phys. Chem. B.* 107(2) 597–606, 2003.
- [141] T. Daeneke *et al.* "Dye regeneration kinetics in dye-sensitized solar cells". *J. Am. Chem. Soc.* 134(41) 16925–16928, 2012.
- [142] G. D. Scholes & G. Rumbles. "Excitons in nanoscale systems". *Nat. Mater.* 5(9) 683–696, 2006.
- [143] H. S. Nalwa. "*Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*". Academic Press. 1ra Ed. EE. UU., 383, 2001.

- [144] K. Chaitanya *et al.* "Theoretical study on the light harvesting efficiency of zinc porphyrin sensitizers for DSSCs". *RSC Adv.* 4(51) 26621–26634, 2014.
- [145] B. Hourahine *et al.* "DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations". *J. Chem. Phys.* 152(12) 2020.
- [146] S. Grimme & C. Bannwarth. "Ultra-fast computation of electronic spectra for large systems by tight-binding based simplified Tamm-Dancoff approximation (sTDA-xTB)". *J. Chem. Phys.* 145(5) 054103, 2016.
- [147] A. K. Rappe *et al.* "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations". *J. Am. Chem. Soc.* 114(25) 10024–10035, 1992.
- [148] L. Zhechkov *et al.* "An efficient a posteriori treatment for dispersion interaction in density-functional-based tight binding". *J. Chem. Theory Comput.* 1(5) 841–847, 2005.
- [149] G. Dolgonos *et al.* "An improved self-consistent-charge density-functional tight-binding (SCC-DFTB) set of parameters for simulation of bulk and molecular systems involving titanium". *J. Chem. Theory Comput.* 6(1) 266–278, 2010.
- [150] M. Elstner *et al.* "Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties". *Phys. Rev. B.* 58(11) 7260–7268, 1998.
- [151] S. Grimme *et al.* "A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All spd-Block Elements ($Z = 1-86$)". *J. Chem. Theory Comput.* 13(5) 1989–2009, 2017.
- [152] L. Yang *et al.* "Structural variation in copper(i) complexes with pyridylmethylamide ligands: Structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ^4 ". *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 36(9) 955–964, 2007.
- [153] D. L. Pavia *et al.* "Introduction to spectroscopy". Brooks/Cole Cengage Learning. 4ta. Ed. EE. UU., 657, 2010.
- [154] J. D. Thompson *et al.* "Predicting aqueous solubilities from aqueous free energies of solvation and experimental or calculated vapor pressures of pure substances". *J. Chem. Phys.* 119(3) 1661–1670, 2003.
- [155] A. Colombo *et al.* "A simple copper(I) complex and its application in efficient dye sensitized solar cells". *Inorganica Chim. Acta.* 407(2013) 204–209, 2013.
- [156] B. Bozic-Weber *et al.* "Copper(i) dye-sensitized solar cells with $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ electrolyte". *Chem. Commun.* 49(65) 7222–7224, 2013.
- [157] A. Peppas *et al.* "Sterically demanding pyridine-quinoline anchoring ligands as building blocks for copper(i)-based dye-sensitized solar cell (DSSC) complexes". *Dalt. Trans.* 51(39) 15049–15066, 2022.
- [158] A. J. Stephens *et al.* "The influence of phosphonic acid protonation state on the efficiency of bis(diimine)copper(i) dye-sensitized solar cells". *Sustain. Energy Fuels.* 2(4) 786–794, 2018.

- [159] J. Fujisawa *et al.* "Comparative study of conduction-band and valence-band edges of TiO₂, SrTiO₃, and BaTiO₃ by ionization potential measurements". *Chem. Phys. Lett.* 685 23–26, 2017.
- [160] D. Cahen *et al.* "Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells". *J. Phys. Chem. B.* 104(9) 2053–2059, 2000.
- [161] C. Sun *et al.* "An Experimental and Theoretical Investigation of the Electronic Structures and Photoelectrical Properties of Ethyl Red and Carminic Acid for DSSC Application". *Materials (Basel).* 9(10) 813, 2016.
- [162] S. R. Bora & D. J. Kalita. "Tuning the charge transfer and optoelectronic properties of tetrathiafulvalene based organic dye-sensitized solar cells: a theoretical approach". *RSC Adv.* 11(62) 39246–39261, 2021.
- [163] P. Jayachandran *et al.* "Dye sensitized solar cell action of Sn(IV)tetrakis(4-pyridyl) porphyrins as a function of axial ligation and pyridine protonation". *J. Iran. Chem. Soc.* 18(7) 1523–1536, 2021.
- [164] E. A. Medlycott & G. S. Hanan. "Designing tridentate ligands for ruthenium(ii) complexes with prolonged room temperature luminescence lifetimes". *Chem. Soc. Rev.* 34(2) 133–142, 2005.
- [165] J. P. Sauvage *et al.* "Ruthenium(II) and Osmium(II) Bis(terpyridine) Complexes in Covalently-Linked Multicomponent Systems: Synthesis, Electrochemical Behavior, Absorption Spectra, and Photochemical and Photophysical Properties". *Chem. Rev.* 94(4) 993–1019, 1994.
- [166] M. T. Indelli *et al.* "Design of Long-Lived Ru(II) Terpyridine MLCT States. Tricyano Terpyridine Complexes". *Inorg. Chem.* 37(23) 6084–6089, 1998.
- [167] L. N. Ashbrook & C. M. Elliott. "Dye-sensitized solar cell studies of a donor-appended bis(2,9-dimethyl-1, 10-phenanthroline) Cu(I) dye paired with a cobalt-based mediator". *J. Phys. Chem. C.* 117(8) 3853–3864, 2013.
- [168] J. K. Burdett *et al.* "Structural-Electronic Relationships in Inorganic Solids: Powder Neutron Diffraction Studies of the Rutile and Anatase Polymorphs of Titanium Dioxide at 15 and 295 K". *J. Am. Chem. Soc.* 109(12) 3639–3646, 1987.
- [169] S. S. Batsanov. "Van der Waals radii of elements". *Inorg. Mater.* 37(9) 871–885, 2001.
- [170] S. Tortorella *et al.* "Benchmarking DFT and semi-empirical methods for a reliable and cost-efficient computational screening of benzofulvene derivatives as donor materials for small-molecule organic solar cells". *J. Phys. Condens. Matter.* 28(7) 074005, 2016.
- [171] M. Lazrak *et al.* "Effect of Exchange–correlation Functionals on Ground State Geometries, Optoelectronic and Charge Transfer of Triphenylamine-based Dyes". *Orbital.* 14(1) 45–52, 2022.
- [172] S. Aadheeswari *et al.* "Computational Study on D- π -A-Based Metal-Free Donor-Tuned Molecules for Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cells". *J. Comput. Biophys. Chem.* 22(2) 231–241, 2023.
- [173] A. Slimi *et al.* "DFT and TD-DFT study of novel triphenylamine based organic dyes

- for dye-sensitized solar cells". *2020 5th Int. Conf. Renew. Energies Dev. Countries, REDEC 2020*. 5(1) 1–6, 2020.
- [174] K. Gong *et al.* "Theoretical investigation on the functional group modulation of UV-Vis absorption profiles of triphenylamine derivatives". *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25(33) 22002–22010, 2023.
- [175] A. U. Hassan *et al.* "Creating intense and refined NLO responses by utilizing dual donor structural designs in A- π -D- π -D- π -A type organic switches: computed device parameters". *Struct. Chem.* 34(6) 2021–2038, 2023.
- [176] Y. Bouzineb *et al.* "Theoretical investigation of the effect of changing the auxiliary acceptor on the performance of organic D-A'-A dyes used as sensitizers in DSSCs". *J. Mol. Model.* 29(12) 365, 2023.
- [177] A. U. Hassan *et al.* "Novel pull-push solar switches with a D- π -D- π -A framework of the thiophene core: computed absorbance/fluorescence ability with device parameters". *Struct. Chem.* 35(1) 47–64, 2024.
- [178] Y. Liu *et al.* "The performance of organic dyes in dye-sensitized solar cells: From theoretical calculation to experiment". *Dye. Pigment.* 222(2024) 111846, 2024.
- [179] A. Arunkumar *et al.* "Influence of donor substitution at D- π -A architecture in efficient sensitizers for dye-sensitized solar cells: first-principle study". *Bull. Mater. Sci.* 40(7) 1389–1396, 2017.

7 ANEXOS

7.1 Análisis conformacional

En el presente anexo se muestran las estructuras formadas para llevar a cabo el cálculo de optimización y frecuencias. Las flechas indican la geometría a la que llegó el compuesto después de haber hecho modificaciones específicas.

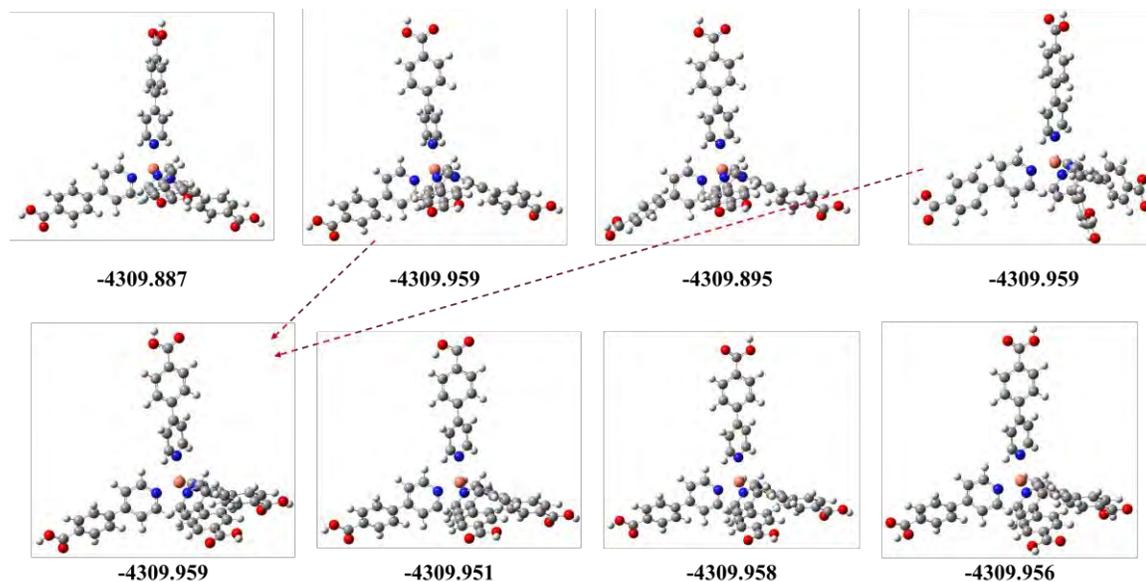


Figura 54. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL2.

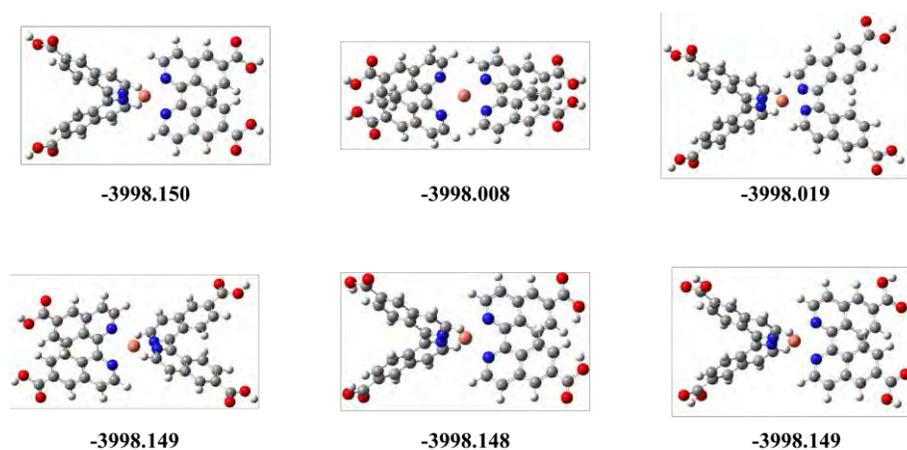


Figura 55. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL3

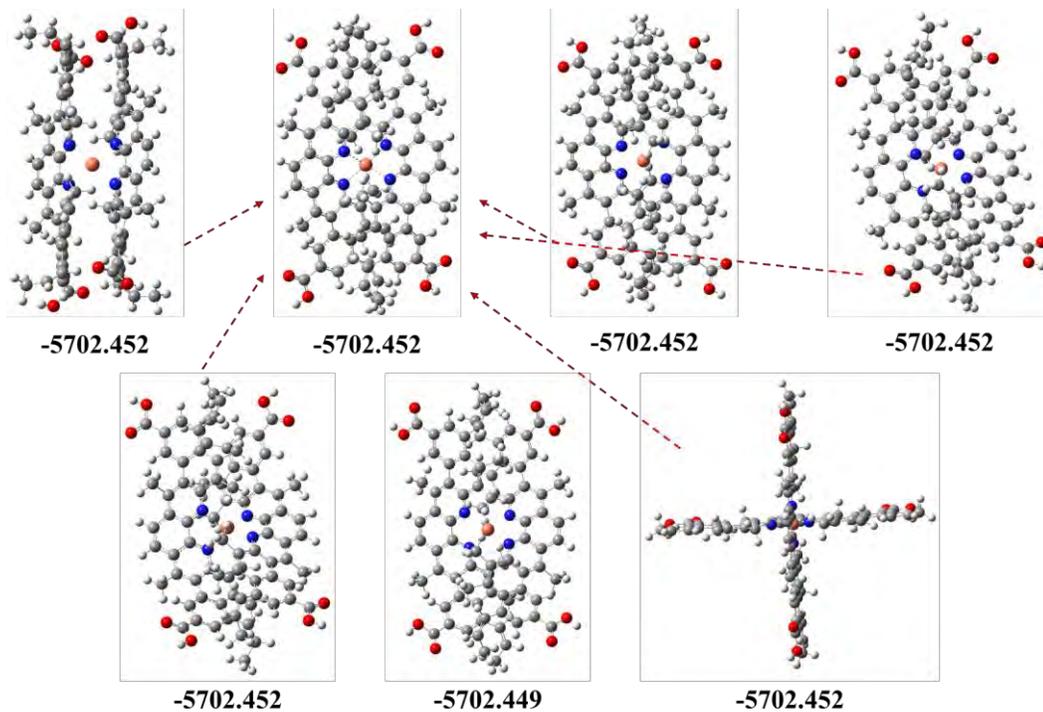


Figura 56. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL4.

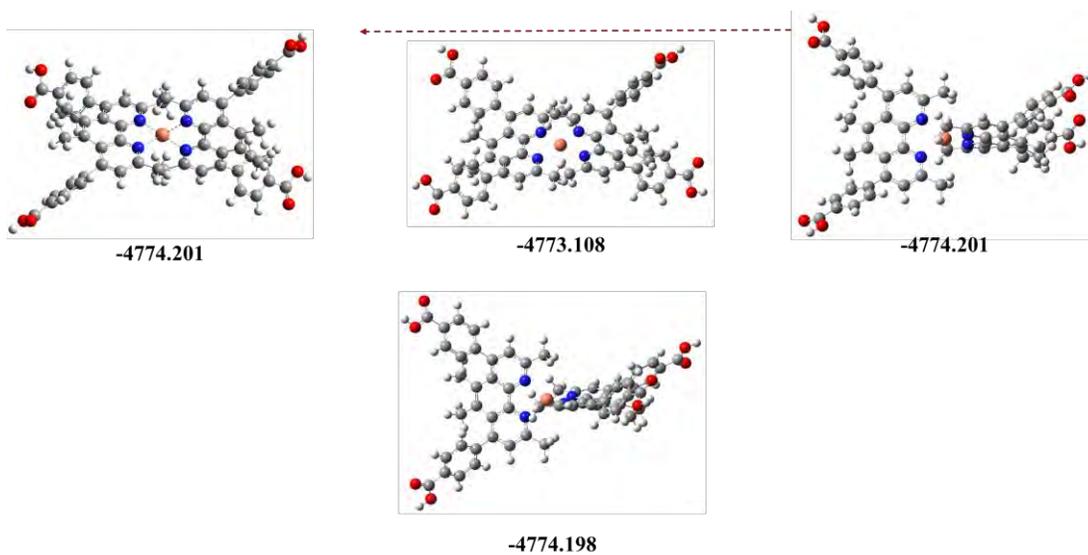


Figura 57. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL5.

