



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Transferencia de carga en oligómeros con
potencial como celdas fotovoltaicas

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. GERARDO ALVAREZ ALVAREZ

Director de Tesis:
Dr. CARLOS AMADOR BEDOLLA
Depto. de Física y Química Teórica,
Facultad de Química U.N.A.M.

Cd.Mx. Abril de 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**TRANSFERENCIA DE CARGA EN OLIGÓMEROS CON
POTENCIAL COMO CELDAS FOTOVOLTAICAS**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. GERARDO ÁLVAREZ ÁLVAREZ



Ciudad de México, Abril 2018

Transferencia de carga en oligómeros con potencial como celdas fotovoltaicas.

UNA TESIS PRESENTADA
POR
GERARDO ALVAREZ ALVAREZ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA
FACULTAD DE QUÍMICA

DE ACUERDO CON LOS REQUERIMIENTOS
PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS
EN EL ÁREA DE
QUÍMICA TEÓRICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO
13 DE ABRIL DE 2018

Transferencia de carga en oligómeros con potencial como celdas fotovoltaicas.

RESUMEN

En un esfuerzo por sustituir las fuentes de energía basadas en combustibles fósiles debido al gran impacto ambiental y económico de estas últimas, surgió hace aproximadamente setenta años la idea de aprovechar la energía solar por medio de celdas solares.

Impacto económico debido a que si bien, en las primeras décadas de la revolución industrial fueron exactamente los combustibles fósiles los que dieron paso a toda una era de avance tecnológicos, sociales y hasta culturales, la actual escasez de los mismos genera desestabilización en la economía. Por otro lado, el impacto ambiental es (en la opinión no sólo del autor sino de una gran parte de la comunidad científica) a estas alturas, innegable.

La idea de las celdas solares surgió de los trabajos de Edmond Becquerel en 1839, habiendo él descubierto el efecto fotoeléctrico sin haberlo podido explicar en ese momento. Sólo hasta después de que Einstein publicara uno de sus artículos de 1905, aquél que le valiera el Nobel de Física, se entendió de una mejor forma el efecto fotoeléctrico y así en menos de cien años, se han diseñado celdas fotovoltaicas cada vez más eficientes y cada vez más baratas. Sin embargo, la tecnología más popular, basada en paneles fotovoltaicos de Silicio (Si) mono o policristalino (el avance más reciente reporta 22.1 % de eficiencia) es grande, pesada y continúa siendo costosa debido al proceso de fabricación.

Una nueva generación de celdas fotovoltaicas basadas en la transferencia de carga a través de heterojuntas de bulto de compuestos orgánicos podrían ser la solución a este problema.

Se han realizado diversos estudios centrados en las propiedades electrónicas del estado basal de la molécula, pero la eficiencia de conversión de dichas celdas depende también de otros efectos, entre los que destacan, la geometría y el acomodo molecular.

El fenómeno de la transferencia de carga está determinado por diversos factores que dependen fuertemente de la estructura de la molécula que se emplee. Se debe entender detalladamente qué sucede en cada paso de esta transferencia. Desde la absorción de energía por parte del donador de carga, pasando por la generación del excitón, el movimiento de ese excitón a través del bulto del donador con la posibilidad de ser revertido, la llegada del excitón a la frontera entre el donador y el aceptor de carga, la transferencia de carga y separación del excitón en un electrón y un hueco y el viaje de cada uno de ellos hacia los electrodos.

En este trabajo se eligió estudiar el efecto de incrementar el tamaño del sistema sobre la energía de los niveles electrónicos del donador, en específico, el más bajo (energéticamente) desocupado y el más alto ocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO y *Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO). Además es importante determinar los niveles HOMO y LUMO con más precisión, sin sacrificar excesivo tiempo de cómputo. Para esto, se emplearon las predicciones de la Teoría de Funcionales de la Densidad (*Density Functional Theory*, DFT). En los resultados se demuestra que aún con cierta desviación inherente a la aproximación

de DFT, los resultados obtenidos pueden emplearse para generar nuevos modelos que permitan mejorar la predicción de la eficiencia de la nueva generación de fotovoltaicos.

Índice general

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Panorama global	1
1.2. Celdas Solares	7
1.3. Celdas solares de heterouniones orgánicas	8
1.4. <i>The Harvard Clean Energy Project</i> y el espacio químico	16
1.5. Teoría de Funcionales de la densidad	18
2. OBJETIVO	28
2.1. Objetivos particulares	29
3. METODOLOGÍA	30
3.1. Cálculos Computacionales	30
4. RESULTADOS	33
4.1. Oligómeros	33
4.2. Cálculo de los aductos	43
4.3. Cálculos TDDFT	45
4.4. Cálculo de OPVs	55
5. CONCLUSIONES	65
REFERENCIAS	72

Índice de figuras

1.3.1. Diagrama de celda BHJ	9
1.3.2. Eficiencias de celdas solares	10
1.3.3. Interfaz CT	13
1.3.4. Consideraciones en modelo de Scharber	14
1.3.5. Predicción de Scharber	15
1.4.1. HCEP	17
1.4.2. Oligómeros	18
1.5.1. Escalera	20
3.1.1. Eficiencia de Leclerc	31
4.1.1. Policarbazoles sin ajuste	34
4.1.2. Reevaluación de gap	35
4.1.3. Ajuste lineal	35
4.1.4. Diferencia de energía	36
4.1.5. Correlación Redox	37
4.1.6. Evaluación de gap	37
4.1.7. Serie ajustada	38
4.1.8. Correlación experimentales vs cálculos	40
4.1.10PCEwB97X-D	41
4.1.12PCEwB97X-D	42
4.2.1. Gap Aductos	43

4.3.1. 1 ^a excitación	45
4.3.2. Espectro1	46
4.3.3. Espectro B ₃ LYP1	49
4.3.4. Espectro B ₃ LYP2	50
4.3.5. Espectro ω B _{97X} -D1	51
4.3.6. Espectro ω B _{97X} -D2	52
4.3.7. Correlación gap óptico	54
4.4.1. UV P-F-S-O	56
4.4.2. UV P-F-S-Z	57
4.4.3. Short figure name.	57
4.4.4. UV M-D-S-Z	58
4.4.5. UV F-Z-D-O	58
4.4.6. UV A-Z-G-O	59
4.4.7. UV OFED-Z	59
4.4.8. UV M-F-S-Z	60
4.4.9. UV S-E-O-Z	60
4.4.10UV M-Z-B-O	61
4.4.11UV O-F-D-Z	61
4.4.12UV AOOY-R	62
4.4.13Comparativo de PCE para aductos y oligómeros.	64

*PARA IRENE & ALBERTO, POR EL CONTINUO APOYO
PARA ULI Y JAZ, CON TODO MI CARIÑO.*

Agradecimientos

ESTA SECCIÓN ESTÁ DEDICADA A TODOS AQUELLOS QUE DIRECTA O INDIRECTAMENTE LOGRARON COLABORAR EN LA CULMINACIÓN DE ESTE PROYECTO, que nunca hubiera sido posible sin su existencia. Primeramente, agradezco a mi asesor (con quien tengo el placer de considerarme su amigo) Carlos Amador Bedolla por toda la paciencia y la vocación de instrucción (*y sobre todo paciencia*) que dedicó a mi formación.

También agradezco ampliamente a mi familia, Jazmín, Irene, Ulises, Alberto, René, Barú, Reni y Erika, sin la cual *de ley*, no tendría siquiera la carrera terminada.

A mis amigos, Oso, Kia, Bruno, Silvia, Coria, Zais, Fabrizio, Daniel. A mis *otros* amigos (que hice empezando la carrera): Gerardo Padierna, Gabriela Tenorio y Adrián Castillo. Agradezco mucho a todos los amigos y compañeros que, de vez en vez, han complementado o mejorado mi vida, académica y personalmente. Juan, Nathalli, Daniel Sifuentes, Colín, Ro Vargas. Un abrazo a todos.

Hago especial mención al incipiente grupito de teóricos: Xiaomin, Rodrigo, Martha, Humberto, Omar, Nancy, Andrés, Karl, Felipe, Demetrio y Alfonso.

Mención aparte merecen los profesores que más impactaron esta etapa: Emilio Orgaz, Eugenia Corvera y Jorge Martín del Campo.

Agradezco a CONACYT por el apoyo otorgado al alumno con CVU 688020.

Gracias a la Dirección General de Tecnologías de la Información y Comunicación por el apoyo prestado mediante el uso de Miztli (Proyecto SC16-1-IG-37).

Un agradecimiento especial a la Coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas por su apoyo a lo largo del curso.

Agradezco también el apoyo otorgado por SENER-CONACYT al proyecto 255754 "Predicción, síntesis, elaboración y calibración de celdas fotovoltaicas y baterías de flujo".

*It takes several lifetimes to put a new energy system into place,
and wishful thinking can't speed things along*

Vaclav Smil

1

Introducción

1.1. PANORAMA GLOBAL

EL PROGRESO de nuestra especie se dio gracias a la capacidad de la misma de utilizar fuentes de energía cada vez más sofisticadas, como mover objetos pesados mediante otros animales, usando el paso de un cuerpo de agua, pasando por la capacidad de usar el fuego¹, emplear éste para producir vapor y aprovechar la presión generada. Y en los últimos dos siglos, la fuente más explotada ha sido la combustión, específicamente la de combustibles fósiles. Esto ha traído un número de consecuencias no planeadas.

- La competencia internacional por la exclusividad en su uso que, mediante

¹Se sabe que el fuego se aprendió a controlar antes de la domesticación de animales, sin embargo su capacidad para realizar trabajo vino después.

políticas expansionistas podrían poner en riesgo la soberanía de los países sin la tecnología para proteger los recursos presentes en su territorio frente a países más desarrollados.

- Una cantidad decreciente de los pozos petroleros y otras fuentes de combustible (shale gas, yacimientos GMC y clatratos) que, en principio, puede desestabilizar el equilibrio en los ciclos de Carbono y Nitrógeno.
- El incremento en los niveles de CO₂ en la atmósfera, que a su vez ha provocado un aumento en la temperatura terrestre de al menos 2 C – fenómeno llamado, con justa razón, calentamiento global –.

Es evidente que para evitar futuros (y presentes) conflictos con nuestros congéneres y con nuestro planeta debemos poder emplear la energía solar.

La energía solar total absorbida por la atmósfera terrestre, los océanos y las masas terrestres es de aproximadamente 3850000 exajoules (EJ = 10¹⁸ J) por año. La fotosíntesis captura aproximadamente 3000 EJ por año en biomasa. Por comparación, el consumo humano de energía en la tierra anualmente equivale a aproximadamente 600 EJ.

Tabla 1.1.1: Comparativo del potencial aprovechable de diversas fuentes de energía. [1]

Fuente energética	Capacidad total
Solar	$3.8 \times 10^{25} J$
Eólica	$2.3 \times 10^{21} J$
Biomasa	$2.0 \times 10^{20} J$
Combustibles fósiles	$5.4 \times 10^{20} J$
Electricidad	$6.7 \times 10^{19} J$

Las celdas solares y en especial las celdas solares basadas en orgánicos fotovoltaicos han resultado ser una promisoría esperanza para acabar (o al menos reducir) la dependencia energética global por los combustibles fósiles.

Entre los años 2001 y 2016 se ha producido un crecimiento exponencial de la producción fotovoltaica, duplicándose aproximadamente cada dos años. La potencia total fotovoltaica instalada en el mundo (conectada a red) ascendía a 16 gigavatios (GW) en 2008, 40 GW en 2010, 100 GW en 2012 [2], 180 GW en 2014 [3] y 300 GW en 2016 [4].