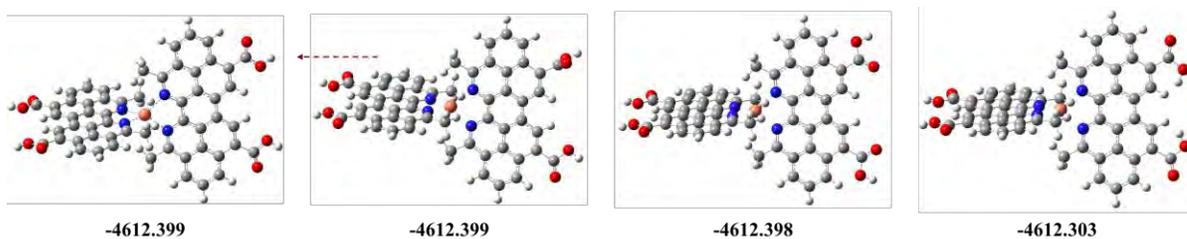


Figura 58. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL6.

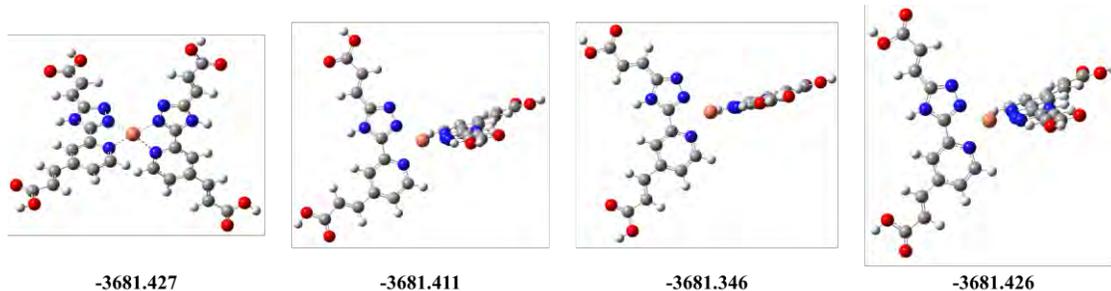


Figura 59. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL7.

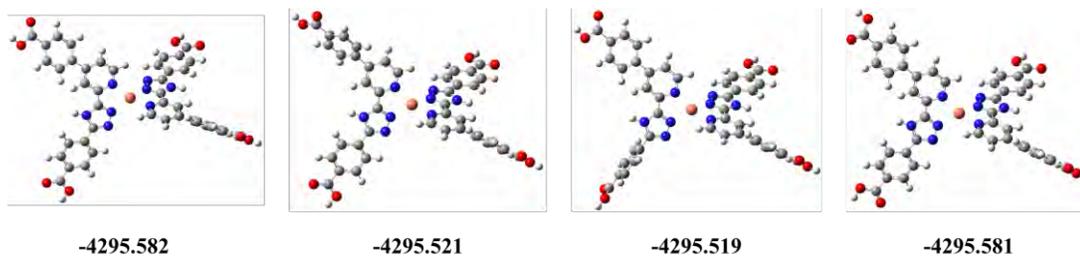


Figura 60. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL8.

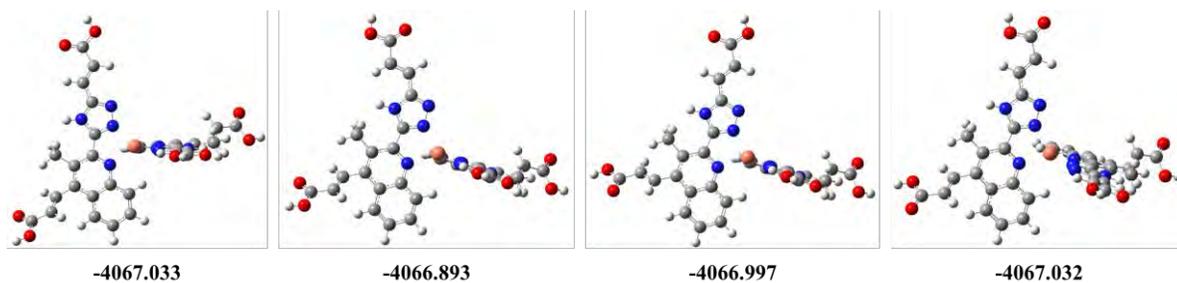


Figura 61. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL9.

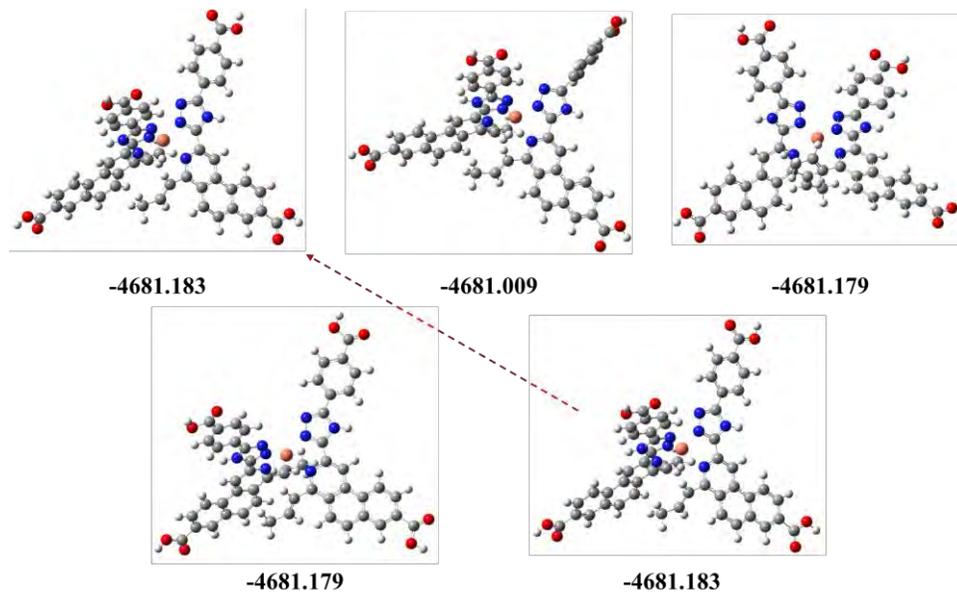


Figura 62. Análisis conformacional y energías (en Hartree) obtenidas del complejo CuL10.

7.2 Conformación de mínima energía

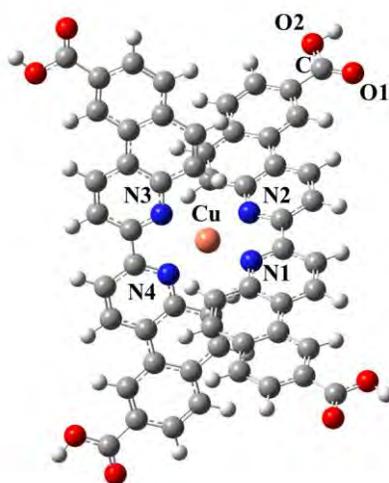


Figura 63. Conformación de menor energía del complejo CuL1.

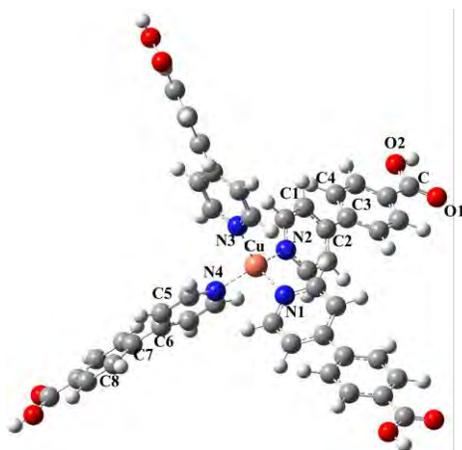


Figura 64. Conformación de menor energía del complejo CuL2.

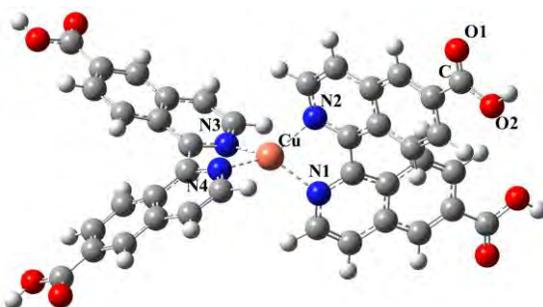


Figura 65. Conformación de menor energía del complejo CuL3.

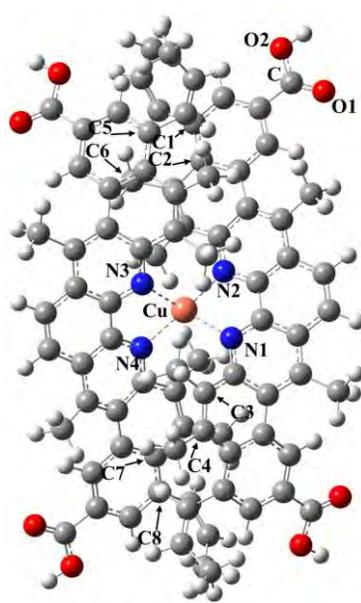


Figura 66. Conformación de menor energía del complejo CuL4.

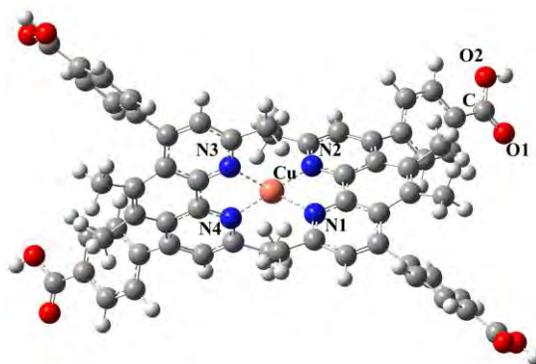


Figura 67. Conformación de menor energía del complejo CuL5.

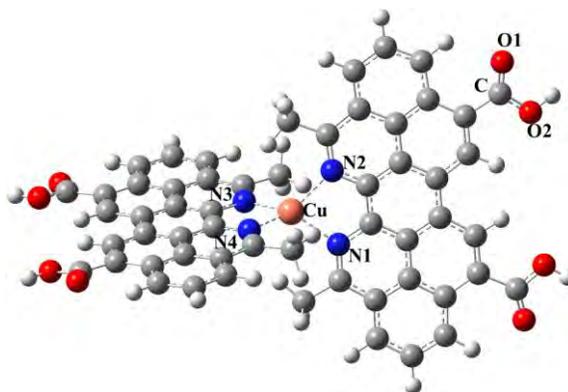


Figura 68. Conformación de menor energía del complejo CuL6.

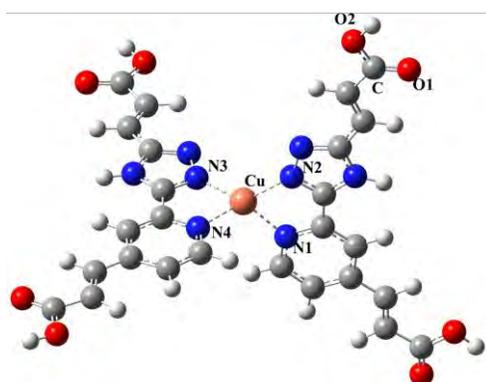


Figura 69. Conformación de menor energía del complejo CuL7.

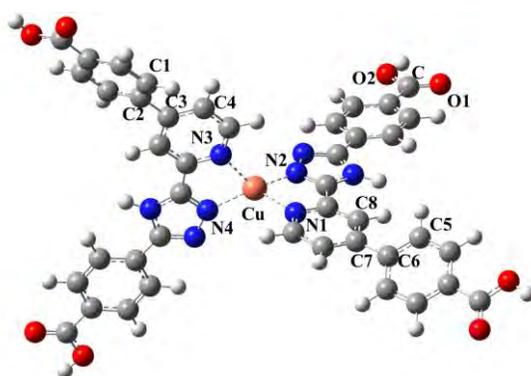


Figura 70. Conformación de menor energía del complejo CuL8.

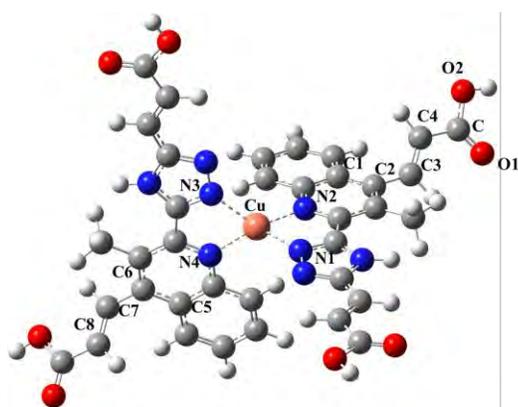


Figura 71. Conformación de menor energía del complejo CuL9.

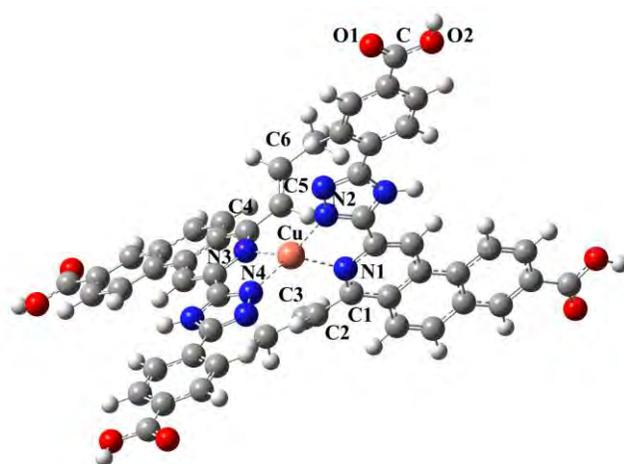


Figura 72. Conformación de menor energía del complejo CuL10.

7.3 Espectro de infrarrojo (IR)

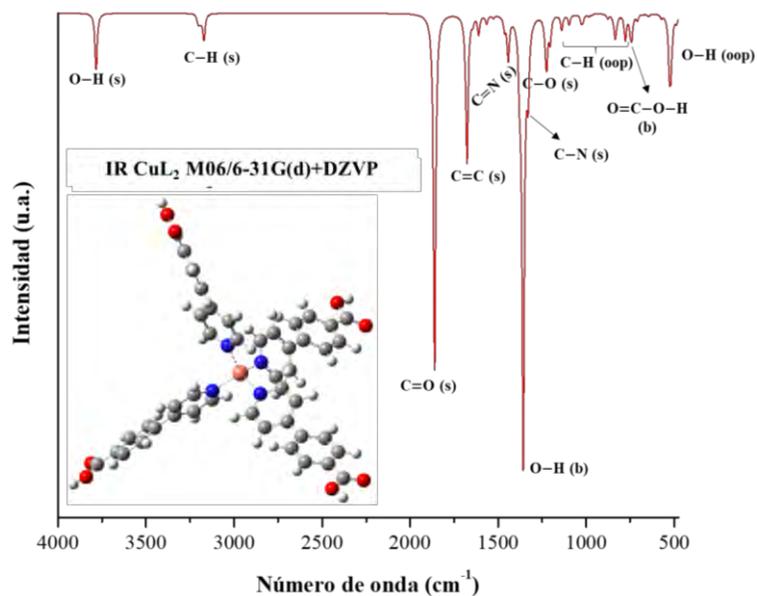


Figura 73. Espectro infrarrojo del complejo CuL₂.

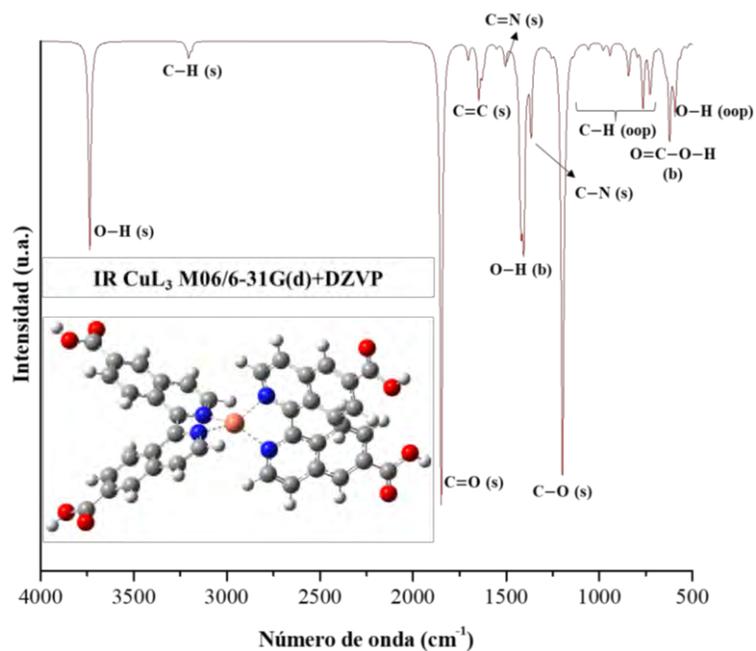


Figura 74. Espectro infrarrojo del complejo CuL₃.

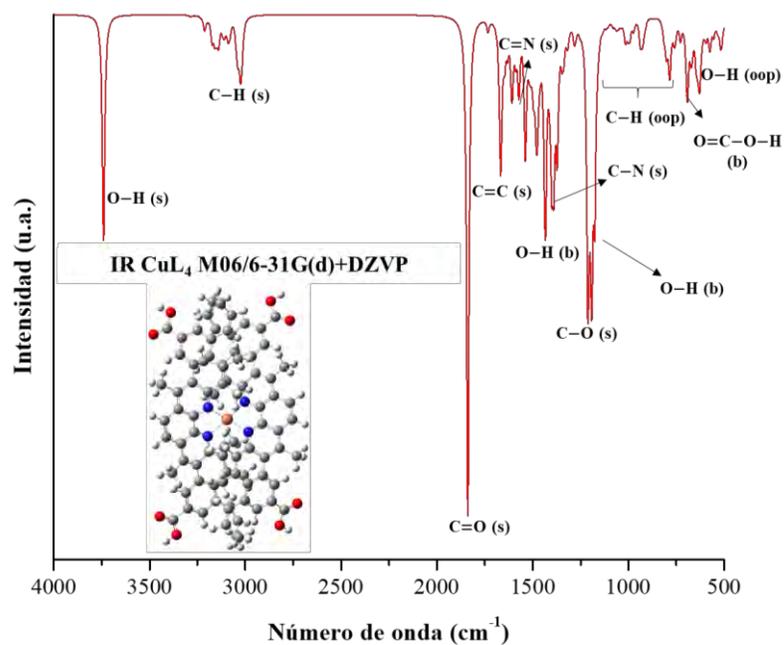


Figura 75. Espectro infrarrojo del complejo CuL4.

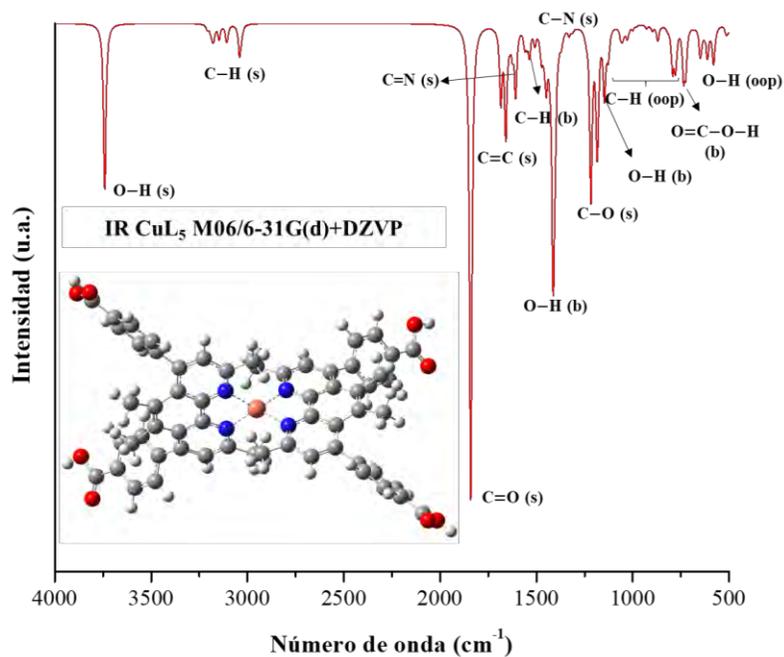


Figura 76. Espectro infrarrojo del complejo CuL5.

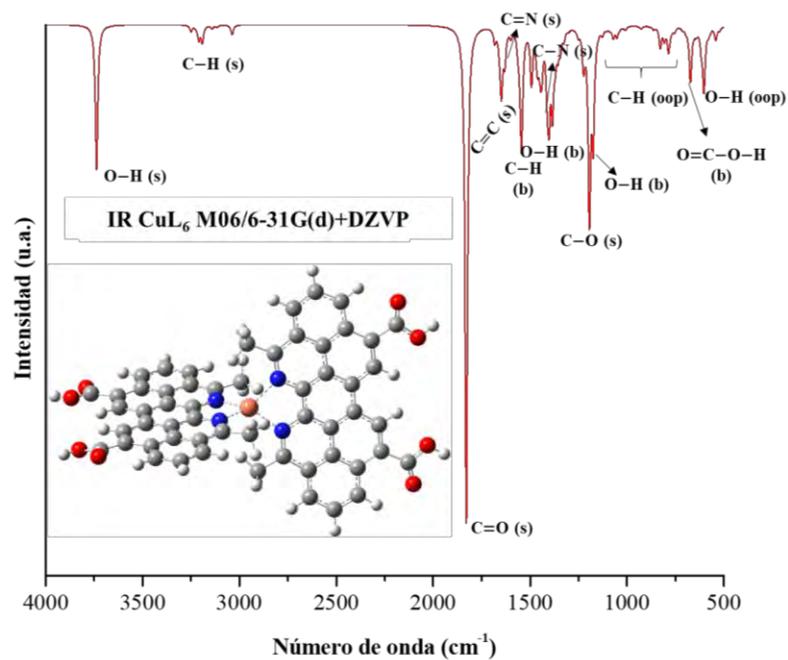


Figura 77. Espectro infrarrojo del complejo CuL_6 .

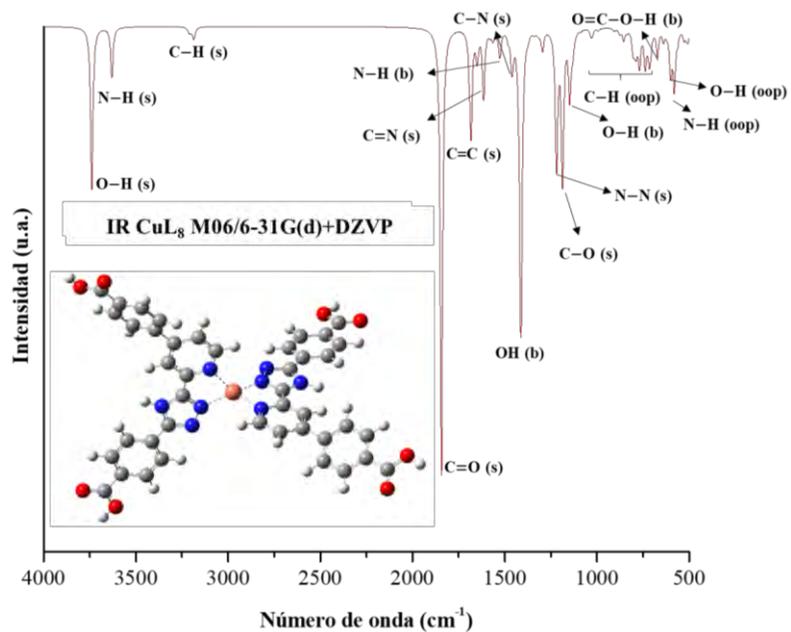


Figura 78. Espectro infrarrojo del complejo CuL_8 .

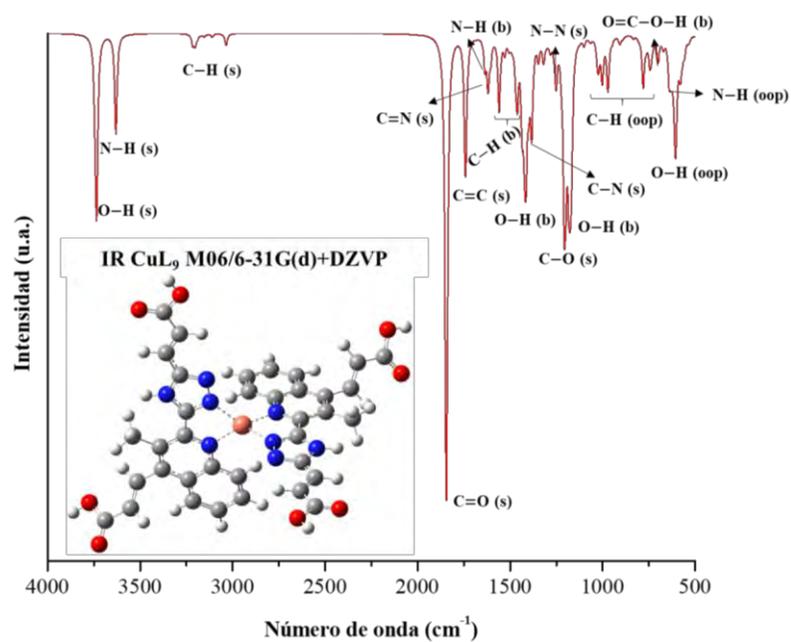


Figura 79. Espectro infrarrojo del complejo CuL9.

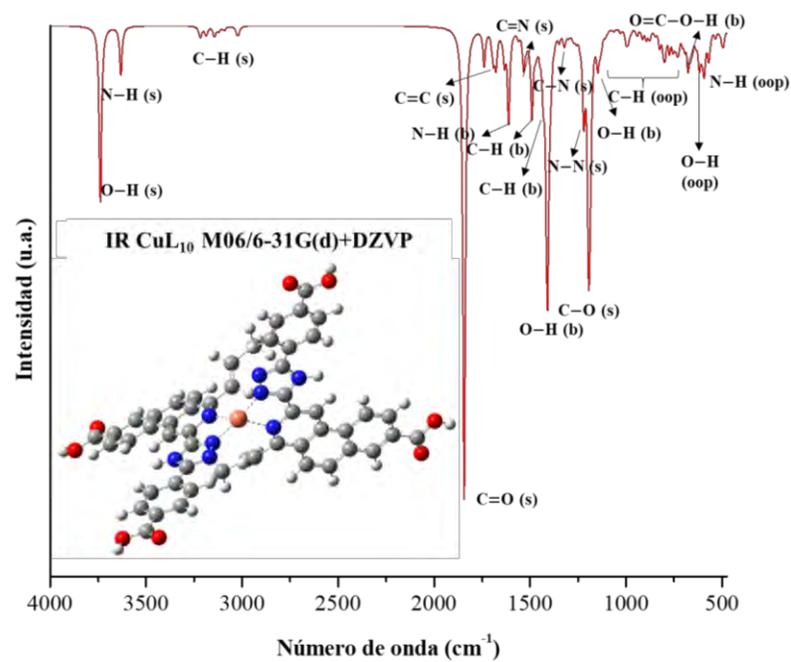


Figura 80. Espectro infrarrojo del complejo CuL10.

7.4 Orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas

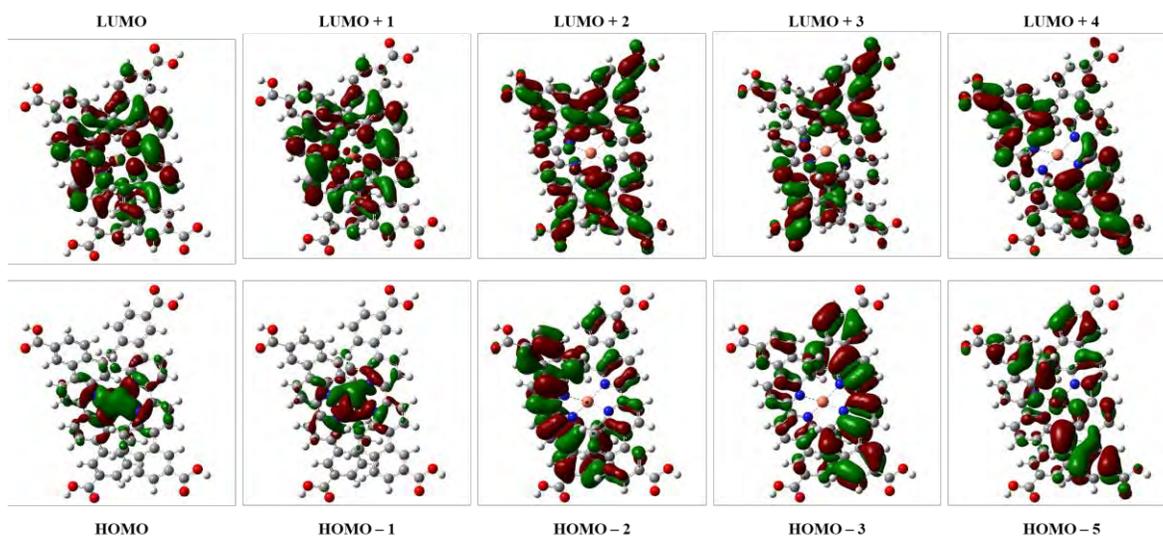


Figura 81. Orbitales moleculares del complejo CuL1 que participan en las transiciones electrónicas.

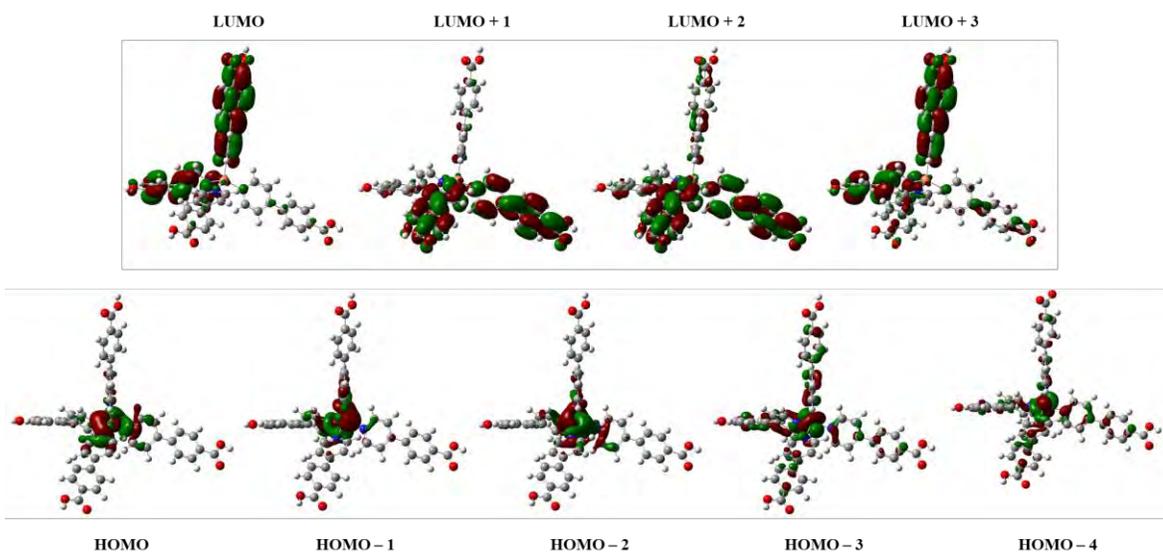


Figura 82. Orbitales moleculares del complejo CuL2 que participan en las transiciones electrónicas.