México tiene un enorme potencial en lo que respecta a energía solar. Un 70 % de su territorio presenta una irradiación superior a 4.5 kWh/m² por día, lo que lo convierte en un país muy soleado, e implica que utilizando la tecnología fotovoltaica actual, una planta solar de 25 km² en cualquier lugar del estado de Chihuahua o el desierto de Sonora (que ocuparía aproximadamente 0.01 % de la superficie de México) [5] podría proporcionar toda la electricidad demandada por el país². México cuenta ya con más de 200 MW instalados [6] lo cual puede tomarse como indicador que se ha hecho inversión en esta tecnología en el país.

Se espera que México experimente un mayor crecimiento en los próximos años, con el fin de alcanzar el objetivo de cubrir casi 35 % de su demanda energética a partir de energías renovables en 2024, según una ley aprobada por el gobierno mexicano en 2012 [7]. A comienzos de 2014, México tenía previstos proyectos fotovoltaicos por una potencia de 300 MW, de los cuales aproximadamente 100 MW comenzaron a desarrollarse durante el último trimestre de 2013.

Por lo anteriormente expuesto, se hace evidente la necesidad de dedicar más esfuerzos a la investigación de este relativamente nuevo campo, ya que, muy probablemente el futuro de las sociedades como las conocemos está inexorablemente atado a nuestra capacidad de obtener energía de otras fuentes.

Si bien, la viabilidad del actual modelo social está más que en entredicho, no por eso debemos ser indolentes. No debemos esperar a que las cosas se resuelvan por sí solas ni debemos tomar posturas fatalistas. Independientemente de lo que el futuro trajere, la oportunidad de encontrar fuentes novedosas y alternativas de energía es, en sí misma, muy deseable. A continuación, se presenta la alternativa que se estudió como proyecto de maestría. Se deben buscar, investigar y aprovechar al máximo todas las fuentes de energía limpia, sobre todo las celdas fotovoltaicas que

²Sin embargo, se tendría que instalar la red que abastecería al país

presentan grandes ventajas la cual es la más evidente ya que se tiene un amplio conocimiento de su funcionamiento y su tecnología lo que conlleva facilidad de producción.

Todo comienza cuando un fotón se cruza en su trayectoria con una molécula. El resultado de esto es que los electrones de la molécula se excitan. Gracias al estudio sobre efecto fotoeléctrico se sabe que un fotón puede excitar al material. Para casi todos los materiales los electrones que más fácilmente son excitados son los de valencia. Para el caso de los metales estos electrones se encuentran formando un conjunto disperso repartido en toda la extensión del material gracias a la red cristalina que sus átomos (o moléculas) forman. A este conjunto se le llama Banda de valencia y como característica, a los materiales metálicos basta con irradiarlos con luz para que aparezca el efecto fotoeléctrico (siempre y cuando la frecuencia de ésta esté por encima de la frecuencia umbral). En el caso de moléculas de semiconductores y aislantes inorgánicos este electrón proviene también de la banda de valencia, sin embargo la energía que se requiere para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción es mucho más elevada, principalmente debido a la disminución en el carácter cristalino. Sin embargo, para los materiales orgánicos, al estar compuestos por moléculas y no por redes cristalinas, las bandas de conducción y valencia no existen siendo su equivalente los orbitales moleculares HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) y en este caso, el electrón promovido forma un excitón (que es el par hueco-electrón, siendo el hueco la vacancia en el nivel anterior del electrón promovido) que puede ser transportado de molécula en molécula. La probabilidad de que un par electrón-hueco se recombine (el electrón pase a ocupar el hueco) está limitada por la dificultad que supone para el par la pérdida del exceso de energía que contiene. En este caso, se busca que la probabilidad de recombinación sea lo menor posible.

En funcionamiento, cuando un fotón es absorbido, un electrón en la matriz se excita, creando un electrón libre (excitado) y un hueco, cada uno va en dirección opuesta: los electrones se acumulan en el cátodo mientras que los huecos se acumulan en el ánodo y mediante esta acumulación es que, una vez formado el circuito

se puede aprovechar el flujo de los electrones.

La eficiencia máxima de conversión de una celda puede y ha sido expuesta según el límite Shockley-Quiesser [8] en el artículo de 1961 de los autores correspondientes. Esta eficiencia máxima está sujeta a varios límites o condiciones que se presentan en el proceso de conversión de energía. El primer factor limitante es el límite de eficiencia termodinámico. De acuerdo con lo que se sabe del ciclo de Carnot, la máxima tasa de trabajo (en este caso, energía eléctrica) que puede obtenerse entre dos cuerpos a distintas temperaturas, 6000 K (T_S) para el sol y 300 K (T_c) para una celda en la Tierra, se expresa como:

$$\eta_I = 1 - \frac{T_c}{T_S} = 0.95 \quad (1.1)$$

Sin embargo, esta aproximación es muy burda. En 1981 se demostró [9] que esta eficiencia sólo puede ser lograda con un conjunto infinito de celdas cuyas bandas electrónicas vayan de infinito a cero y suponiendo que la superficie del sol abarca ese conjunto infinito de celdas. Bajo condiciones más creíbles, o sea tomando en cuenta el área real que ocupa el sol en cielo, esta eficiencia baja a $\sim 68\%$. Otro efecto que reduce la eficiencia es la capacidad del material de generar un excitón a partir de un fotón. Por el principio del efecto fotoeléctrico se sabe que sólo los fotones con la energía adecuada generarán excitones, los demás sólo generarán calor al ser absorbidos. Con esta limitante en mente, la eficiencia teórica máxima cae a 33.16% [10].

Los otros parámetros que determinan la eficiencia teórica de una celda son dependientes de los materiales con los que se construye. El primero de estos es la Eficiencia Cuántica (QE) que influye en la densidad de corriente (J_{SC}), después el potencial de circuito abierto (V_{OC}) con su respectiva corriente de cortocircuito (I_{SC}) y finalmente el factor de llenado (FF).

La corriente generada por una celda solar bajo iluminación en un circuito depende de la luz incidente. Para expresar la densidad de corriente de la celda J_{sc} , en función de la luz incidente se necesita conocer la eficiencia cuántica de la celda (QE). La eficiencia cuántica es la probabilidad de que un fotón de energía E gene-

re un electrón al circuito, de la misma forma al conocerse la densidad de flujo de fotones ($b_s(E)$) se puede expresar la densidad de corriente como:

$$J_{sc} = q \int b_s(E)QE(E)dE \quad (1.2)$$

La corriente de cortocircuito (I_{SC}) es la corriente existente cuando el potencial presente en la celda es cero, o sea, cuando la impedancia eléctrica de la celda es casi cero [11] y puede expresarse como:

$$I_{SC} = I_o \left[\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] - I_L \quad (1.3)$$

donde I_L es la corriente generada con luz incidente mientras que I_o es la corriente de saturación (en ausencia de luz) [12]. El potencial de circuito abierto (V_{OC}) es el potencial máximo que se puede obtener de una celda, o sea, la diferencia de potencial entre las terminales de ésta sin estar conectada a un circuito (en otras palabras, cuando la corriente a través de la celda es cero) y se expresa como:

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_o} + 1 \right). \quad (1.4)$$

Por último, el factor de llenado (FF) se define como el cociente de la corriente de cortocircuito y el potencial de circuito abierto. También puede expresarse como [13]:

$$FF = \frac{v_{OC} - \ln(v_{OC} + 0.72)}{v_{OC} + 1} \quad (1.5)$$

donde v_{OC} representa el potencial de circuito abierto normalizado:

$$v_{OC} = \frac{q}{nkT} V_{OC}. \quad (1.6)$$

La eficiencia puede entonces expresarse como:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{SC} \cdot V_{OC}}{P_{in}} \quad (1.7)$$

El porcentaje de eficiencia de conversión de potencia (%PCE) se define como la relación de salida de potencia (P_{out}), a la entrada de potencia (P_{in}). P_{out} es la potencia máxima obtenible (m): el producto de la corriente, J_m , y el potencial, V_m . También es posible definir P_{out} como el producto de la densidad de corriente (I_{SC}), el potencial de corriente abierta, (V_{OC}) y del factor de llenado (FF).

Por lo tanto, la fórmula para calcular la eficiencia de conversión de potencia puede escribirse como:

$$\%PCE = \frac{FF \cdot I_{SC} \cdot V_{OC}}{P_{in}} \times 100. \quad (1.8)$$

1.2. CELDAS SOLARES

El resultado del efecto fotoeléctrico demostrado por Becquerel en 1839 (que resultó ser la primera celda fotovoltaica) probó que la energía lumínica podía convertirse en energía eléctrica. Entre 1873 y 1883 se desarrollaron celdas rudimentarias, como la celda de selenio cubierta por una capa de oro (su eficiencia apenas alcanzaba el 1 %). No fue sino hasta 1954 que se dió a conocer la primera celda práctica, producida por los *Bell Laboratories*. Actualmente existen muchos tipos distintos de celdas y cada una tiene sus ventajas y desventajas.

- Celdas de silicio amorfo: No tienen una alta eficiencia pero su costo es relativamente bajo. Es probablemente el tipo de celda más comercializado.
- Celdas de silicio monocristalino: Poseen una eficiencia mayor a las de silicio amorfo, sin embargo, son significativamente más costosas debido al proceso de obtención de un monocristal. Por otra parte, las celdas amorfas de silicio han visto un gran aumento en su eficiencia.
- Celdas inorgánicas: Su principal desventaja es el uso de sustancias que pueden generar un fuerte impacto en el medio ambiente.
- Celdas orgánicas: Se caracterizan por una baja eficiencia (que gradualmente ha ido aumentando) y por su bajo costo aunado a que siendo materiales

orgánicos, se pueden hacer modificaciones funcionales que le permitan a la celda tener diversas propiedades físicas.

En la Tabla 1.2.1 se recopilan los parámetros de algunas celdas.

Tabla 1.2.1: Eficiencias de diversos tipos de celdas. [14]

Clasificación	Eficiencia (%)	Área (cm ²)	V _{OC} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)
Si (celda cristalina)	26.3±0.5	180.43	0.7438	42.25	83.8
Si (película delgada)	10.5±0.3	94.0	0.492	29.7	72.1
GaAs (celda película)	28.8±0.9	0.9927	1.122	29.68	86.5
InP (celda cristalina)	22.1±0.7	4.02	0.878	29.5	85.4
Si (celda amorfa)	10.2±0.3	1.001	0.896	16.36	69.8
Si (celda microcristalina)	11.8±0.3	1.044	0.548	29.39	73.1
Perovskita (celda)	19.7±0.6	0.9917	1.104	24.67	72.3
Pigmento (celda)	11.9±0.4	1.005	0.744	22.47	71.2
Celda Orgánica	11.2±0.3	0.992	0.780	19.30	74.2

1.3. CELDAS SOLARES DE HETEROUNIONES ORGÁNICAS

De las diferentes celdas solares que se mencionaron destacan, debido a su potencial, las celdas basadas en heterouniones de bulto (o *bulk-heterojunction*) orgánicas también conocidas como BHJ-OPVs (*bulk-heterojunction – organic photovoltaics*). Se conocen así debido a que están compuestas por una capa absorbente que consiste en una mezcla a nanoescala de materiales donadores y aceptores (Fig. 1.3.1) [15].

Este enfoque presenta una unión distribuida entre el donador y aceptor: ambos componentes se interpenetran entre sí, de modo que la interfase entre ellos no es planar sino espacialmente distribuida.