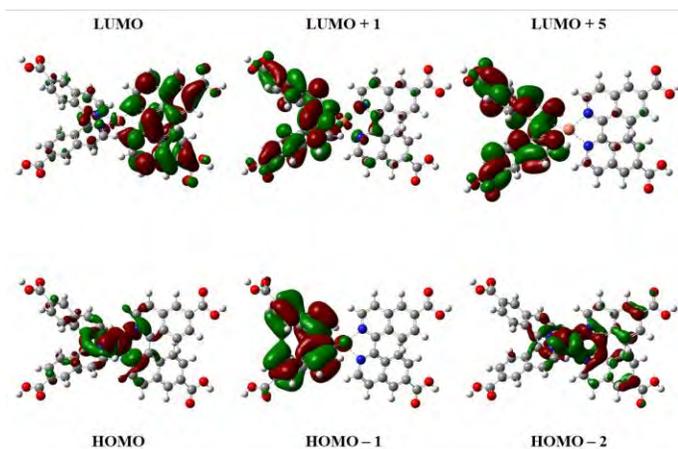


Figura 83. Orbitales moleculares del complejo CuL3 que participan en las transiciones electrónicas.

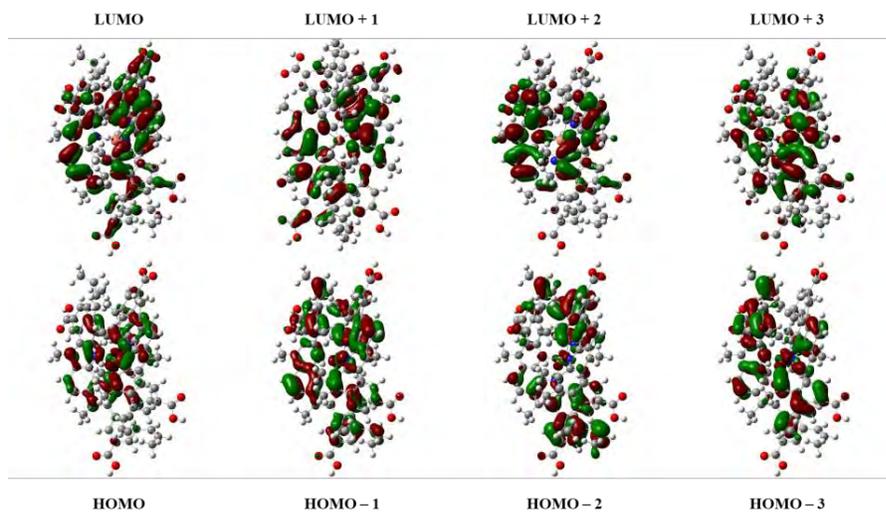


Figura 84. Orbitales moleculares del complejo CuL4 que participan en las transiciones electrónicas.

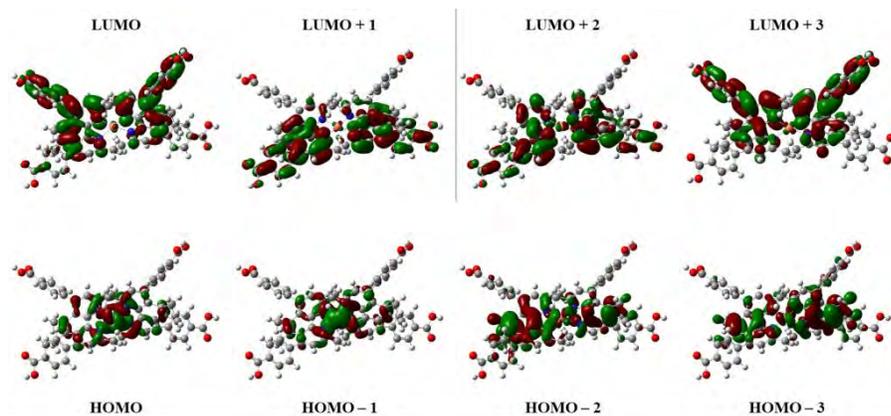


Figura 85. Orbitales moleculares del complejo CuL5 que participan en las transiciones electrónicas.

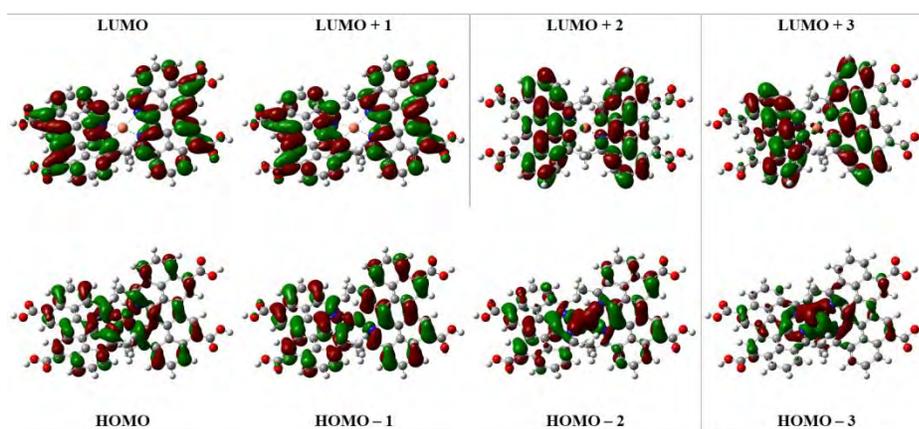


Figura 86. Orbitales moleculares del complejo CuL6 que participan en las transiciones electrónicas.

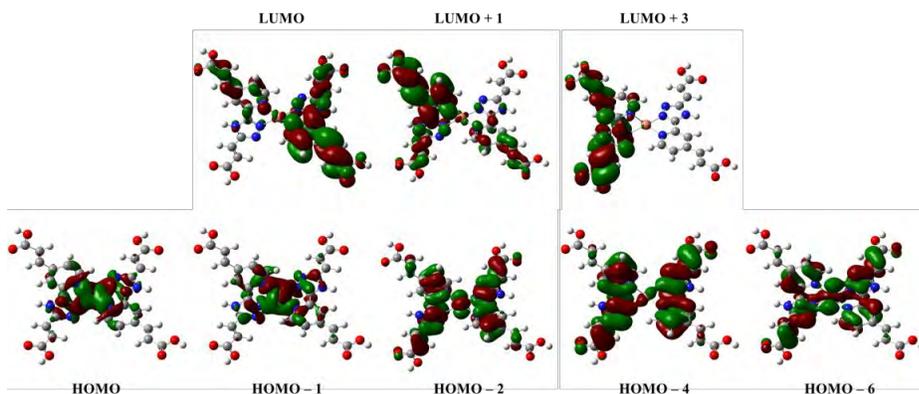


Figura 87. Orbitales moleculares del complejo CuL7 que participan en las transiciones electrónicas.

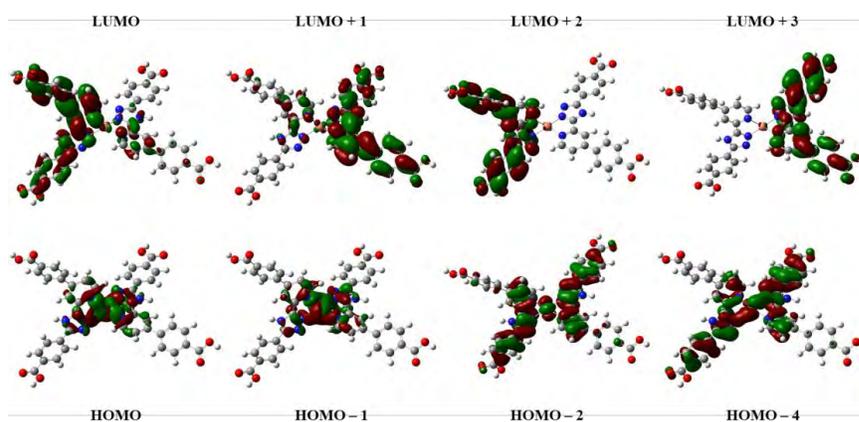


Figura 88. Orbitales moleculares del complejo CuL8 que participan en las transiciones electrónicas.

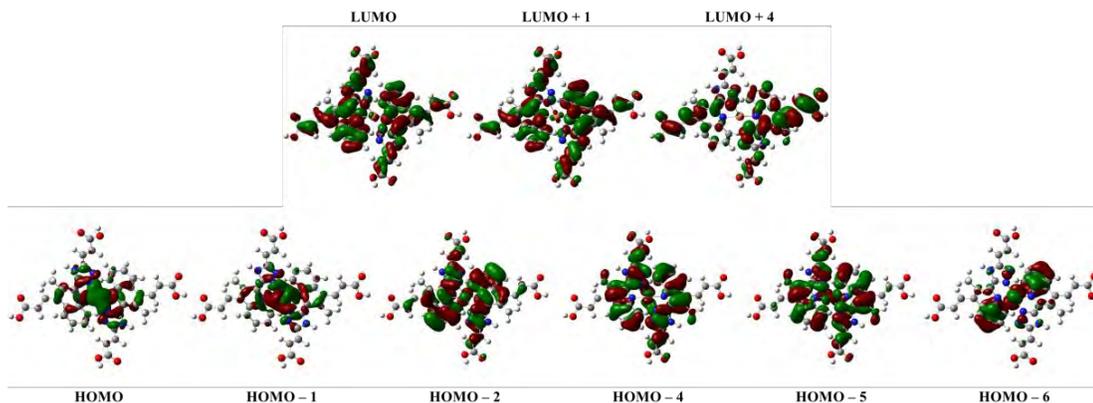


Figura 89. Orbitales moleculares del complejo CuL9 que participan en las transiciones electrónicas.

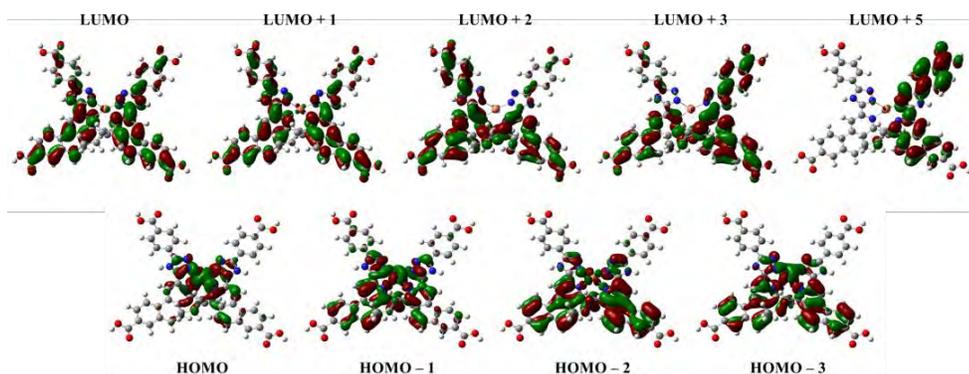


Figura 90. Orbitales moleculares del complejo CuL10 que participan en las transiciones electrónicas.

7.5 Similitud estructural a partir de diversos métodos

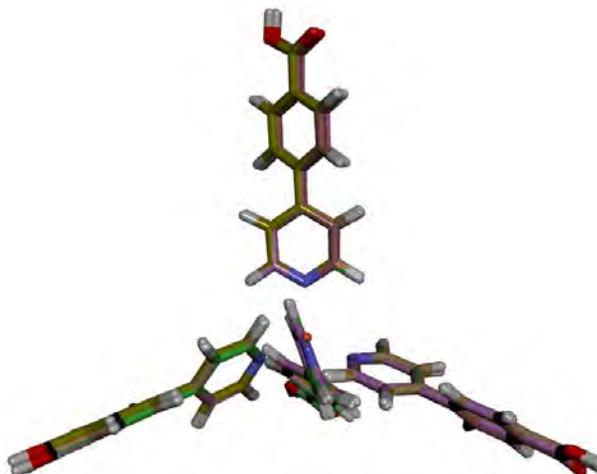


Figura 91. Similitud en las conformaciones de menor energía por diversos métodos del complejo CuL2.

Tabla 13. Similitud de estructuras de mínima energía por diversos métodos del complejo CuL2 (0=0% y 1=100%).

CuL2						
Método	M06	MN15	M06-2X	CAM-B3LYP	ω B97X-D	GFN1-xTB
M06	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00
MN15	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00
M06-2X	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00
CAM-B3LYP	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
ω B97X-D	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
GFN1-xTB	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

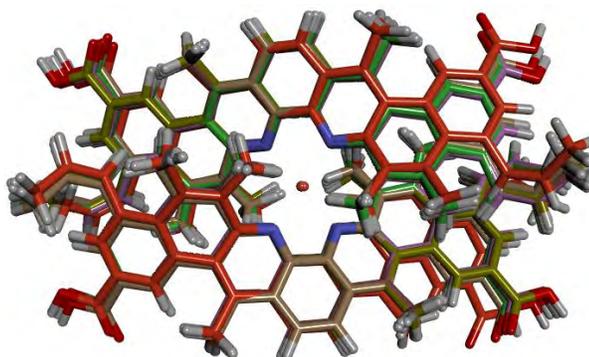


Figura 92. Similitud en las conformaciones de menor energía por diversos métodos del complejo CuL4.

Tabla 14. Similitud de estructuras de mínima energía por diversos métodos del complejo CuL4 (0=0% y 1=100%).

CuL4						
Método	M06	MN15	M06-2X	CAM-B3LYP	ω B97X-D	GFN1-xTB
M06	1.00	1.00	0.98	0.92	1.00	0.99
MN15	1.00	1.00	1.00	0.90	1.00	0.98
M06-2X	0.98	1.00	1.00	0.88	1.00	0.97
CAM-B3LYP	0.92	0.90	0.88	1.00	0.91	0.94
ω B97X-D	1.00	1.00	1.00	0.91	1.00	0.98
GFN1-xTB	0.99	0.98	0.97	0.94	0.98	1.00

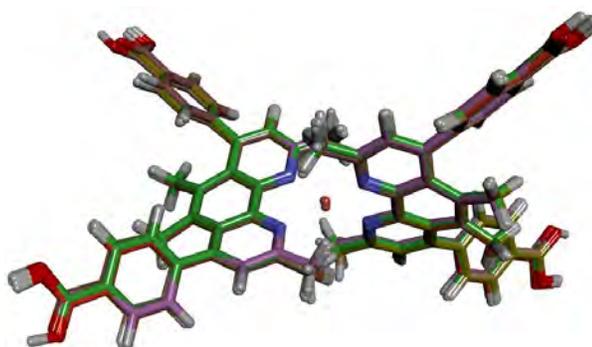


Figura 93. Similitud en las conformaciones de menor energía por diversos métodos del complejo CuL5.

Tabla 15. Similitud de estructuras de mínima energía por diversos métodos del complejo CuL5 (0=0% y 1=100%).

CuL5						
Método	M06	MN15	M06-2X	CAM-B3LYP	ω B97X-D	GFN1-xTB
M06	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
MN15	1.00	1.00	0.99	1.00	0.99	0.99
M06-2X	1.00	0.99	1.00	0.99	1.00	1.00
CAM-B3LYP	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	0.99
ω B97X-D	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00
GFN1-xTB	1.00	0.99	1.00	0.99	1.00	1.00

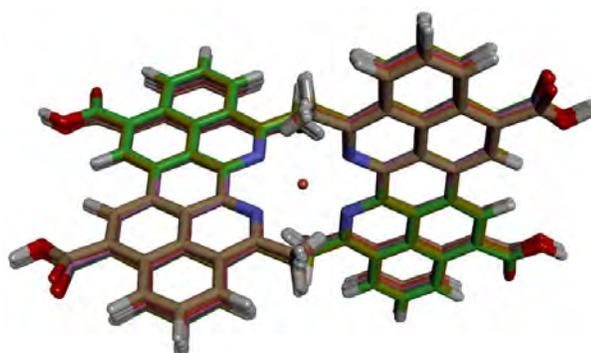


Figura 94. Similitud en las conformaciones de menor energía por diversos métodos del complejo CuL6.

Tabla 16. Similitud de estructuras de mínima energía por diversos métodos del complejo CuL6 (0=0% y 1=100%).

CuL6						
Método	M06	MN15	M06-2X	CAM-B3LYP	ω B97X-D	GFN1-xTB
M06	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	0.99
MN15	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	0.99
M06-2X	1.00	0.99	1.00	0.98	1.00	1.00
CAM-B3LYP	0.99	1.00	0.98	1.00	0.99	0.98
ω B97X-D	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00
GFN1-xTB	0.99	0.99	1.00	0.98	1.00	1.00

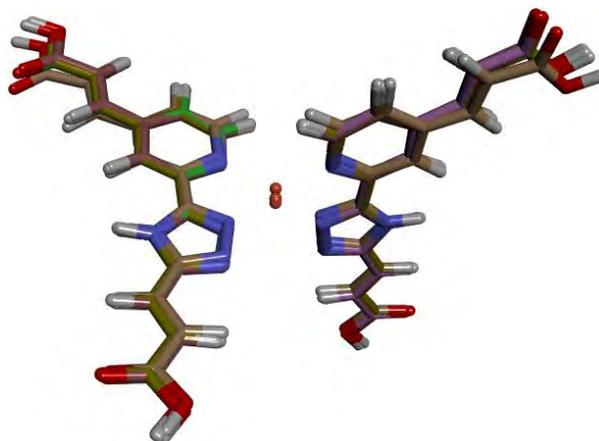


Figura 95. Similitud en las conformaciones de menor energía por diversos métodos del complejo CuL7.

Tabla 17. Similitud de estructuras de mínima energía por diversos métodos del complejo CuL7 (0=0% y 1=100%).

CuL7						
Método	M06	MN15	M06-2X	CAM-B3LYP	ω B97X-D	GFN1-xTB
M06	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
MN15	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
M06-2X	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
CAM-B3LYP	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
ω B97X-D	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
GFN1-xTB	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

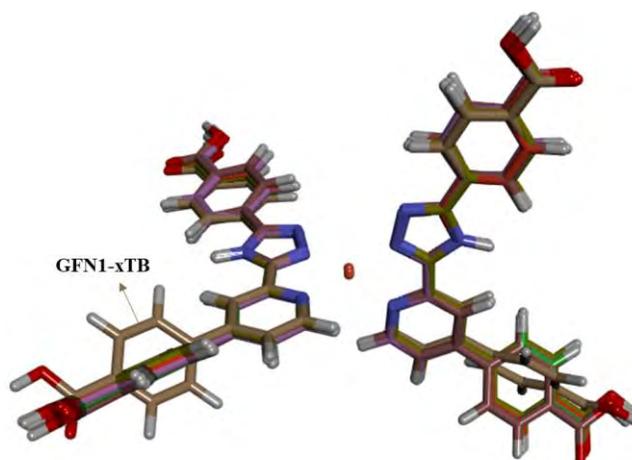


Figura 96. Similitud en las conformaciones de menor energía por diversos métodos del complejo CuL8.

Tabla 18. Similitud de estructuras de mínima energía por diversos métodos del complejo CuL8 (0=0% y 1=100%).

CuL8						
Método	M06	MN15	M06-2X	CAM-B3LYP	ω B97X-D	GFN1-xTB
M06	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	0.91
MN15	1.00	1.00	0.99	1.00	0.99	0.91
M06-2X	0.99	0.99	1.00	1.00	0.98	0.92
CAM-B3LYP	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.91
ω B97X-D	1.00	0.99	0.98	0.99	1.00	0.89
GFN1-xTB	0.91	0.91	0.92	0.91	0.89	1.00

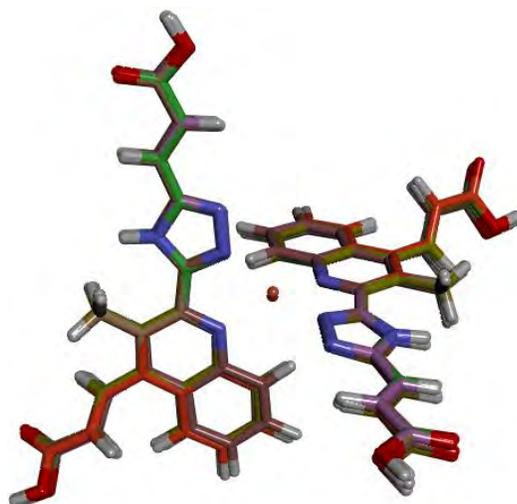


Figura 97. Similitud en las conformaciones de menor energía por diversos métodos del complejo CuL9.

Tabla 19. Similitud de estructuras de mínima energía por diversos métodos del complejo CuL9 (0=0% y 1=100%).

CuL9						
Método	M06	MN15	M06-2X	CAM-B3LYP	ω B97X-D	GFN1-xTB
M06	1.00	1.00	0.99	1.00	0.99	1.00
MN15	1.00	1.00	0.99	0.99	1.00	1.00
M06-2X	0.99	0.99	1.00	1.00	0.99	0.99
CAM-B3LYP	1.00	0.99	1.00	1.00	0.99	1.00
ω B97X-D	0.99	1.00	0.99	0.99	1.00	0.99
GFN1-xTB	1.00	1.00	0.99	1.00	0.99	1.00

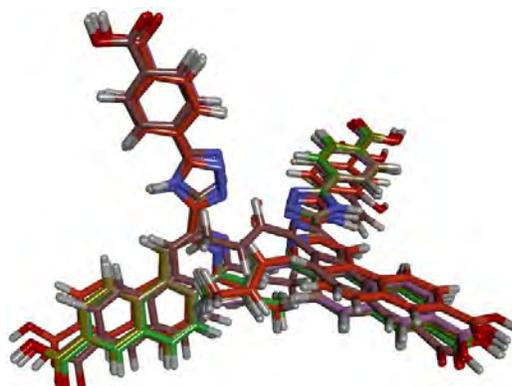


Figura 98. Similitud en las conformaciones de menor energía por diversos métodos del complejo CuL10.

Tabla 20. Similitud de estructuras de mínima energía por diversos métodos del complejo CuL10 (0=0% y 1=100%).

CuL10						
Método	M06	MN15	M06-2X	CAM-B3LYP	ωB97X-D	GFN1-xTB
M06	1.00	0.98	0.99	0.86	0.81	1.00
MN15	0.98	1.00	0.99	0.91	0.80	0.98
M06-2X	0.99	0.99	1.00	0.87	0.80	0.99
CAM-B3LYP	0.86	0.91	0.87	1.00	0.78	0.87
ωB97X-D	0.81	0.80	0.80	0.78	1.00	0.81
GFN1-xTB	1.00	0.98	0.99	0.87	0.81	1.00

7.6 Transiciones electrónicas con diversos métodos

Tabla 21. Longitudes de onda de absorción (λ), energía de excitación (E), fuerza del oscilador (f) y orbitales involucrados en las transiciones de los complejos CuL1-CuL10 con un nivel de cálculo MN15/6-31G(d)+DZVP con etanol como solvente.

Compuesto	λ (nm)	E (eV)	f	Transición H=HOMO, L=LUMO
CuL1	385	3.22	0.13	H-1→L+1 (27%) H→L (27%) H-1→L (20%) H→L+1 (19%)
	342	3.63	0.75	H-2→L+1 (84%)
	342	3.63	0.75	H-3→L (84%)
	297	4.18	0.02	H-2→L (41%)
	296	4.18	0.03	H-3→L+1 (25%) H-11→L+1 (19%)
	295	4.2	0.03	H-2→L (51%)
CuL2	334	3.71	0.06	H→L (78%)
	324	3.83	0.14	H-2→L (58%) H-1→L (21%)
	300	4.13	0.28	H→L+2 (60%)
	299	4.15	0.16	H-1→L+3 (68%)
	292	4.24	0.19	H-2→L+1 (65%)
	290	4.28	0.09	H-2→L+2 (47%) H-2→L+3 (26%)
	285	4.35	0.16	H-2→L+3 (22%)
	272	4.56	0.29	H-4→L (34%)
	262	4.74	0.08	H→L+4 (60%)
	261	4.76	0.72	H-3→L+1 (48%) H-5→L+3 (20%)
260	4.77	0.69	H-4→L+2 (46%)	
CuL3	383	3.24	0.31	H→L (66%) H-1→L+1 (19%)
	340	3.65	0.13	H-3→L (69%)
	338	3.67	0.18	H-2→L+1 (84%)
	317	3.91	0.07	H-1→L+2 (35%) H-6→L (34%)
	291	4.26	0.09	H-2→L+3 (26%) H-3→L+2 (24%) H-5→L (20%)
CuL4	463	2.68	0.05	H→L+1 (74%)
	402	3.08	0.06	H-1→L+3 (41%)
	399	3.11	0.14	H→L+2 (69%)
	391	3.17	1.09	H-1→L (70%)
	364	3.41	0.51	H-2→L+1 (54%)
	341	3.64	0.05	H-4→L+2 (45%)
	338	3.67	0.11	H-2→L+2 (36%)
CuL5	365	3.4	0.47	H-1→L+3 (39%) H→L+2 (32%)
	335	3.7	0.33	H-1→L (45%) H→L+1 (38%)
	335	3.7	0.31	H-1→L+1 (58%) H→L (23%)
	310	4	0.11	H-3→L (43%) H-2→L+1 (35%)
	310	4.01	0.10	H-3→L+1 (42%) H-2→L (35%)
	287	4.32	0.61	H-4→L+1 (25%) H-5→L (19%)

Continuación de la **Tabla 21.**

CuL6	448	2.77	0.28	H-1→L (76%)
	429	2.89	0.67	H→L+1 (95%)
	424	2.93	0.18	H-2→L (51%) H→L (30%)
	412	3.01	0.25	H-3→L (72%)
	328	3.78	0.13	H-1→L+3 (36%) H→L+7 (29%)
	318	3.9	0.57	H-1→L+2 (36%)
	314	3.95	0.13	H→L+2 (45%)
CuL7	385	3.22	0.25	H→L (71%)
	345	3.59	0.18	H-1→L+1 (69%)
	307	4.03	0.12	H→L+2 (49%)
	294	4.22	0.21	H-3→L (47%)
	287	4.32	0.28	H-1→L+3 (60%)
	281	4.42	0.14	H-6→L+1 (37%) H-3→L+1 (23%)
	279	4.45	0.37	H→L+4 (42%)
CuL8	358	3.46	0.35	H→L (42%) H-1→L (32%)
	329	3.76	0.20	H-1→L+1 (47%) H→L+1 (25%)
	308	4.02	0.09	H-2→L (21%) H-5→L (21%)
	298	4.16	0.28	H-2→L+1 (34%) H→L+2 (20%)
	294	4.22	0.09	H-2→L+1 (30%) H-1→L+2 (25%)
	283	4.39	0.84	H-3→L (27%) H-6→L (19%)
	281	4.42	0.46	H-1→L+3 (34%)
	275	4.51	0.31	
	274	4.53	0.19	
	273	4.54	0.14	H-8→L+1 (51%)
CuL9	381	3.25	0.25	H-1→L+1 (39%) H→L (38%)
	355	3.49	0.10	H→L+1 (48%) H-1→L (28%)
	334	3.71	0.18	H-2→L (55%)
	308	4.03	0.16	H-5→L (56%)
	306	4.05	0.16	H-4→L+1 (42%)
	302	4.1	0.11	H-3→L (31%) H-7→L (19%)
	290	4.28	0.10	H-1→L+2 (39%) H→L+2 (22%) H-1→L+3 (19%)
	280	4.42	0.25	H-7→L (18%)
	278	4.47	0.50	H-2→L+3 (28%)
CuL10	354	3.5	0.14	H-1→L (+35%) H-1→L+1 (+25%)
	348	3.56	0.21	H-1→L+1 (19%)
	325	3.81	0.25	H-1→L+2 (+65%)
	324	3.83	0.30	H-3→L (+23%)
	322	3.85	0.42	H-1→L+3 (+39%)
	305	4.07	0.18	H-3→L+2 (+54%)
	302	4.11	0.20	H-3→L+3 (+46%)
	286	4.33	0.46	H→L+5 (+25%) H→L+4 (21%)
	286	4.34	0.26	H→L+5 (20%)
	284	4.37	0.11	H-7→L+1 (+27%)
	284	4.37	0.17	H-4→L (26%)
	281	4.42	0.23	
	279	4.44	0.21	

Tabla 22. Longitudes de onda de absorción (λ), energía de excitación (E), fuerza del oscilador (f) y orbitales involucrados en las transiciones de los complejos CuL1-CuL10 con un nivel de cálculo M06-2X/6-31G(d)+DZVP con etanol como solvente.