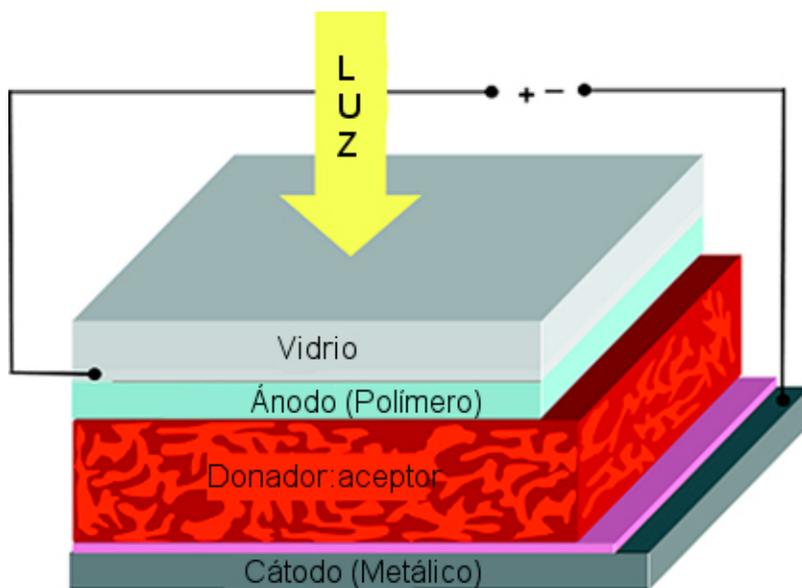


Fig. 1.3.1: Diagrama de una celda tipo BHJ.

En la Fig. 1.3.2 se puede observar el producto de la investigación en energía solar. Como puede verse, la curva de fotovoltaicos orgánicos ha tenido una tendencia a la alza en los últimos años.

Los semiconductores orgánicos que se utilizan hoy en día en dispositivos optoelectrónicos suelen estar más desordenados que sus contrapartes cristalinas orgánicas. Combinado con el hecho de que los bloques de construcción estructurales se mantienen unidos por fuerzas comparativamente débiles de van der Waals, el transporte de carga en bandas de valencia deslocalizada y de conducción se ve comparativamente más impedido que con los semiconductores inorgánicos. En su lugar, los portadores de carga están localizados en entidades moleculares, en este caso, oligómeros o segmentos de una cadena de polímeros conjugados y se mueven por saltos (*hopping*) entre sitios adyacentes con energías estadísticamente variables. Además, las distancias de salto pueden variar estadísticamente debido al arreglo amorfo. Una consecuencia de la ampliación energética de la distribución de la densidad de estados es que el movimiento de carga depende tanto de la temperatura como del campo y la movilidad del portador de carga puede ser varios

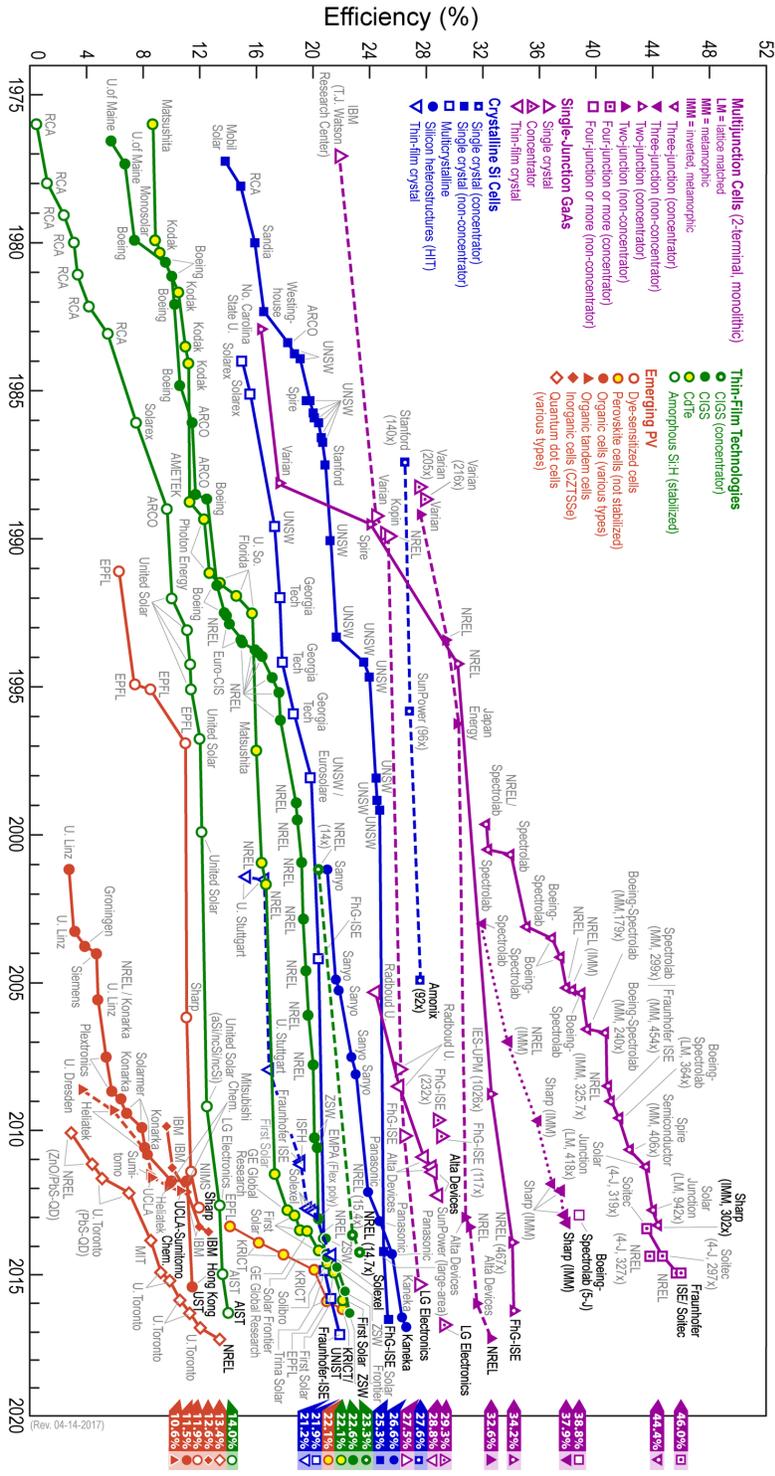
órdenes de magnitud menor que en un sistema cristalino equivalente [16].

El objetivo primordial de la investigación en celdas fotovoltaicas orgánicas es alcanzar una eficiencia comparable con la de sus contrapartes inorgánicas pero manteniendo el bajo costo, viabilidad y simplicidad sintética y versatilidad. En ese sentido, la eficiencia es el factor a mejorar. Asimismo, el hecho de que se trata de compuestos orgánicos hace posible que, mediante el conocimiento de compuestos orgánicos de estructuras similares, se trate correctamente los residuos y desechos producidos tanto por la síntesis como por el uso de estos compuestos. En los últimos años la eficiencia ha pasado de alrededor de 2 % a más de 10 % y con vistas a sustanciales mejoras, siempre y cuando se entienda bien cómo es que estas celdas funcionan.

La absorción de la luz en celdas solares orgánicas conduce a la generación de excitones. Para conseguir eficiencias de conversión de energía sustanciales, estos pares de agujero-electrón necesitan disociarse en portadores de carga libres con un alto rendimiento. Los excitones se pueden disociar en las interfaces de los materiales con diferentes afinidades electrónicas o por campos eléctricos, o la disociación puede ser asistida por defectos o impurezas. Para generar los excitones se requiere un material que permita la excitación y tenga la capacidad de conservar el excitón sin recombinarse, pero a la vez debe poder desprenderse fácilmente del electrón que forma al excitón. Este material es comúnmente llamado donador. Muchos de los materiales donadores para BHJ inicialmente eran derivados de poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctiloxi)-1,4-fenilenvinileno]. Estos donadores se combinan con PCBM ([6, 6]fenil-C₆₁-ácido butírico metil éster) como aceptor de electrones, que

Fig. 1.3.2 (siguiente página): Eficiencia de las mejores celdas solares reportadas en la literatura [17]. Las celdas de multiunión (MJ, *multijunction*), película (TF, *thin-film*) y las celdas de Silicio cristalino (SiC) son las que más se han estudiado y las que reportan una eficiencia más alta sin embargo, entre las celdas fotovoltaicas emergentes se observa una tendencia de mayor crecimiento en eficiencia que en las demás lo cuál inclina a suponer que se puede encontrar una celda más eficiente en mucho menos tiempo.

Best Research-Cell Efficiencies



ha sido ampliamente utilizado como un aceptor en celdas solares. La combinación de polímeros conjugados con moléculas de alta afinidad electrónica como C_{60} (y el PCBM) han demostrado ser una manera eficiente para la disociación rápida de excitones. Las redes de interpenetración de polímero conjugado con C_{60} presentan una transferencia de carga muy rápida (~ 40 fs) y por eso se elige a éste para la construcción de celdas orgánicas tanto teórica como en la práctica.

Un análisis detallado de la celda revela que el rendimiento está limitado por el bajo voltaje de circuito abierto que ésta presenta al ser iluminada. También se ha demostrado que el V_{oc} de las celdas solares está influenciado por la morfología de la capa activa y que puede ser influenciado por el potencial electroquímico del cátodo (poli(3,4-etilendioxitiofeno): poli(estirenosulfonato), PEDOT:PSS).

Debido al uso específico de orgánicos fotovoltaicos, se debe usar un modelo más refinado para el cálculo de la eficiencia. El Modelo de Scharber [18] es una versión especializada del modelo de Shockley-Queisser, hecho específicamente para tomar en cuenta a las celdas BHJ con derivados del fulereno. Asume un factor de llenado de 65 %, una eficiencia cuántica igual a 65 % y un parámetro de pérdida equivalente a 0.3 eV para predecir el potencial de circuito abierto con base solamente en la diferencia de energía de los orbitales moleculares HOMO y LUMO del donador y el derivado de fulereno, PCBM. El voltaje de circuito abierto de una celda solar de donador-PCBM puede estimarse mediante la ecuación

$$V_{oc} = (1/e) (|E^{\text{Donador}}| - |E^{\text{PCBM}}|) - 0.3\text{eV} \quad (1.9)$$

Donde e es la carga elemental y se ajusta el modelo con -4.3 eV como la energía del orbital molecular más bajo ocupado (LUMO) de PCBM. Además se asume que existe una diferencia de 0.3 eV entre el LUMO del donador y el LUMO del aceptor.

En la Fig. 1.3.3 se muestran los posibles caminos que puede tomar el excitón. De éstos, el que lleva a la separación de carga es el que resulta vital para la transferencia del electrón y por lo tanto, para la viabilidad de la celda. [19]

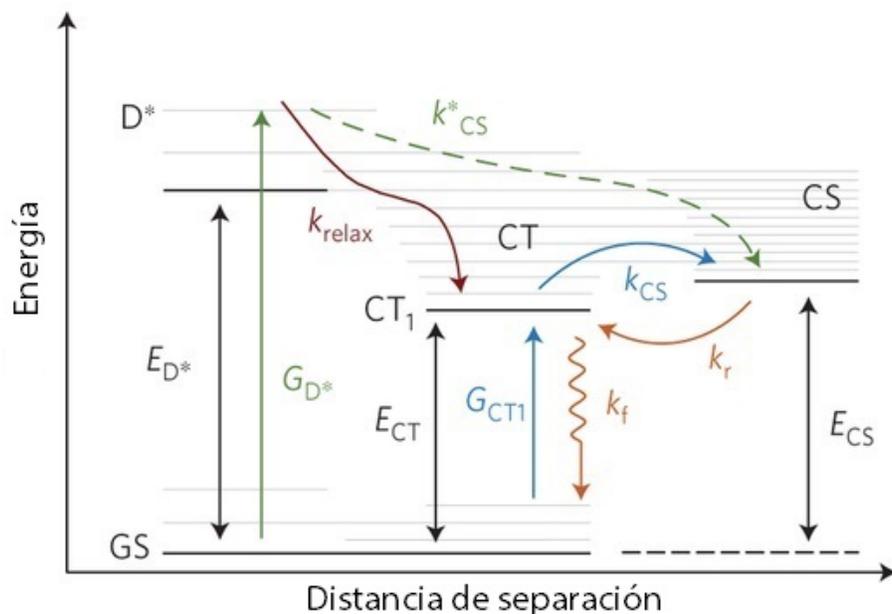


Fig. 1.3.3: Interfaz y transferencia de carga, GS denota el estado basal del electrón. D_* es el nivel excitado al que el electrón promovido llega mediante la energía de un fotón (G_{D^*}). Si se deja el sistema sin más perturbaciones, el electrón liberará esa energía (produciendo un fotón) y volvería a su estado base (E_{D^*}). Por otro lado, si el excitón tiene suficiente energía y movilidad puede llegar a propagarse en la vecindad y el resultado sería similar, se produce una relajación (k_{relax}) y el electrón baja a un estado de menor energía (E_{CT} , no necesariamente el basal). Este proceso es referido como Transferencia de carga (CT). Además de la CT, existe otro proceso que es indispensable para el funcionamiento de la celda: La Separación de carga (CS), que sólo tiene lugar cuando la energía de G_{D^*} es suficientemente grande como para que la relajación k_{CS}^* esté permitida. Asimismo, el sistema que recibe el excitón debe estar próximo, de otra forma, entra en competencia con la relajación (k_f).

La Fig. 1.3.4 indica la diferencia en los niveles de energía de algunos de los donadores conocidos y aquellos correspondientes al donador ideal, lo cual implica que para eficiencias de conversión de energía superiores a 10 %, el polímero donante debe tener un gap de bandas superior a $|1.74|$ eV y un nivel LUMO mayor a -3.92 eV (Fig. 1.3.5).

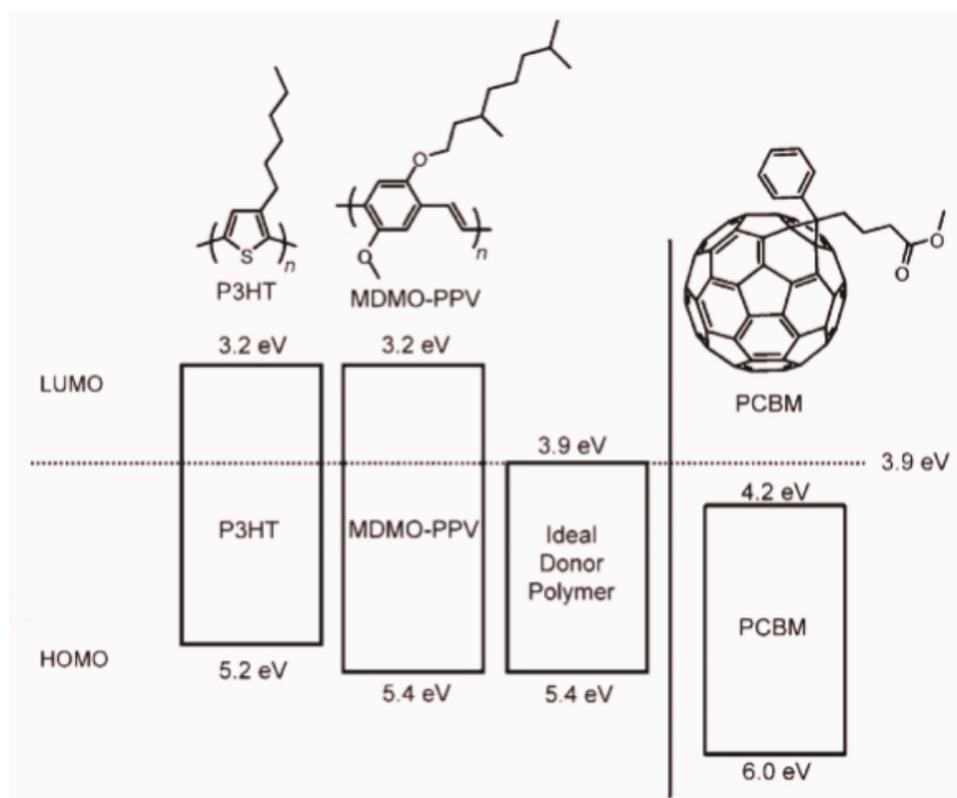


Fig. 1.3.4: Gráfico comparativo de la diferencia entre niveles de energía HOMO-LUMO de distintos donadores [20].

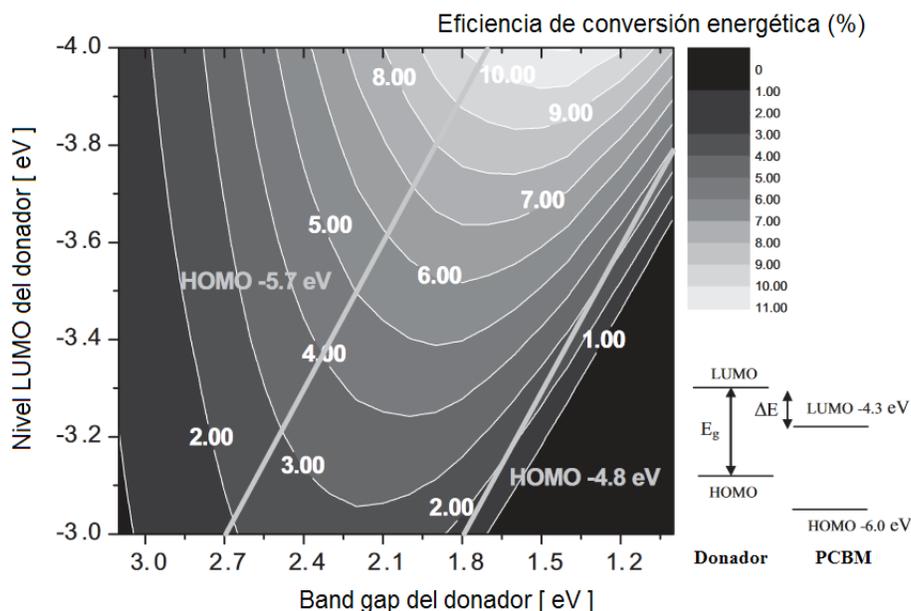


Fig. 1.3.5: Gráfico de contorno que muestra la eficiencia de conversión de energía calculada (líneas de contorno y colores) frente al intervalo de bandas y el nivel de LUMO del donador según el modelo de Scharber [18]. Las líneas rectas a partir de 2.7 eV y 1.8 eV indican niveles de HOMO de -5.7 eV y -4.8 eV, respectivamente. También se muestra un diagrama de energía esquemático de un sistema PCBM-donador con la energía de banda de separación (E_g) y la diferencia de energía (ΔE).

Para lograr una celda solar práctica, además es preciso añadir contactos eléctricos (que permitan extraer la energía generada), una capa que proteja la celda pero deje pasar la luz, una capa antirreflejante para garantizar la correcta absorción de los fotones, y otros elementos que aumenten la eficiencia del misma.

La literatura recomienda los siguientes caminos con los cuales se podría mejorar la V_{oc} :

- La disminución del trastorno conformacional que se origina en la interfase, mediante la ingeniería de los materiales donante y aceptor para exhibir orientaciones preferidas es otra manera prometedora de mejorar el V_{oc} [21].
- El diseño de moléculas donantes con un mayor grado de función de onda

deslocalizada reduce la energía de unión de los estados CT, lo que mejora directamente V_{OC} . Además, mejorar la constante dieléctrica de la capa activa es también una manera eficaz de aumentar el V_{OC} . Un ligero aumento en la constante dieléctrica (~ 5) disminuye o elimina significativamente la energía de unión del estado CT (de transferencia de carga) haciendo que los estados CT sean más deslocalizados [22].

- Aumentar el tiempo de vida de los estados CT es otra manera de mejorar el V_{OC} . Se ha especulado que la naturaleza dinámica de la interfaz donador-aceptor desempeñará un papel importante al permitir que los estados CT obtengan configuraciones favorables para la recombinación rápida no radiativa [23].

1.4. *THE HARVARD CLEAN ENERGY PROJECT* Y EL ESPACIO QUÍMICO

Con el modelo de Scharber y el poder computacional disponible actualmente, surgió la idea [24] de buscar al donador ideal en el espacio químico, filtrando a distintos candidatos usando como criterio la eficiencia calculada por el modelo de Scharber. De los ~ 2.5 millones de moléculas muestreadas, alrededor de 2000 tienen el *gap* y energía del HOMO y LUMO correcta para alcanzar más de 10 % de eficiencia.

Actualmente se están sintetizando cerca de 40 de esos 2000 compuestos mediante el apoyo de SENER y CONACYT en el proyecto “Predicción, síntesis, elaboración y calibración de celdas fotovoltaicas y baterías de flujo” y se podrá comprobar si la eficiencia predicha por el modelo es acertada. Por otro lado, resulta importante verificar que los resultados de eficiencia se mantengan al variar el nivel de la teoría empleada para determinar dicha eficiencia. Si bien, idealmente se querría estudiar cada uno de los 2000 oligómeros cuya eficiencia teórica supera 10 %, por las limitaciones de tiempo del programa de maestría se seleccionaron 12 moléculas dentro de este grupo de ~ 40 moléculas, llamadas también oligómeros que consisten típicamente en 4 o 5 heterociclos pudiendo estar enlazados o fusionados

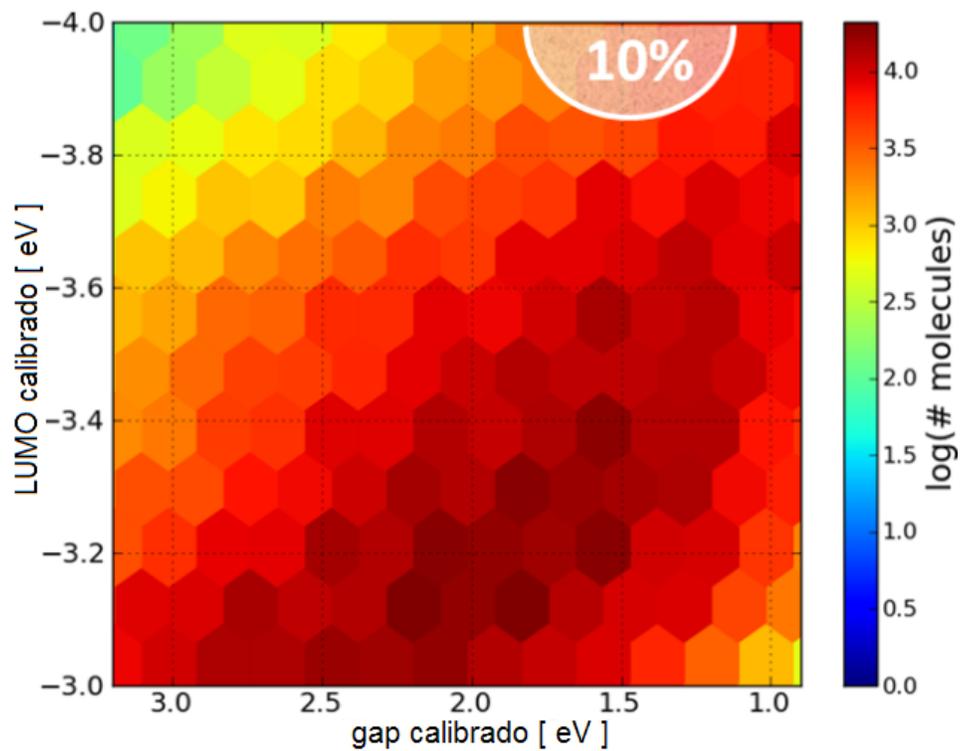


Fig. 1.4.1: Gráfico del HCEP [25] mostrando la cantidad de moléculas que presentan los niveles HOMO-LUMO precisados por el modelo de Scharber.