Compuesto	λ (nm)	E (eV)	f	Transición H=HOMO, L=LUMO
CuL1	333	3.73	0.12	H-3→L+1 (45%) H-2→L (22%) H-7→L+1 (19%)
	326	3.81	0.60	H→L+1 (39%) H-1→L (38%)
	324	3.83	0.99	H→L (39%) H-1→L+1 (37%)
	270	4.59	0.37	H-2→L+2 (34%)
	269	4.61	0.28	H-11→L (30%)
	268	4.63	0.75	H-2→L+4 (36%)
	268	4.63	0.10	H-1→L (27%) H→L+1 (24%)
CuL2	264	4.7	0.74	H→L+2 (28%)
	278	4.45	0.19	H-2→L (43%) H-1→L (31%)
	263	4.72	0.70	H-1→L+3 (29%)
	253	4.89	0.47	H-6→L (20%) H-1→L+2 (19%)
	246	5.05	0.25	H-6→L (29%)
CuL3	320	3.88	0.23	H→L+1 (87%)
	325	3.82	0.35	H-2→L (43%) H-3→L+1 (37%)
	320	3.88	0.23	H-1→L (86%)
	271	4.57	0.10	H-4→L+1 (24%) H-5→L (19%)
CuL4	385	3.22	0.09	H→L (46%) H-1→L+1 (26%)
	366	3.39	1.30	H-1→L (45%)
	366	3.39	0.28	H-4→L+3 (25%)
	348	3.57	0.10	H→L+2 (24%)
	336	3.7	0.38	
	312	3.98	0.15	H-2→L+2 (25%)
	308	4.02	0.09	H-4→L+2 (30%)
	295	4.21	0.53	
CuL5	330	3.76	0.36	H-1→L+1 (53%) H→L+3 (31%)
	308	4.02	0.47	H→L+2 (86%)
	310	4	0.45	H-1→L (82%)
	296	4.2	0.18	H-3→L+1 (54%)
	270	4.59	0.32	H-5→L (20%)
	268	4.62	0.21	H-4→L+2 (30%)
	266	4.66	0.11	H-5→L+1 (50%)
	263	4.72	0.29	H-4→L+3 (48%)
CuL6	414	2.99	0.63	H-1→L (49%) H→L+1 (49%)
	411	3.02	0.94	H→L (52%) H-1→L+1 (46%)
	297	4.18	1.19	H-1→L+3 (32%) H→L+2 (30%)
	285	4.35	0.12	H-6→L (50%) H-7→L+1 (42%)

Continuación de la **Tabla 22.**

CuL7	301	4.12	0.30	H-1→L+1 (38%) H→L+1 (35%)
	334	3.72	0.27	H→L (43%) H-1→L (40%)
	292	4.25	0.16	H-3→L (44%)
	278	4.46	0.24	H-2→L+1 (68%)
	274	4.52	0.08	H-6→L (54%)
	273	4.54	0.15	H→L+2 (32%)
	272	4.57	0.17	H-7→L (19%)
	265	4.67	0.11	
	261	4.75	0.89	H→L+3 (31%) H-2→L+3 (23%)
	257	4.83	0.73	H-3→L+2 (45%)
CuL8	314	3.96	0.34	H-1→L (72%)
	290	4.27	0.46	H→L+1 (66%)
	280	4.43	0.59	H-3→L (43%)
	270	4.59	0.50	H-2→L+1 (52%)
	264	4.69	0.72	H-7→L (24%)
	258	4.81	0.12	H-5→L+1 (21%)
	257	4.82	0.45	H→L+3 (19%)
	253	4.9	0.26	H-3→L+2 (31%)
CuL9	333	3.73	0.32	H→L (31%) H-2→L (26%) H-2→L+1 (24%)
	315	3.93	0.19	H→L+1 (41%) H-2→L (20%)
	310	4	0.22	H-3→L (45%) H-1→L (22%)
	290	4.27	0.23	H-5→L (63%)
	287	4.33	0.12	H-4→L+1 (55%)
	267	4.64	0.30	H-8→L (30%)
	265	4.68	0.82	H-3→L+2 (36%)
	263	4.71	0.59	H-1→L+3 (29%)
CuL10	326	3.81	0.13	H-1→L (65%)
	323	3.84	0.19	H→L+2 (58%)
	301	4.12	0.30	H-1→L+1 (+50%)
	299	4.15	0.63	H→L+3 (70%)
	298	4.16	0.24	H-1→L+1 (+26%) H-1→L+2 (+20%)
	286	4.34	0.10	H-2→L+1 (+47%)
	277	4.47	0.19	H-3→L (+37%)
	267	4.64	0.38	H-3→L+2 (+24%)
	261	4.75	0.42	H→L+1 (+31%)
	258	4.81	0.58	
	253	4.9	0.39	
	252	4.92	0.18	
	252	4.93	0.19	
	249	4.98	0.25	H-6→L+2(+23%)

Tabla 23. Longitudes de onda de absorción (λ), energía de excitación (E), fuerza del oscilador (f) y orbitales involucrados en las transiciones de los complejos CuL1-CuL10 con un nivel de cálculo CAM-B3LYP/6-31G(d)+DZVP con etanol como solvente.

Compuesto	λ (nm)	E (eV)	f	Transición H=HOMO, L=LUMO
CuL1	386	3.21	0.13	H-1→L+1 (53%) H→L (38%)
	324	3.82	0.41	H-2→L+1 (29%) H-2→L (20%)
	324	3.83	0.42	H-3→L (32%) H-3→L+1 (18%)
	322	3.86	0.30	H-8→L (58%)
	321	3.86	0.36	H-8→L+1 (52%)
CuL2	319	3.89	0.13	H-2→L (55%) H-1→L (19%)
	294	4.21	0.25	H→L+2 (35%) H→L+1 (21%)
	293	4.23	0.15	H-1→L+3 (70%)
	288	4.31	0.14	H-2→L+1 (42%) H-2→L+2 (22%)
	282	4.39	0.15	H-4→L (23%)
	255	4.85	0.51	H-3→L+1 (30%) H-3→L+2 (30%)
	255	4.86	0.50	H-4→L+1 (21%)
CuL3	401	3.09	0.05	H→L+1 (84%)
	379	3.28	0.31	H→L (61%) H-1→L+1 (29%)
	331	3.75	0.05	H-5→L (40%) H-3→L (35%)
	325	3.82	0.11	H-2→L+1 (59%)
	321	3.87	0.05	H-5→L (31%) H-3→L (25%)
	307	4.04	0.11	H-1→L+2 (53%)
	303	4.09	0.05	H-8→L (37%) H-7→L+1 (26%)
	301	4.13	0.07	H→L+3 (37%) H→L+2 (32%)
	298	4.17	0.07	H-4→L+1 (45%) H-2→L+3 (35%)
	297	4.18	0.05	H→L+2 (53%) H→L+3 (28%)
269	4.61	0.04	H-4→L+1 (30%)	
CuL4	380	3.26	0.09	H→L (59%)
	371	3.34	0.15	H→L+2 (21%) H→L+3 (19%)
	369	3.36	0.22	H→L+2 (44%)
	359	3.46	0.12	H-2→L (33%) H-1→L+2 (26%)
	354	3.51	1.11	H-1→L (43%)
	332	3.73	0.68	H-3→L+1 (24%) H-4→L+3 (21%)
CuL5	360	3.44	0.43	H-1→L+3 (29%) H→L+2 (25%)
	320	3.87	0.21	H→L+1 (43%) H-1→L (35%)
	320	3.87	0.20	H-1→L+1 (48%) H→L (31%)
	294	4.22	0.20	H-3→L+1 (35%) H-2→L (22%)
	294	4.22	0.20	H-2→L+1 (38%) H-3→L (22%)
	270	4.6	0.85	H-4→L+1 (30%)
CuL6	418	2.97	0.62	H→L+1 (65%) H-1→L+1 (18%)
	432	2.87	0.36	H-1→L (69%)
	428	2.9	0.13	H-1→L+1 (35%) H→L+1 (29%) H-2→L+1 (22%)
	404	3.07	0.39	H-3→L (54%) H-2→L (31%)
	319	3.88	0.15	H-8→L (38%) H-1→L+3 (19%)
	317	3.91	0.10	H-8→L (51%)
	304	4.08	0.30	H-6→L+1 (23%) H-1→L+3 (23%)
	303	4.09	0.29	H-6→L+1 (40%)

Continuación de la **Tabla 23.**

CuL7	378	3.28	0.23	H→L (55%)
	338	3.67	0.13	H-1→L+1 (55%)
	275	4.5	0.47	H-6→L (35%)
	275	4.51	0.24	H-1→L+3 (22%)
	271	4.58	0.46	H→L+4 (31%)
	268	4.63	0.11	H-1→L+3 (33%) H-4→L+1 (24%)
	260	4.77	0.67	H-1→L+5 (34%) H-2→L+3 (28%)
CuL8	354.9	3.49	0.32	H→L (63%)
	325.5	3.81	0.13	H-1→L+1 (61%)
	270.7	4.58	0.74	H-1→L+3 (25%)
	268.6	4.62	1.10	
	262.9	4.72	0.51	H-1→L+3 (26%) H-1→L+5 (23%)
CuL9	375	3.31	0.22	H-1→L+1 (58%) H→L (25%)
	324	3.83	0.09	H-2→L (50%)
	295	4.21	0.10	H-6→L (39%)
	294	4.22	0.04	H-6→L+1 (22%) H-5→L (19%)
	290	4.28	0.25	
	289	4.29	0.32	
	273	4.55	0.24	H-1→L+3 (47%)
	268	4.62	0.18	H-1→L+2 (42%)
	264	4.7	0.19	H→L+4 (41%)
	263	4.72	0.19	H→L+5 (38%)
CuL10	352	3.52	0.22	H-1→L (46%) H→L+2 (19%)
	333	3.72	0.21	H→L+2 (40%)
	316	3.93	0.21	H-3→L (53%)
	309	4.01	0.23	H-1→L+3 (37%) H→L+3 (27%)
	302	4.11	0.09	H-4→L (34%) H-5→L (18%)
	301	4.12	0.13	H-5→L (45%) H-3→L+1 (20%)
	290	4.27	0.29	H-2→L+3 (44%)
	288	4.3	0.52	H-3→L+1 (30%) H-4→L (19%)
	277	4.47	0.25	H-4→L+2 (34%)
	273	4.55	0.57	H-4→L+1 (31%)
	270	4.59	0.12	H-6→L+2 (65%)

Tabla 24. Longitudes de onda de absorción (λ), energía de excitación (E), fuerza del oscilador (f) y orbitales involucrados en las transiciones de los complejos CuL1-CuL10 con un nivel de cálculo ω B97X-D/6-31G(d)+DZVP con etanol como solvente.

Compuesto	λ (nm)	E (eV)	f	Transición H=HOMO, L=LUMO
CuL1	388	3.19	0.13	H-1→L+1 (24%) H→L (23%) H-1→L (23%) H→L+1 (21%)
	319	3.89	0.64	H-2→L+1 (63%)
	319	3.89	0.61	H-3→L (60%)
	314	3.95	0.14	H-4→L (35%) H-10→L (30%)
	314	3.95	0.11	H-4→L+1 (35%) H-10→L+1 (31%)
CuL2	291	4.26	0.25	H→L+1 (44%)
	312	3.97	0.13	H-2→L (50%)
	289	4.29	0.15	H-1→L+3 (61%)
	284	4.37	0.14	H-2→L+2 (44%)
	278	4.46	0.14	H-4→L (22%)
	252	4.91	0.49	H-3→L+2 (51%)
	252	4.92	0.49	H-4→L+1 (37%) H-3→L+3 (20%)
CuL3	377	3.29	0.29	H→L (63%) H-1→L+1 (26%)
	324	3.83	0.08	H-2→L+1 (45%) H-5→L+1 (23%)
	302	4.1	0.09	H-1→L+2 (62%)
	265	4.67	0.10	H-3→L+4 (33%)
CuL4	445	2.79	0.05	H→L+1 (71%)
	377	3.29	0.18	H→L+2 (64%)
	355	3.49	1.46	H-1→L (53%)
	333	3.73	0.05	H-5→L+3 (35%)
	329	3.77	0.53	H-2→L+1 (21%)
	313	3.97	0.06	H-10→L+3 (40%) H-7→L+1 (19%)
	305	4.07	0.07	H-5→L (30%) H-8→L (21%)
CuL5	360	3.44	0.43	H-1→L+2 (43%) H→L+3 (35%)
	317	3.92	0.20	H→L+1 (38%) H-1→L (36%)
	316	3.92	0.19	H-1→L+1 (46%) H→L (28%)
	292	4.25	0.13	H-3→L (26%) H-2→L+1 (23%)
	292	4.25	0.13	H-3→L+1 (26%) H-2→L (25%) H-4→L+2 (19%)
	289	4.29	0.13	H-4→L+3 (25%)
	289	4.29	0.13	H-4→L+2 (26%)
	267	4.65	0.90	H-4→L+1 (30%)
CuL6	403	3.08	0.68	H→L+1 (74%)
	415	2.99	0.35	H-1→L (68%)
	391	3.17	0.42	H-3→L (60%) H-2→L (26%)
	314	3.95	0.11	H-8→L (52%)
	312	3.98	0.09	H-8→L (31%) H-5→L+1 (23%)
	310	3.99	0.09	H-5→L+1 (43%)
	295	4.2	0.65	H-1→L+2 (23%)

Continuación de la **Tabla 24.**

CuL7	374	3.32	0.24	H→L (52%) H-1→L (19%)
	337	3.67	0.11	H-1→L+1 (50%)
	273	4.55	0.54	
	272	4.56	0.23	H-6→L (31%)
	271	4.58	0.31	
	266	4.66	0.34	
	264	4.69	0.12	H-1→L+3 (30%)
CuL8	355.5	3.49	0.27	H→L (43%) H-1→L (20%)
	325.9	3.8	0.11	H-1→L+1 (46%)
	276.8	4.48	0.11	H→L+2 (24%) H-1→L+2 (21%)
	267.1	4.64	0.89	
	265.4	4.67	1.17	H-6→L (19%)
	258.7	4.79	0.37	H-1→L+3 (23%) H-1→L+5 (21%)
	250.6	4.95	0.11	H-2→L+3 (23%)
CuL9	376	3.29	0.17	H-1→L+1 (52%) H→L (27%)
	323	3.83	0.08	H-2→L (48%)
	293	4.23	0.08	H-7→L (33%) H-3→L+1 (19%)
	288	4.3	0.22	H-6→L (23%)
	287	4.31	0.40	H-8→L (21%)
	267	4.64	0.48	H-1→L+3 (37%)
	264	4.69	0.41	H-1→L+2 (27%)
CuL10	346	3.58	0.13	H-1→L (45%)
	330	3.76	0.14	H-1→L+2 (43%) H→L+2 (20%)
	315	3.93	0.14	H-3→L (63%)
	312	3.98	0.07	H→L+3 (25%) H-2→L+2 (23%)
	299	4.15	0.31	H-2→L+2 (23%) H-1→L+3 (23%)
	298	4.16	0.15	H-3→L+1 (25%)
	287	4.31	0.34	H-3→L+1 (21%)
	286	4.34	0.12	H-2→L+3 (30%)
	284	4.36	0.14	H-6→L (40%)
	276	4.49	0.20	H-4→L+2 (25%)
	267	4.64	0.51	H-4→L+1 (42%)
266	4.66	0.18	H-5→L+1 (57%)	

7.7 Energías y modos de interacción

La **Tabla 25** muestra las energías de interacción en Hartree de los complejos CuL1-CuL10 con la superficie de dióxido de titanio.

Tabla 25. Energías de interacción en diferentes posiciones de los complejos CuL1-CuL10 con una superficie de $(\text{TiO}_2)_{96}$ anatasa en la dirección (100).

Modo de adsorción	CuL1	CuL2	CuL3	CuL4	CuL5	CuL6	CuL7	CuL8	CuL9	CuL10
Quel1	-1227.46	-1212.49	-1189.20	-1308.45	-1244.64	-1227.57	-1170.11	-1208.52	-1195.62	-1233.88
Quel2	-1227.58	-1212.58	-1189.31	-1308.36	-1244.55	-1227.53	-1170.11	-1208.52	-1195.49	-1233.82
Quel3	-1227.55		-1189.29	-1308.28	-1244.61	-1227.53	-1170.13	-1208.54		-1233.87
Bid1	-1227.33	-1212.47	-1189.18	-1308.50	-1244.27	-1227.48	-1170.05	-1208.50		-1233.75
Bid2	-1227.36						-1170.06		-1195.36	
Ext				-1308.37						

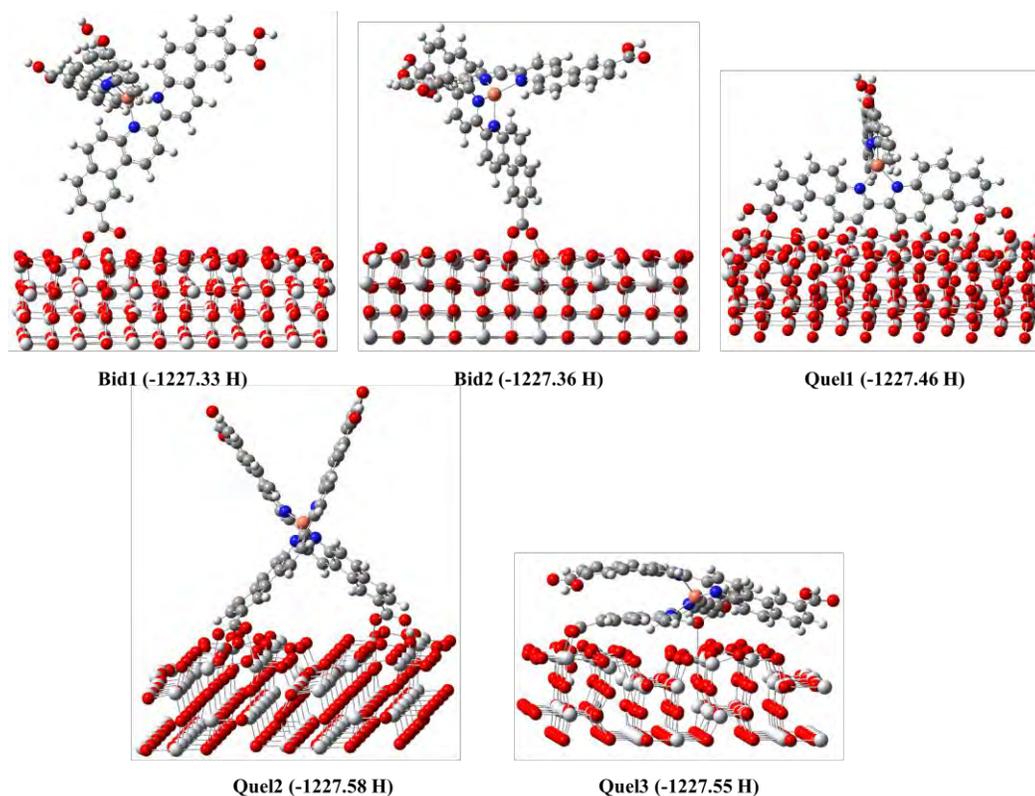


Figura 99. Energías y modos de adsorción del complejo CuL1 con la superficie de TiO_2 anatasa.