(Fig. 1.4.2) de forma que este trabajo fuera manejable.

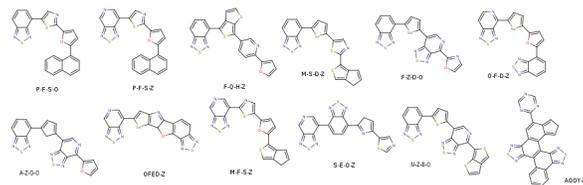


Fig. 1.4.2: Oligómeros seleccionados como objeto de estudio.

1.5. TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

La teoría de funcionales de la densidad (DFT) es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica que cobró una enorme importancia a partir de la década de 1990 y que en la actualidad es la herramienta dominante para llevar a cabo estudios de estructura electrónica.

Se sustenta en dos teoremas desarrollados por Hohenberg y Kohn en 1964 y en el modelo de Kohn y Sham desarrollado en 1965, los cuales ponen de relieve la importancia de la densidad electrónica, aunado al hecho de que ésta es una cantidad observable.

El primer teorema de Hohenberg y Kohn establece que es posible determinar todas las propiedades de un sistema a partir de la densidad electrónica. Este teorema implica que, en principio, es posible expresar a la energía total de un sistema en términos sólo de la densidad electrónica, esto es, el funcional al que apelamos en el párrafo anterior. El segundo teorema establece que la densidad electrónica y la energía total asociadas con el estado basal del sistema (el estado de mínima energía), son iguales a las que se obtendrían de la ecuación de Schrödinger correspondiente al sistema en estudio.

En particular, Hohenberg y Kohn mostraron que la energía es un funcional de

la densidad a través de la relación:

$$E(\rho) = T_s[\rho] + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + E_H(\rho) + E_{XC}[\rho] \quad (1.10)$$

donde T_s indica la energía cinética correspondiente a los electrones en un modelo de electrones independientes, en términos de los orbitales,

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.11)$$

v_{ext} refiere al potencial externo que actúa sobre los electrones del sistema (comúnmente ese potencial es el resultado de la interacción núcleo-electrón y es multiplicativo), E_H representa la energía coulombica del sistema y es exacta para el modelo de nubes de carga estáticas pero aproximado para la interacción coulombica verdadera;

$$E_H = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.12)$$

y finalmente E_{XC} , la energía de intercambio-correlación. Este término hace referencia al intercambio de Hartree-Fock pero va más allá debido al modelo de partida del gas homogéneo de electrones ya que incluye también el producto de la antisimetría de la función de onda y la correlación producida por la interacción coulombica dinámica y la corrección a la energía cinética.

Este gas de electrones [26] es el modelo de partida para definir la densidad electrónica, se suponen electrones libres en el sistema y que éstos sólo están sujetos al potencial impuesto por los núcleos.

El problema de la teoría de funcionales de la densidad es que, a la fecha, no se sabe a ciencia cierta cómo expresar la energía total del sistema en términos solamente de la densidad electrónica. La energía electrónica total para una molécula está compuesta por la energía cinética de los electrones, la energía de atracción eléctrica entre los electrones y los núcleos, y la energía de interacción entre los electrones. De acuerdo con los teoremas de DFT, esta última comprende tres par-

tes, la repulsión coulombica clásica entre los electrones, la energía de intercambio y la energía de correlación. Esto implica que se deben hacer aproximaciones para obtener resultados.

Actualmente hay mucha actividad en el desarrollo de nuevas formulaciones de la energía de intercambio-correlación en función de la densidad electrónica que tienen por objetivo alcanzar una precisión del orden de una $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, como máximo, en la predicción de las energías de interacción entre diversos sistemas químicos, en relación con los valores experimentales.

A estas formulaciones se les asignó una jerarquía con base en la sofisticación del nivel de teoría que se emplea y este ordenamiento se le conoce gremialmente como “La escalera de Jacob” (Fig. 1.5.1) y permite, de forma nemotécnica, saber de antemano, la precisión y costo de determinada aproximación dentro de DFT.

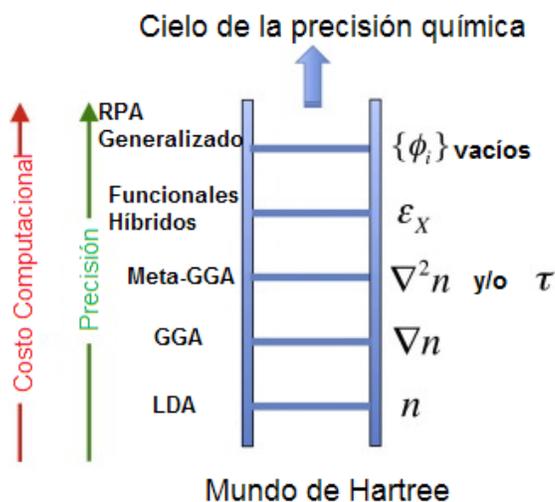


Fig. 1.5.1: Escalera de Jacob, cada peldaño representa una aproximación más sofisticada y posiblemente más precisa que la anterior pero asimismo un incremento en costo y tiempo.

Las aproximaciones existentes son: Aproximación Local de la Densidad (LDA) que es por un lado la más fundamentada en los teoremas de Kohn y Sham pero también es relativamente poco precisa, y de la cual además se conoce la solución analítica. La aproximación local de densidad de espín (LSDA) es el siguiente paso

al incluir el espín electrónico, mientras que LDA no la presenta. En resumen, dado que tanto LDA y LSDA asumen que la densidad es la misma en cualquier punto, ambos presentan la tendencia de subestimar la energía de intercambio y sobreestimar la energía de correlación. El siguiente paso es emplear funciones vectoriales de la densidad ($\nabla\rho$) cuyo objetivo es analizar la densidad de forma completa sin perder de vista las particularidades locales. Dentro de este grupo están los funcionales de Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA y meta-GGA).

Una formulación con remarcable éxito es el desarrollo de funcionales híbridos (esto es, combinan en distintas proporciones el intercambio exacto de Hartree-Fock y el intercambio de LDA), entre estos probablemente el funcional más empleado por la comunidad científica es B₃LYP.

Este funcional, desarrollado por Lee, Yang y Parr [27] está construido a partir del intercambio de otro funcional (B88, hecho por Becke [28]) y la correlación de VMN (Vosko, Wilk y Nusair [29]).

Debido a la naturaleza del sistema de estudio de este trabajo, en que las interacciones intermoleculares y de largo alcance juegan un papel notorio, el nivel de teoría deseado implica correcciones de energía a distancias grandes, de dispersión y parámetros que “cortan” secciones donde el intercambio es totalmente HF y la otra intercambio LDA. Por esta razón se eligió usar el funcional ω B97X-D [30].

1.5.1. TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD DEPENDIENTE DEL TIEMPO

Después del surgimiento de la Teoría del Funcional de la Densidad, empezaron a aparecer algunos trabajos donde se aplicaba la idea de una ampliación de DFT para el caso en que se tiene una dependencia temporal de los funcionales. Algunas eran simplemente aplicaciones y en otros casos, generalizaciones de DFT bajo condiciones limitadas.

En 1984, diecinueve años después de la formulación de Hohenberg y Kohn, Runge y Gross [31] publican la generalización del teorema de DFT para el caso dependiente del tiempo, bajo condiciones suficientemente generales. Lo que sienta las bases para el desarrollo y la aplicación de TDDFT. En el teorema de Runge y

Gross se establece que hay una relación uno a uno entre la densidad dependiente del tiempo $\rho(\vec{r}, t)$ y el potencial externo $v_{ext}(\vec{r}, t)$ para un estado inicial, no necesariamente el estado basal.

Al igual que en el caso estático la ecuación fundamental de esta teoría es el hamiltoniano de una sola partícula, con variaciones en el tiempo, cuyo potencial depende de la densidad electrónica que es generada por los orbitales de ésta. El teorema de Runge y Gross considera un sistema de n partículas en donde el hamiltoniano puede dividirse en las distintas contribuciones de energía.

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}_{ext}(t) + \hat{W}, \quad (1.13)$$

\hat{T} es la energía cinética, \hat{V}_{ext} representa el potencial externo al cual está sujeto el sistema y \hat{W} que indica las interacciones electrónicas independientes del espín.

$$\hat{T} = \sum_s \int \psi_s(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \psi_s^\dagger(\vec{r}) d^3r \quad (1.14)$$

$$\hat{V}_{ext}(t) = \sum_s \int v(\vec{r}, t) \psi_s(\vec{r}) \psi_s^\dagger(\vec{r}) d^3r \quad (1.15)$$

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_s \sum_{s'} \int d^3r \int d^3r' \psi_s^\dagger(\vec{r}) \psi_{s'}^\dagger(\vec{r}') w(\vec{r}, \vec{r}') \psi_{s'}(\vec{r}') \psi_s(\vec{r}) \quad (1.16)$$

Pero sabemos que existe la equivalencia entre la función de onda y la densidad electrónica del sistema, tal que para una función dependiente del tiempo se determina una densidad dependiente del tiempo:

$$\rho(\vec{r}, t) = N \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_N} \int dr_N |\Psi(r_1, s_1, r_2, s_2 \cdots r_N, s_N, t)|^2 \quad (1.17)$$

Así que de forma análoga al teorema de Hohenberg y Kohn, el teorema de Runge y Gross establece que para cada función de onda dependiente del tiempo existe unívocamente una densidad electrónica dependiente del tiempo asociada.

1.5.2. TEORÍA GENERAL DE LA RESPUESTA LINEAL

Considérese un observable mecánico-cuántico. El valor esperado correspondiente a este observable en el estado basal del sistema es

$$\alpha_o = \langle \Psi_o | \hat{a} | \Psi_o \rangle.$$

Ahora considérese que al sistema se le aplica una perturbación dependiente del tiempo, descrita como

$$\hat{H}_1(t) = F(t)\hat{\beta}, \quad t \geq t_o,$$

($F(t)$ es un campo que se acopla al observable β y que se enciende a t_o .) Esta perturbación afecta a la función de onda del sistema, y por tanto, al valor esperado del observable original a , cuyo resultado es ahora dependiente del tiempo porque la función de onda lo es:

$$\alpha(t) = \langle \Psi(t) | \hat{a} | \Psi(t) \rangle, \quad t \geq t_o,$$

La diferencia entre el valor esperado de a que depende del tiempo, y el valor que tenía antes de la perturbación, se conoce como la respuesta de a a la perturbación: $\alpha(t) - \alpha_o$.

Ahora, la función de respuesta se puede desarrollar en series de potencias del campo que controla la perturbación, de la siguiente manera

$$\alpha(t) - \alpha_o = a_1(t; F(t)) + a_2(t; F^2(t)) + a_3(t; F^3(t)) + \dots$$

El primer término se denomina *respuesta lineal*.

De el operador de evolución en la representación de la imagen de interacción (*interaction picture*) de los operadores \hat{a} y $\hat{\beta}$, se obtiene que la respuesta lineal está dada por

$$a_1(t) = -i \int_{t_o}^t dt' F(t') \langle \Psi_o | [\hat{a}(t), \hat{\beta}(t')] | \Psi_o \rangle.$$

Como el Hamiltoniano del estado inicial es independiente del tiempo, se puede

reemplazar el conmutador $[\hat{a}(t), \hat{\beta}(t')]$ por $[\hat{a}(t-t'), \hat{\beta}]$. Además se define la función de respuesta retardada como

$$\chi_{\alpha\beta}(t-t') = i\theta(t-t')\langle\Psi_0|[\hat{a}(t-t'), \hat{\beta}]|\Psi_0\rangle.$$

(Solo con la necesidad de garantizar que la respuesta es causal, es decir, ocurre después de la perturbación.) Así obtenemos la versión final de la función de respuesta lineal como:

$$a_1(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{\alpha\beta}(t-t')F(t'),$$

(Se debe notar que la función de respuesta retardada, $\chi_{\alpha\beta}(t-t')$, depende solo de propiedades del sistema en ausencia de la perturbación, así como que no depende del valor de t_0 en el que se enciende la perturbación.)