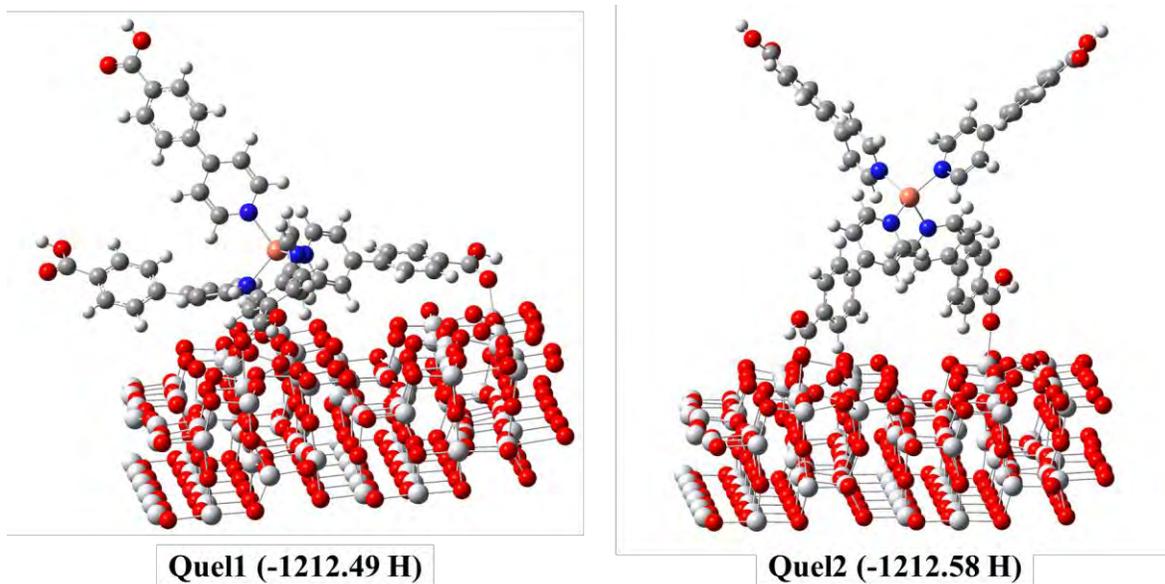


Figura 100. Energías y modos de adsorción del complejo CuL2 con la superficie de TiO₂ anatasa.

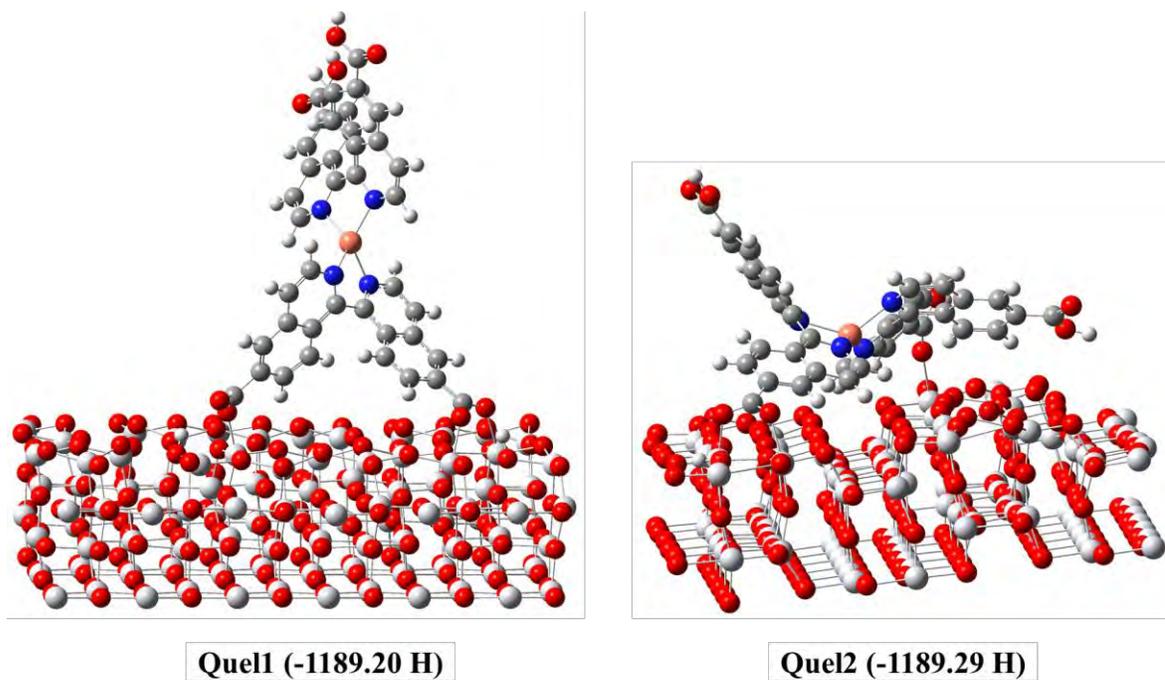


Figura 101. Energías y modos de adsorción del complejo CuL3 con la superficie de TiO₂ anatasa.

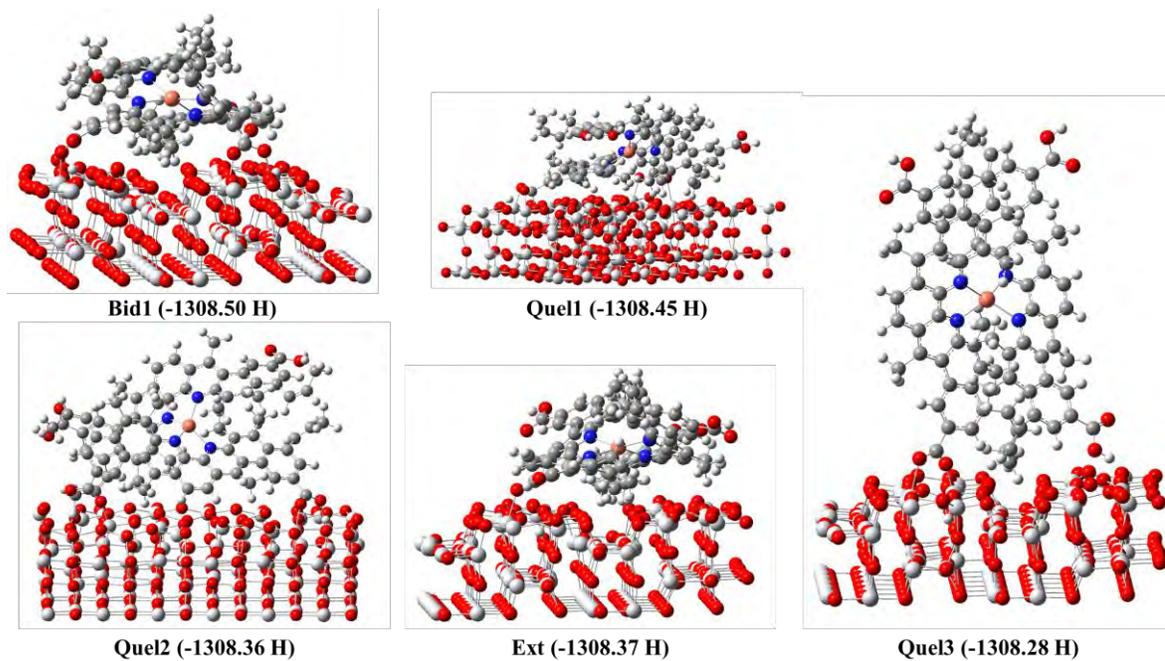
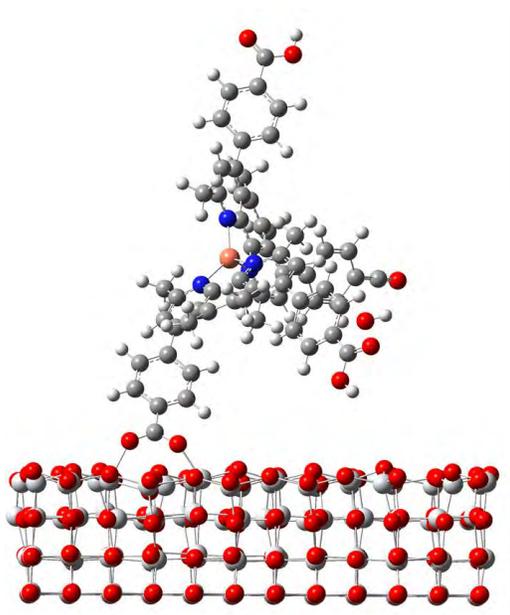
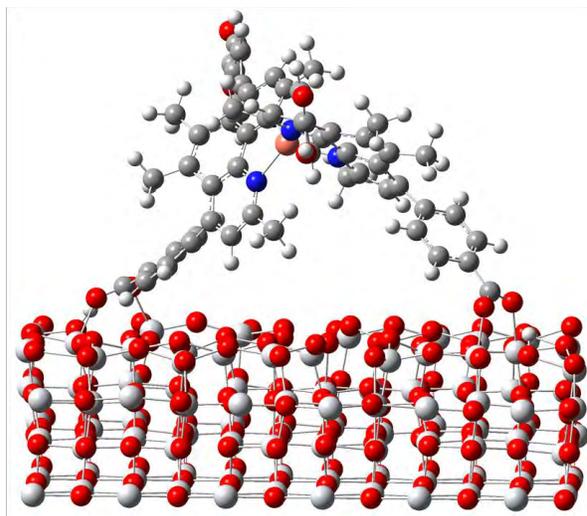


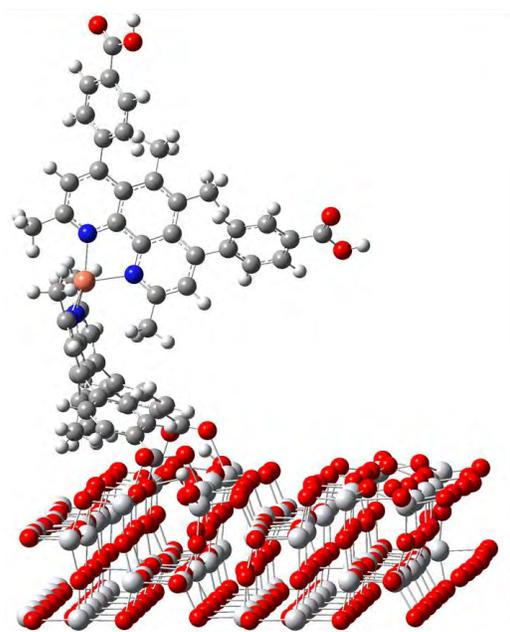
Figura 102. Energías y modos de adsorción del complejo CuL4 con la superficie de TiO₂ anatasa.



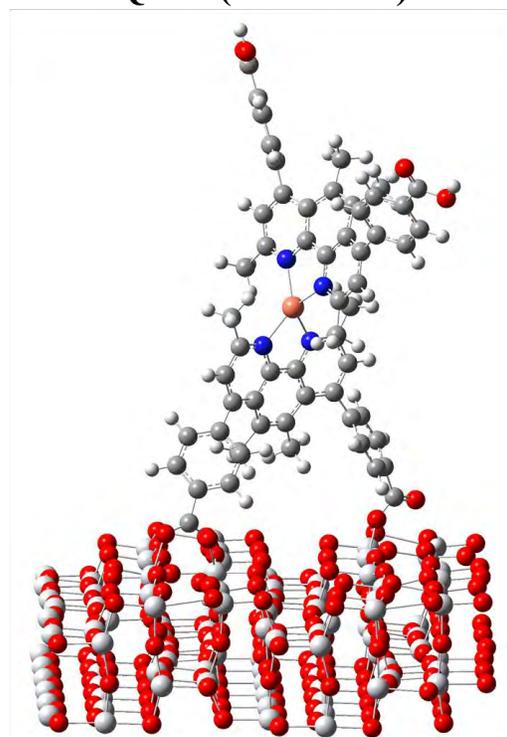
Bid1 (-1244.27 H)



Quel3 (-1244.64 H)



Quel1 (-1244.61 H)



Quel2 (-1244.55 H)

Figura 103. Energías y modos de adsorción del complejo CuL5 con la superficie de TiO₂ anatasa.