1.5.3. RESPUESTA LINEAL DE LA DENSIDAD

Con esta definición general de la función de respuesta lineal, podemos enfocarnos en la forma que toma en el contexto de TDDFT, es decir, la función de respuesta densidad–densidad lineal. En este caso, la perturbación externa es un potencial escalar $v_1(r, t)$ que se enciende al tiempo t_0 , y se acopla con el operador densidad,

$$\hat{H}_1(t) = \int d^3r' v_1(r', t) \hat{n}(r').$$

La respuesta lineal de la densidad está dada por

$$n_1(r, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d^3r' \chi_{nn}(r, r', t-t') v_1(r', t'),$$

y la función de respuesta densidad–densidad está dada por

$$\chi_{nn}(r, r', t-t') = -i\theta(t-t')\langle\Psi_0|[\hat{n}(r, t-t'), \hat{n}(r')]| \Psi_0\rangle.$$

(Nótese que la dependencia del Hamiltoniano de perturbación en la posición, implica una integral que no estaba presente en la expresión general original. Lo que

justifica su presencia es un argumento de aditividad que acumula las perturbaciones que ocurren en cada r' en el punto r en el que las estamos considerando.)

1.5.4. LA TRANSFORMADA DE FOURIER DE LA RESPUESTA LINEAL Y LA REPRESENTACIÓN DE LEHMANN

Quedan tres cosas por hacer. La primera es hacer la transformada de Fourier de la respuesta lineal para pasar la dependencia en t a una dependencia en ω . La segunda es evaluar el conmutador de los operadores de densidad que aparecen en la función de respuesta densidad–densidad; esto se hace incluyendo una resolución de la identidad con las soluciones de la ecuación de Schrödinger —aquí aparecen las energías de los estados excitados Ω_n . Y la tercera es el empleo de la representación integral de la función escalón o Heaviside:

$$\Theta(\tau) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{e^{-i\omega'\tau}}{\omega' + i\eta}.$$

El resultado final es la representación de Lehmann para la función de respuesta densidad–densidad

$$\chi_{nn}(r, r', \omega) = \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\langle \Psi_0 | \hat{n}(r) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{n}(r') | \Psi_0 \rangle}{\omega - \Omega_n + i\eta} - \frac{\langle \Psi_0 | \hat{n}(r') | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{n}(r) | \Psi_0 \rangle}{\omega + \Omega_n + i\eta} \right\}$$

1.5.5. RESPUESTA LINEAL DENTRO DE LAS ECUACIONES DE KOHN-SHAM

Cuando el formalismo anterior se adapta dentro del esquema de Kohn-Sham que se usa en funcionales de la densidad, las ecuaciones correspondientes toman la siguiente forma. Primero, la respuesta lineal de la densidad está dada por

$$n_1(r, \omega) = \int d^3r' \chi_s(r, r', \omega) \left[v_1(r', \omega) + \int d^3x \left\{ \frac{1}{|r' - x|} + f_{xc}(r', x, \omega) \right\} n_1(x, \omega) \right],$$

segundo, la función de respuesta densidad–densidad (la de la ecuación de Lehmann de la sección anterior, adaptada para Kohn-Sham) es

$$\chi_s(r, r', \omega) = \sum_{n=1}^{\infty} (f_k - f_j) \frac{\varphi_j^o(r) \varphi_k^{o*}(r) \varphi_j^{o*}(r') \varphi_k^o(r')}{\omega - \omega_{jk} + i\eta}$$

1.5.6. ECUACIÓN DE CASIDA

Finalmente, la ecuación de Casida y el cálculo de las energías de excitación en funcionales de la densidad proviene de este último paso. Tómese la ecuación de la respuesta lineal de la densidad para el esquema de Kohn y Sham sin un potencial de perturbación externo

$$n_{1\sigma}(r, \Omega) = \sum_{\sigma' \sigma''} \int d^3 r' \chi_{s, \sigma \sigma'}(r, r', \Omega) \int d^3 r'' f_{Hxc, \sigma' \sigma''}(r', r'', \Omega) n_{1\sigma''}(r'', \Omega),$$

que es una ecuación integral autoconsistente para la densidad en espacio Ω (es decir, transformada de Fourier) que se conoce porque ya se resolvieron las ecuaciones de Kohn y Sham. También se conoce el término $f_{Hxc, \sigma' \sigma''}(r', r'', \Omega)$ que proviene del funcional de la densidad que se haya empleado; y se conoce la forma de la función de respuesta densidad–densidad, con las excitaciones de las soluciones de Kohn y Sham. Búsquense los valores de Ω que satisfagan esta ecuación autoconsistente. Eso hace la ecuación de Casida.

Para un sistema finito la polarizabilidad está dada por:

$$a_{ij}(\omega) = \sum_I \frac{f_{I,ij}}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (1.18)$$

donde I referencía el índice de los distintos estados excitados, ω_I y $f_{I,ij}$ son la energía de excitación y la fuerza del oscilador correspondiente. Después del tratamiento matemático se deduce que el cuadrado de todas las energías de excitación son

eigenvalores de la ecuación matricial

$$\Omega F_I = \omega^2 F_I \quad (1.19)$$

Mientras que las fuerzas del oscilador pueden ser deducidas de los eigenvalores F_I de la misma ecuación. Esta matriz Ω se define en el espacio de excitación hueco-electrón, propiamente combinaciones entre una función de onda ocupada y otra desocupada para un solo espín [32].

En detalles ligeramente más técnicos, un cálculo de TDDFT calcula polos en la respuesta de la densidad del estado basal bajo un campo eléctrico que depende del tiempo. Estos polos son las frecuencias de Bohr (energías de excitación) de forma que a todo cambio en los niveles de energía electrónicos está asociada una frecuencia.

$$E - E' = \hbar\nu \quad (1.20)$$

Este resultado, junto con los polos de las frecuencias proveen tanto la energía en la cual se lleva a cabo una excitación como la frecuencia del oscilador asociada a esa excitación que indica la probabilidad de que tal transición ocurra.

Omnium rerum principia parva sunt.

Cicerón –*De Finibus Bonorum et Malorum*, Libro V

2

Objetivo

EL OBJETIVO PRINCIPAL de este estudio es avanzar en la calidad de los cálculos que predijeron la eficiencia de estas moléculas, en primera instancia, para comprobar si un mejor nivel de teoría predice esta misma tendencia. El aumento en la calidad de los cálculos se logra mediante la atención de tres aspectos: Primero, el empleo de nuevos funcionales de la densidad, presumiblemente más precisos. Segundo: el cálculo de la excitación mediante TDDFT y Tercero: el cálculo de la estructura electrónica de dímeros interactuando entre sí.

2.1. OBJETIVOS PARTICULARES

MEDIANTE ESTE PROYECTO se pretende encontrar, en particular, un modelo basado en la Teoría de Funcionales de la Densidad dependiente del Tiempo para predecir la viabilidad de un compuesto orgánico como donador en una celda fotovoltaica. Para ello se proponen los siguientes objetivos particulares:

- Verificar la invarianza de la predicción en distintos niveles de jerarquía de DFT.
- Mediante TDDFT, generar un modelo de predicción que permita tener una descripción explícita de la energía de excitación.
- Ampliar el modelo desarrollado a sistemas intermoleculares y a partir de los resultados generar más predicciones.

3

Metodología

3.1. CÁLCULOS COMPUTACIONALES

Además de las 12 moléculas provenientes de *HCEP* mencionadas en la Introducción, se escogieron seis moléculas de un conjunto previamente estudiado tanto teórica como experimentalmente para tomarse como marco de referencia [33](Fig. 3.1.1).

Se modelaron las moléculas mediante el programa Avogadro 1.1.1 [34] y se sometieron a un optimización de geometría en la suite QChem 4.4.1.1 [35] con una base cc-pVTZ y los funcionales B3LYP y ω B97X-D.

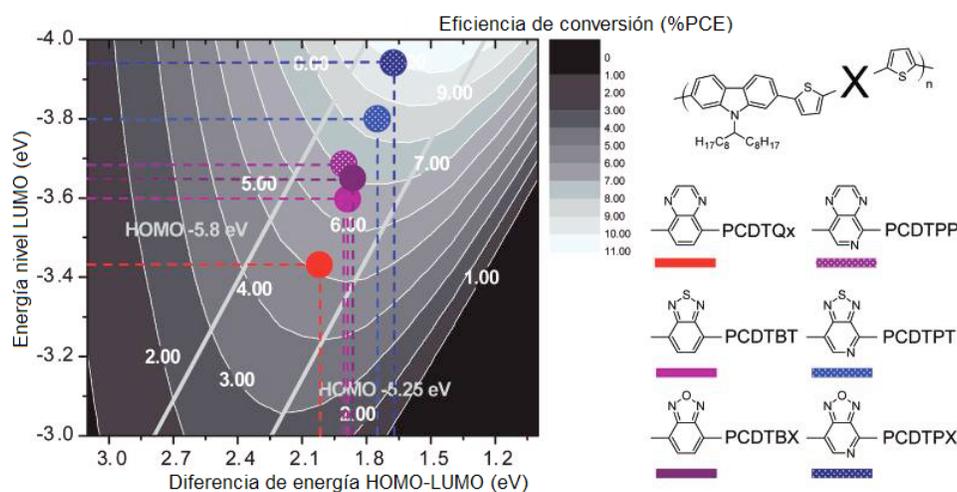


Fig. 3.1.1: Eficiencia experimental de los policarbazoles de Blouin-Leclerc.

3.1.1. DETERMINACIÓN DEL GAP ENTRE NIVELES HOMO Y LUMO

Se tomaron los valores de los orbitales HOMO y LUMO y se reportó la diferencia. Se convierten unidades (de Hartree (Ha) a electrón-voltios (eV)) y se expresan como una diferencia absoluta tanto para las moléculas de HCEP como para la serie de policarbazoles reportados en la literatura.

3.1.2. CONSTRUCCIÓN DE LOS ADUCTOS HCEP

Para generar los aductos de dos unidades se tomó como punto de partida la estructura optimizada de cada oligómero, se copiaron las coordenadas y se separó la estructura copiada 3Å sobre el eje perpendicular al plano de la molécula. De tal forma, se llega a una estructura en la que dos moléculas iguales se observan sobrepuestas una sobre otra vistas desde el eje perpendicular que se asigna como z. Dicha estructura resultante es sometida nuevamente a optimización de geometría.

3.1.3. PREDICCIÓN DEL ESPECTRO DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE

Para la obtención de estas predicciones se partió de la estructura optimizada de los oligómeros y los aductos. A cada uno se le realizó un cálculo para encontrar

10 excitaciones bajo el esquema de TDDFT. A estas excitaciones se le impuso la condición de sólo considerar estados singuletes excitados. Esto debido a que son éstos los estados a los que puede acceder por irradiación lumínica, mientras que los estados triplete son accesibles por vías caloríficas pero dado que el tema de estudio refiere únicamente a excitaciones por incidencia de luz, sólo se consideraron los estados singulete.

A las energías de excitación resultantes se les aplicó el tratamiento de datos descrito en la literatura consultada [36]. La predicción de estos espectros parte de la suposición de que todos los picos del espectro corresponden a las excitaciones y éstos toman forma de curvas gaussianas dadas por la ecuación:

$$\varepsilon_i(\bar{\nu}) = \varepsilon_i^{max} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_i}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (3.1)$$

donde el índice i indica la excitación estudiada, ν_i es la energía de excitación (en longitud de onda) correspondiente, ε_i^{max} es el valor que tiene ε_i en el máximo de absorción, cuando ν es igual ν_i . σ es la desviación estándar, de nuevo, en longitud de onda la cual está relacionada al ancho de la banda.

Así pues, la construcción del espectro resulta la suma de las gaussianas generadas por la ecuación anterior, además de algunos otros parámetros de ajuste según los cuales:

$$\varepsilon_i^{max} = \frac{\sqrt{\pi} \cdot e^2 \cdot N}{1000 \cdot \ln(10) \cdot c^2 \cdot m_e \sigma} f_i \quad (3.2)$$

Lo que da como resultado:

$$\varepsilon(\bar{\nu}) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i(\bar{\nu}) = \sum_{i=1}^n \frac{\sqrt{\pi} \cdot e^2 \cdot N}{1000 \cdot \ln(10) \cdot c^2 \cdot m_e \sigma} f_i \exp \left[- \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_i}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (3.3)$$

4

Resultados

4.1. OLIGÓMEROS

4.1.1. AJUSTE DE HOMO-LUMO

Al empezar con los cálculos del *training set* (Fig. 4.1.1) de Blouin y Leclerc [33], se observó que el *gap* obtenido de la teoría difería entre los funcionales elegidos ya que ω B97X-D incrementa al menos dos veces la diferencia de energía esperada para estas moléculas. Si bien leves diferencias son razonables debido a la forma en que cada funcional define el intercambio y la correlación, es bien sabido que la diferencia HOMO-LUMO no está bien predicha por los cálculos de DFT. Algunos de los funcionales, sin embargo, producen resultados más cercanos a los asumidos como experimentales.

En este caso, es resaltable cuán más cercano al dato experimental es el resultado

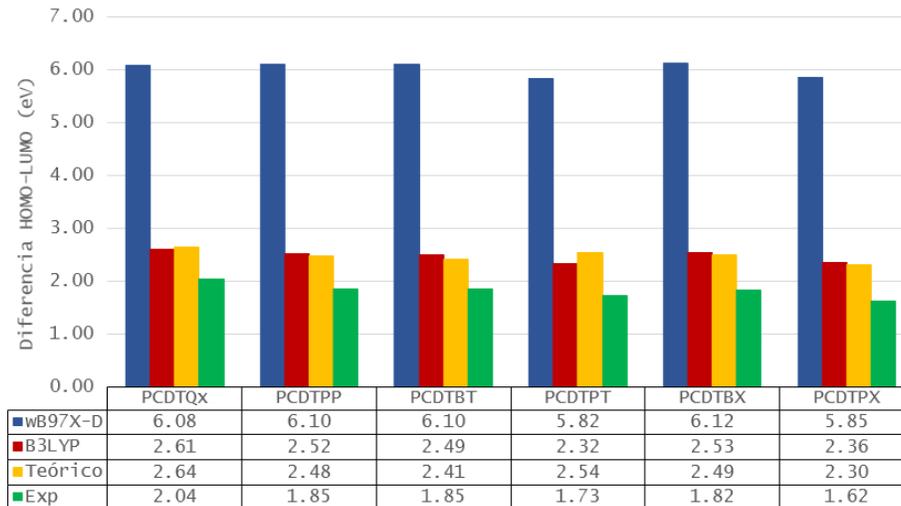


Fig. 4.1.1: Diferencia de energía HOMO-LUMO de la serie de poli-carbazoles de Blouin-Leclerc sin ajuste.

del funcional B₃LYP. Sin embargo, tales resultados son esperables y por la misma naturaleza de la teoría, en HCEP se parametrizaron los resultados mediante un corrimiento *ad hoc* para cada funcional. Por esta razón, se emplean datos previamente reportados y se parametrizan los resultados obtenidos para así contar con una medida aproximada pero conocida de la precisión de los cálculos.

En el reporte de Blouin y Leclerc se comparan directamente la diferencia HOMO-LUMO experimental contra teórica. Cabe señalar que estos datos experimentales proceden de experimentos de voltamperometría cíclica (Fig. 4.1.2).

A continuación, se mide la diferencia en la energía del *gap* y se toma el promedio de la misma (Tabla 4.1.1). Posteriormente, se ajusta (por corrimiento) la diferencia entre datos teóricos y experimentales (Fig. 4.1.3).

Finalmente, con el ajuste dado por la diferencia del promedio, los resultados se comparan, de forma que sean congruentes en magnitud, esto es, que se acerquen al resultado experimental que se asume como correcto. Así pues, el valor de corrección de ωB₉₇X-D es 4.19 y el de B₃LYP es 0.65. Dicho de otra forma, tales

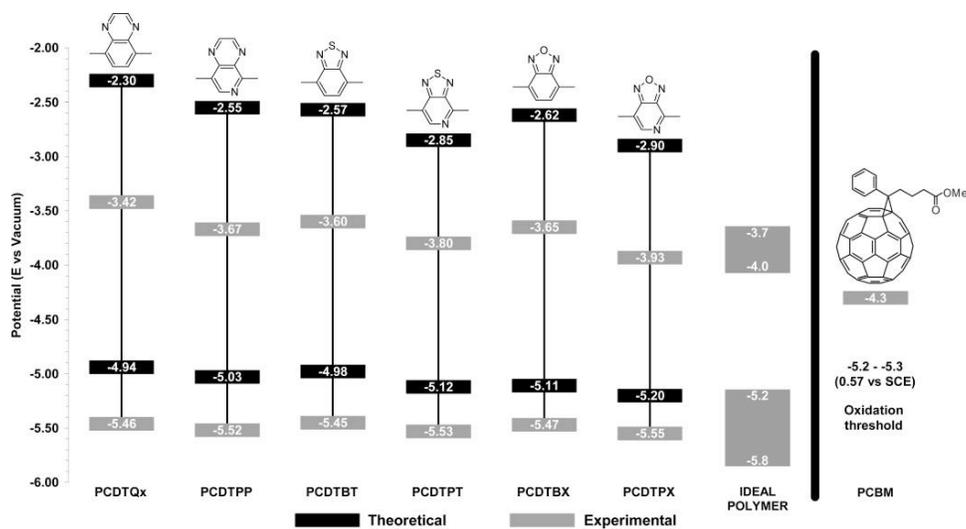


Fig. 4.1.2: Diferencia de energía HOMO y LUMO de la serie de carbazoles de Blouin-Leclerc.

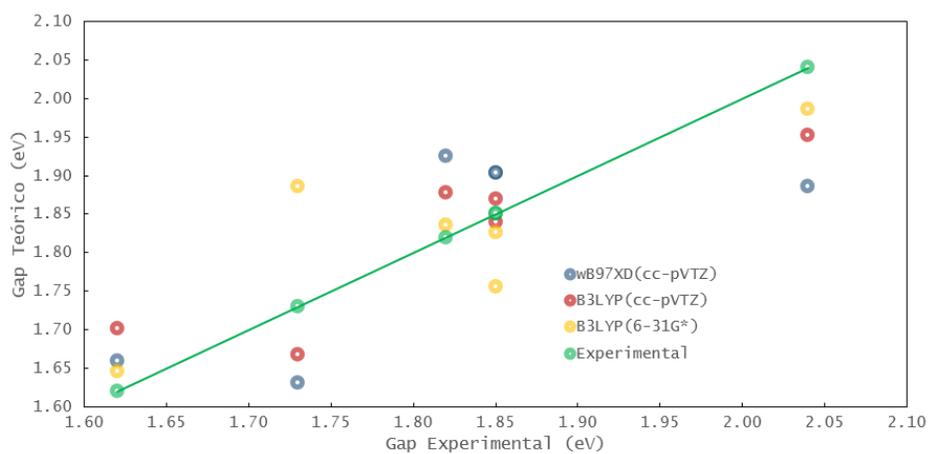


Fig. 4.1.3: Ajuste lineal para reducir el error por corrimiento.

Tabla 4.1.1: Diferencia individual y promedio de éstas contra datos experimentales.

	PCDTQx	PCDTPP	PCDTBT	PCDTPT	PCDTBX	PCDTPX	PROMEDIO
ω B97X-D(cc-pVTZ)	4.04	4.25	4.25	4.09	4.30	4.23	4.19
B3LYP(cc-pVTZ)	0.57	0.67	0.64	0.59	0.71	0.74	0.65
B3LYP(6-31G*)	0.60	0.63	0.56	0.81	0.67	0.68	0.65

cantidades resultan sobrando en la aproximación teórica (Fig. 4.1.4).

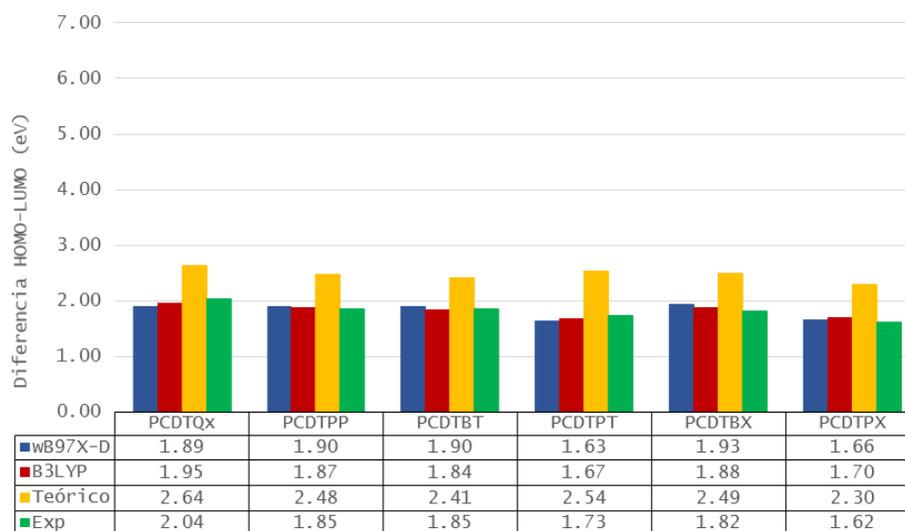


Fig. 4.1.4: Diferencias de energía HOMO-LUMO ajustada para la serie de polycarbazoles de Blouin-Leclerc.

Por último, se midió la correlación entre los datos ajustados, obtenidos teóricamente, y los datos experimentales. Si se pudiera usar un funcional ideal, (esto es, que incluyera el intercambio y la correlación exactos) los resultados deberían ser iguales y su correlación sería completa, esto es, $R^2 = 1$. Dado que no es así, la correlación indica solamente qué tanto se acercan los datos ajustados a aquellos experimentales (Fig. 4.1.5).

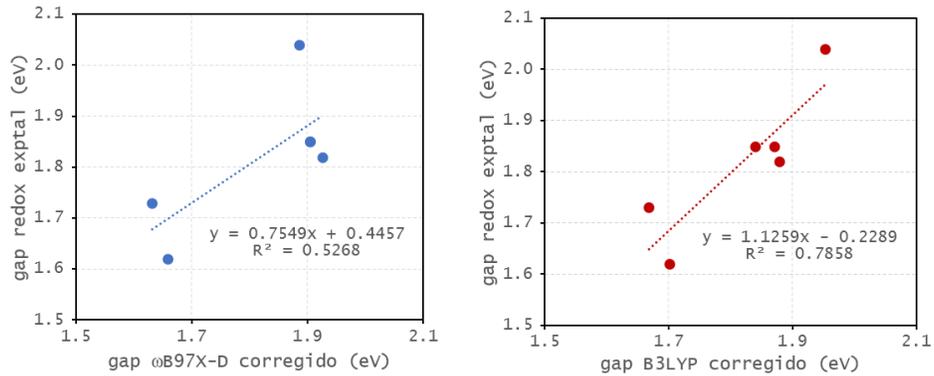


Fig. 4.1.5: Correlación para HOMO-LUMO teórico corregido.