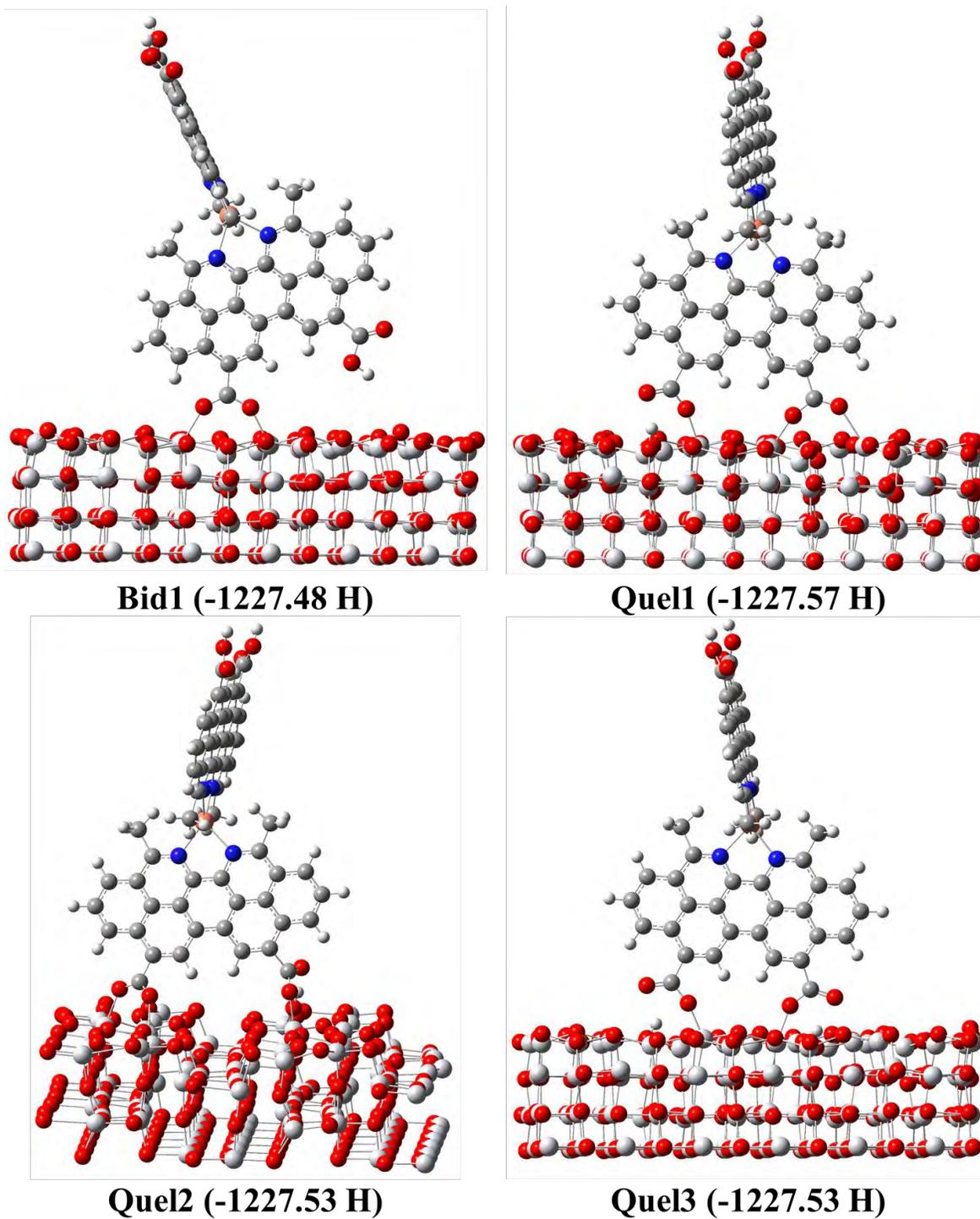


Figura 104. Energías y modos de adsorción del complejo CuL6 con la superficie de TiO₂ anatasa.

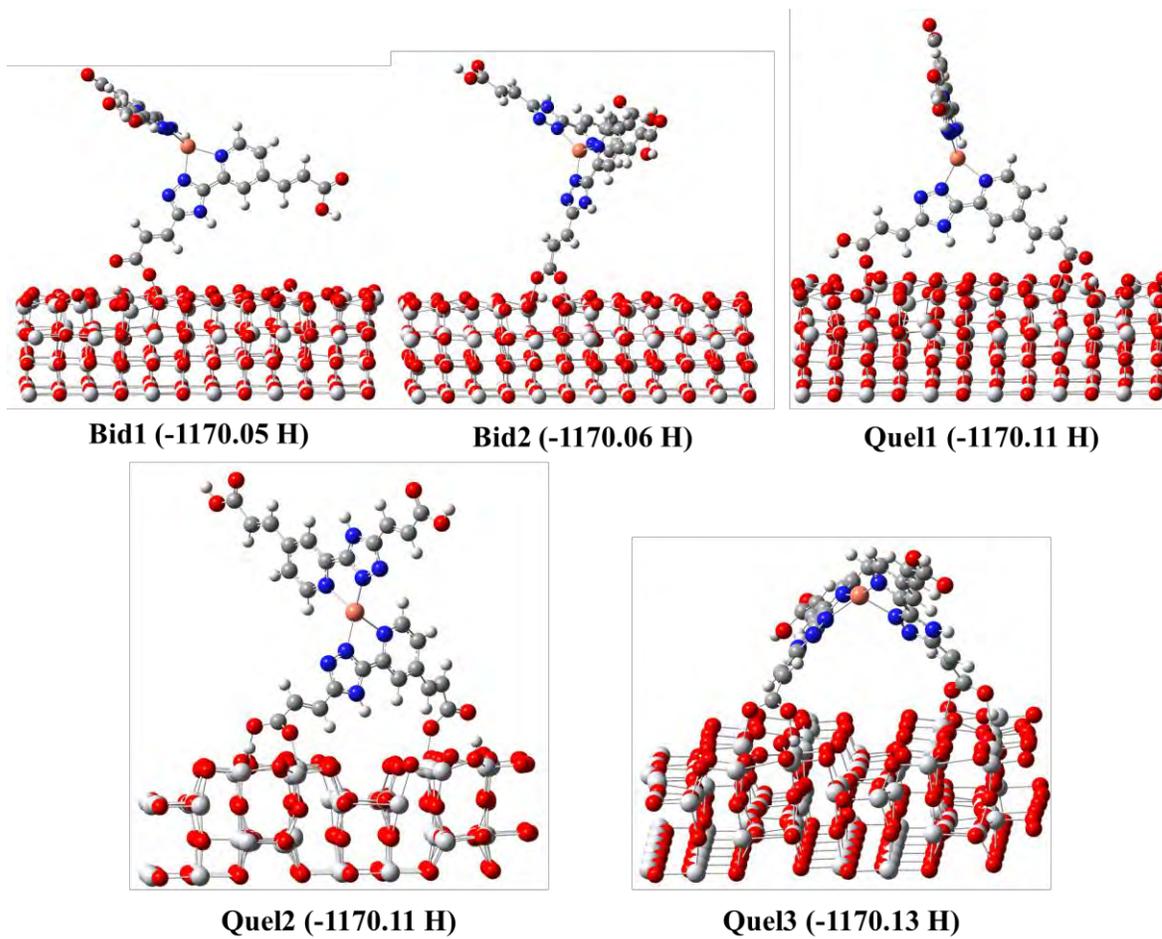


Figura 105. Energías y modos de adsorción del complejo CuL7 con la superficie de TiO₂ anatasa.

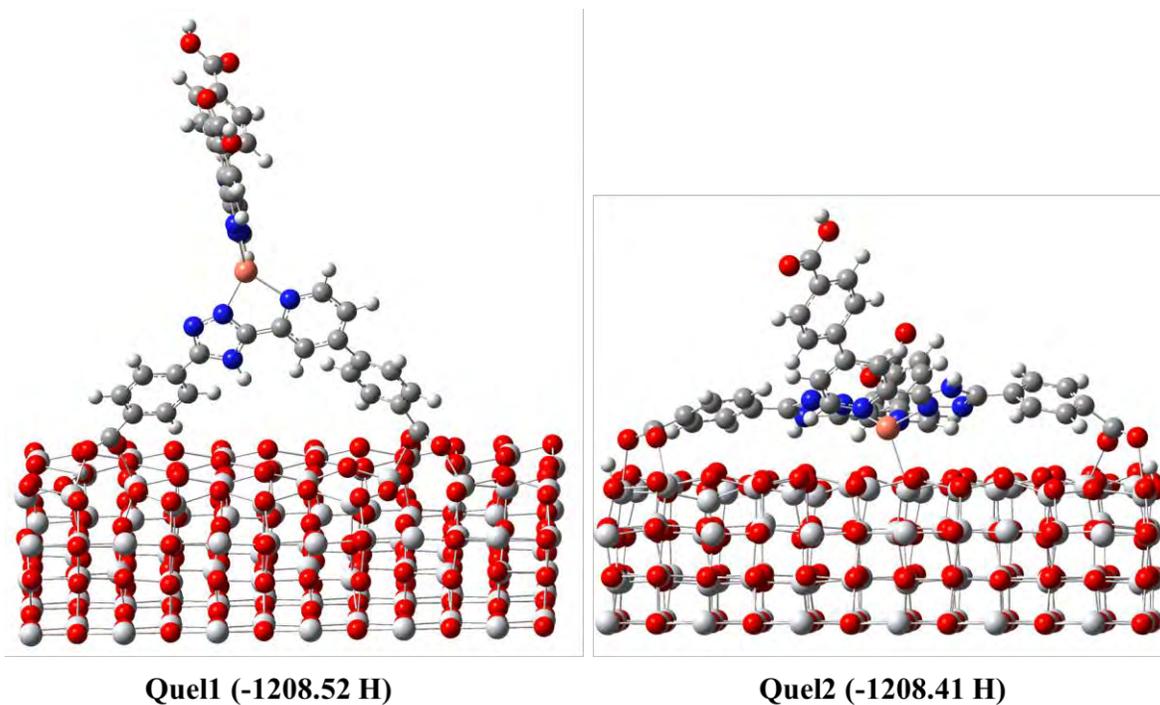


Figura 106. Energías y modos de adsorción del complejo CuL8 con la superficie de TiO₂ anatasa.

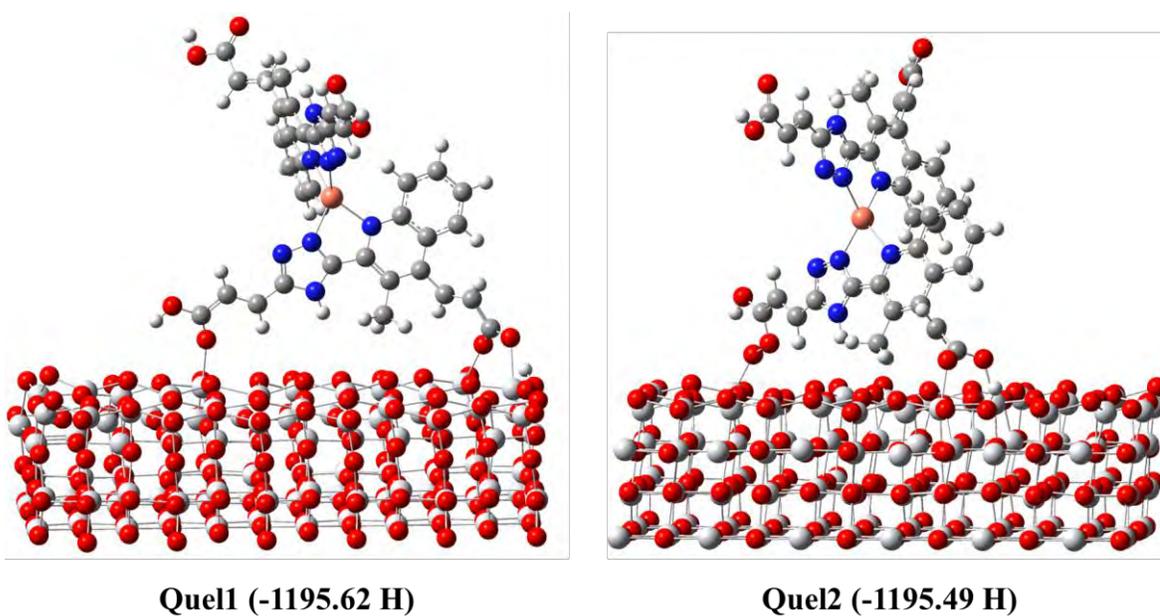
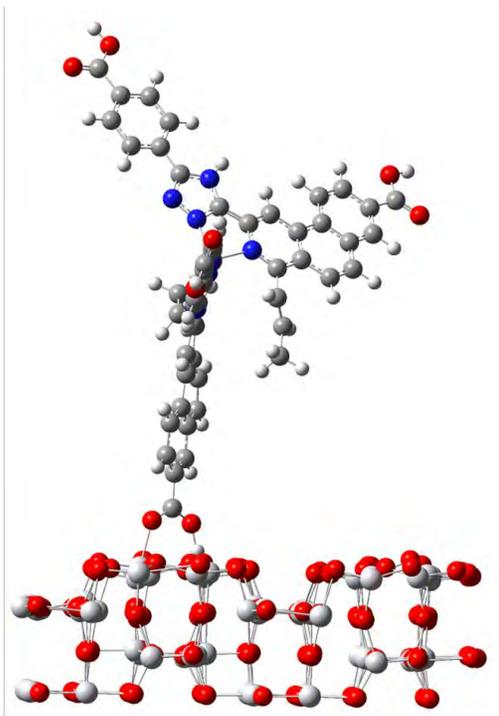
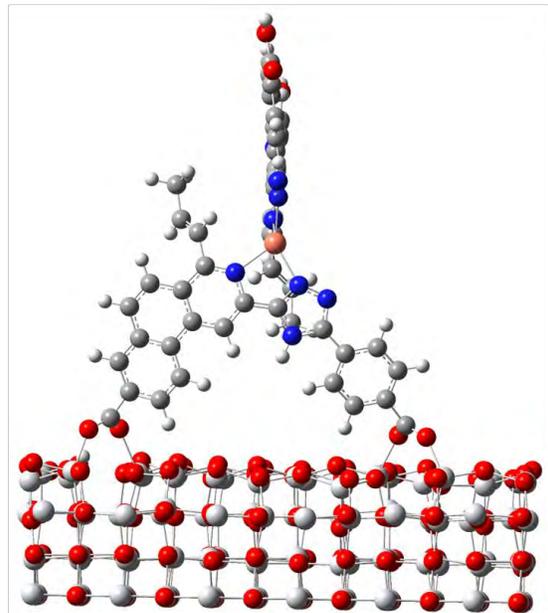


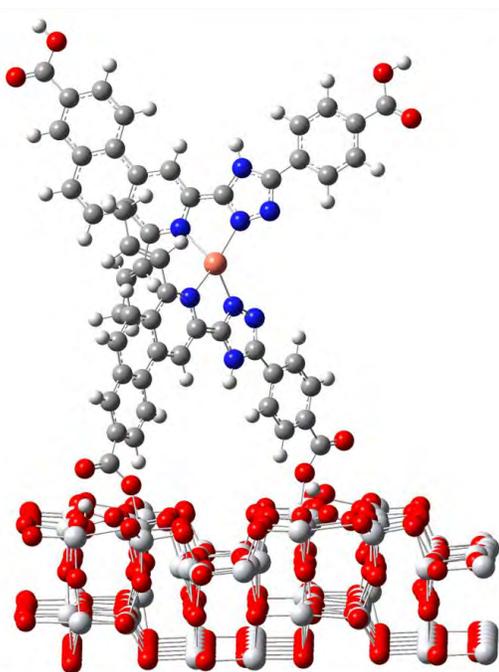
Figura 107. Energías y modos de adsorción del complejo CuL9 con la superficie de TiO₂ anatasa.



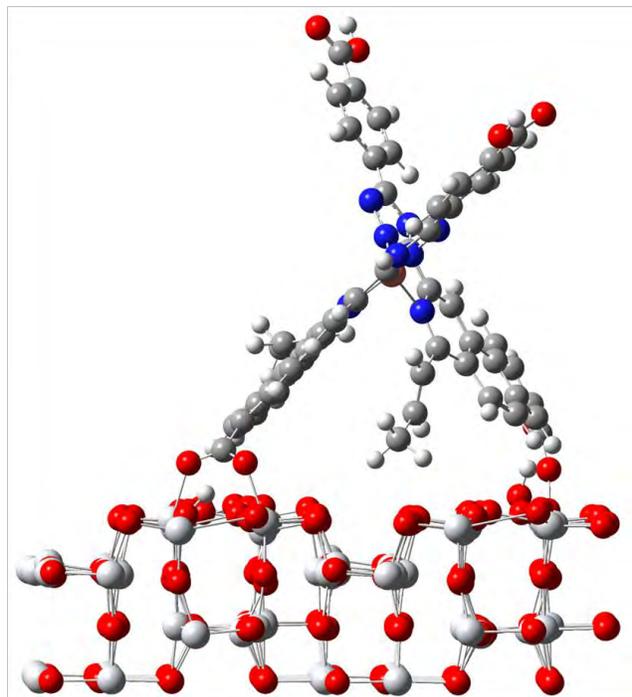
Bid1 (-1233.75 H)



Quell (-1233.88 H)



Quell2 (-1233.82 H)



Quell3 (-1233.87 H)

Figura 108. Energías y modos de adsorción del complejo CuL10 con la superficie de TiO₂ anatasa.