4.1.2. APLICANDO AJUSTE A HCEP

Con base en el anterior tratamiento de datos, se calcularon los 12 oligómeros seleccionados de HCEP para obtener su diferencia HOMO-LUMO (Fig. 4.1.6) y se les aplicó el ajuste. Los resultados también se modifican visiblemente de la misma forma que con los datos del *training set* (Fig. 4.1.7).

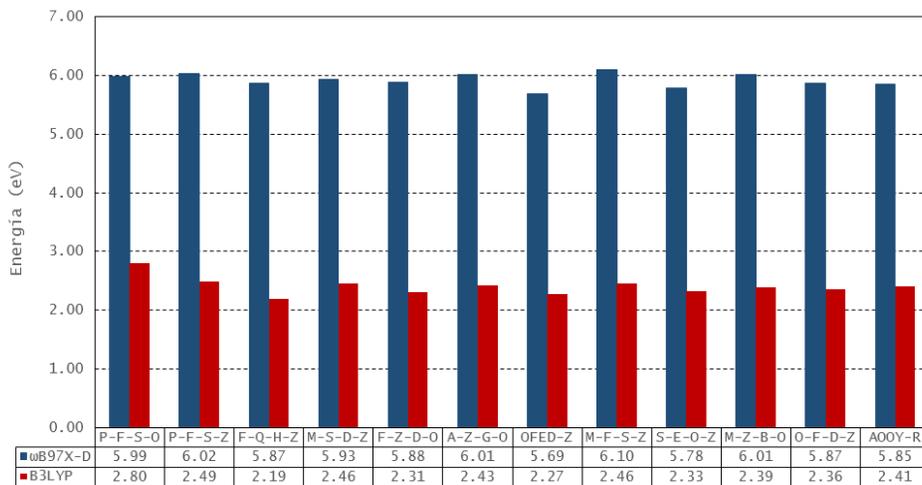


Fig. 4.1.6: Evaluación de la diferencia de energía HOMO-LUMO en B3LYP y ωB97X-D.

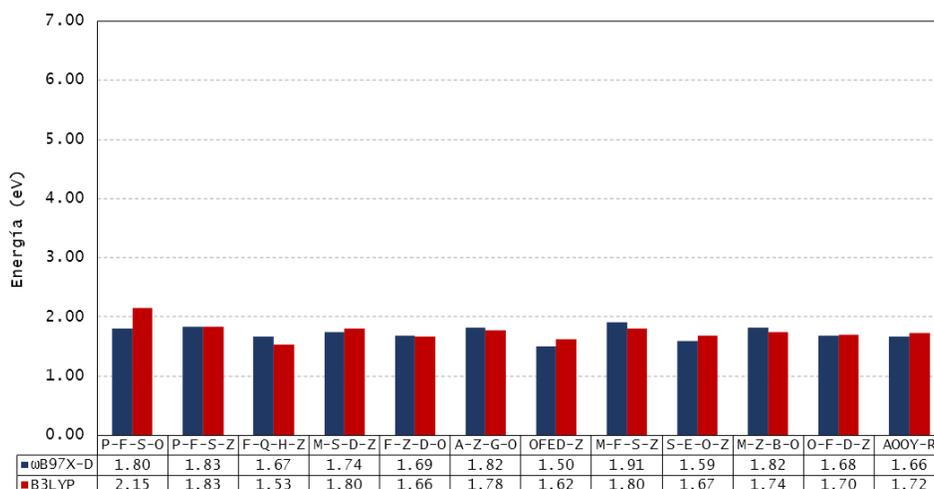


Fig. 4.1.7: Diferencias de energías HOMO-LUMO de la serie de OPVs con ajuste.

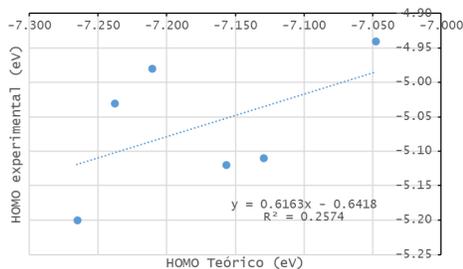
Como se mencionó anteriormente, basta con conocer la diferencia HOMO-LUMO y el LUMO del donador para poder predecir la eficiencia de una celda según el modelo de Scharber. Así pues, el LUMO también fue ajustado para coincidir con los valores experimentales y de esta forma poder agrupar a los oligómeros según su %PCE.

Entonces, según los valores ajustados para ω B97X-D y B3LYP que deben aplicarse a los valores teóricos del LUMO se tiene que para la serie de Blouin y Leclerc el valor de ajuste es, para ω B97X-D=-2.56 eV y para B3LYP=-0.92 eV (Tabla 4.1.2).

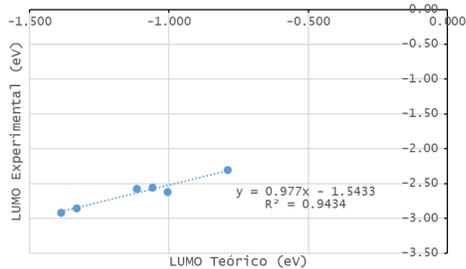
Debido a que el valor que se toma en el modelo de Scharber es el del LUMO y también debido a la mejor correlación (Fig. 4.1.8) que presenta con respecto al valor experimental el ajuste que se tomará será (-2.56) para ω B97X-D y (-0.92) para B3LYP).

Tabla 4.1.2: Ajuste de los datos para LUMO y HOMO en [eV].

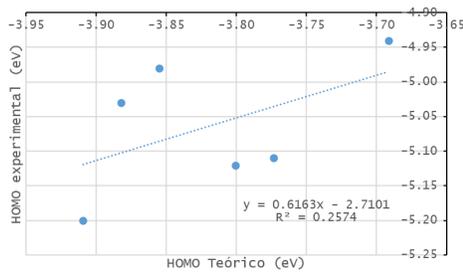
	PCDTQX	PCDTPP	PCDTBT	PCDTPT	PCDTBX	PCDTPX		
HOMO	-5.46	-5.52	-5.45	-5.53	-5.47	-5.55		
LUMO	-3.42	-3.67	-3.6	-3.8	-3.65	-3.93		
<i>gap</i>	-2.04	-1.85	-1.85	-1.73	-1.82	-1.62		
ω B97X-D							PROMEDIO	
HOMO	1.59	1.72	1.76	1.63	1.66	1.72	1.68	HOMO
LUMO	-2.63	-2.61	-2.48	-2.47	-2.64	-2.54	-2.56	LUMO
B ₃ LYP								
HOMO	-0.13	0.001	0.02	-0.09	-0.08	0.001	-0.05	HOMO
LUMO	-0.97	-0.92	-0.85	-0.86	-1.01	-0.91	-0.92	LUMO



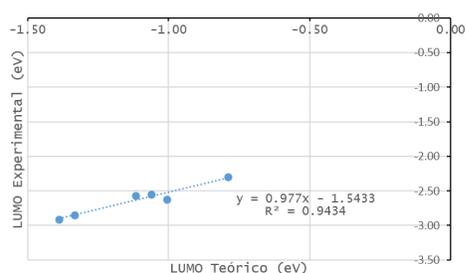
(a) HOMO ω B97X-D



(b) LUMO ω B97X-D



(c) HOMO B3LYP

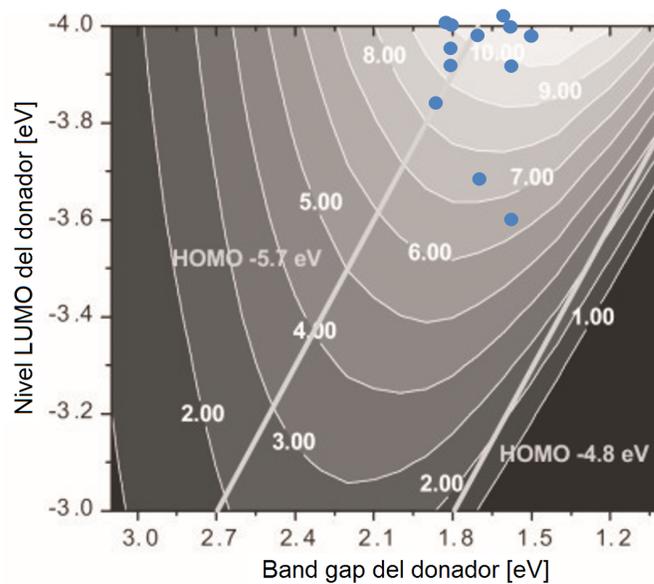


(d) LUMO B3LYP

Fig. 4.1.8: Correlación experimentales vs cálculos

	LUMO	gap
P-F-S-O	-3.95	1.80
P-F-S-Z	-4.09	1.83
F-Q-H-Z	-3.60	1.67
M-S-D-Z	-3.68	1.74
F-Z-D-O	-3.98	1.69
A-Z-G-O	-3.92	1.82
OFED-Z	-3.98	1.50
M-F-S-Z	-3.84	1.91
S-E-O-Z	-3.92	1.59
M-Z-B-O	-4.09	1.82
O-F-D-Z	-4.11	1.68
AOOY-R	-4.00	1.66

(a) *gap* y LUMO para ω B97X-D.

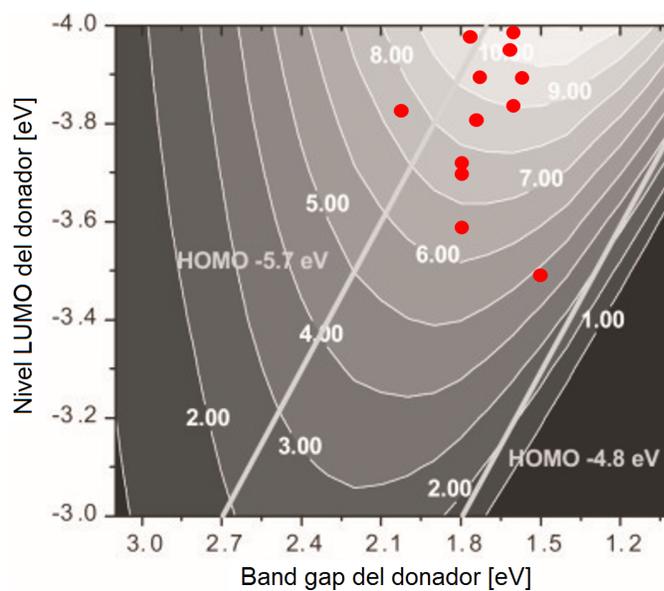


(b) PCE de OPVs según Scharber.

Fig. 4.1.10: Predicción de Scharber para ω B97X-D.

	LUMO	gap
P-F-S-O	-3.83	2.15
P-F-S-Z	-3.97	1.83
F-Q-H-Z	-3.48	1.53
M-S-D-Z	-3.56	1.80
F-Z-D-O	-3.86	1.66
A-Z-G-O	-3.80	1.78
OFED-Z	-3.86	1.62
M-F-S-Z	-3.72	1.80
S-E-O-Z	-3.80	1.67
M-Z-B-O	-3.97	1.74
O-F-D-Z	-3.99	1.70
AOOY-R	-3.88	1.72

(a) *gap* y LUMO para B3LYP.



(b) PCE de OPVs según Scharber.

Fig. 4.1.12: Predicción de Scharber para B3LYP.

4.2. CÁLCULO DE LOS ADUCTOS

Después de calcular con el método anteriormente expuesto los oligómeros, se procede a hacer lo mismo con los aductos de éstos. Cabe mencionar, estos aductos son estructuras bimoleculares. Tienen el objetivo de analizar las interacciones que puede presentar el donador, no en bulto como estaría en la celda pero tampoco en el vacío, sin interacción alguna. Así pues, se observará el efecto de las interacciones inter (e intra) moleculares (Fig. 4.2.1).

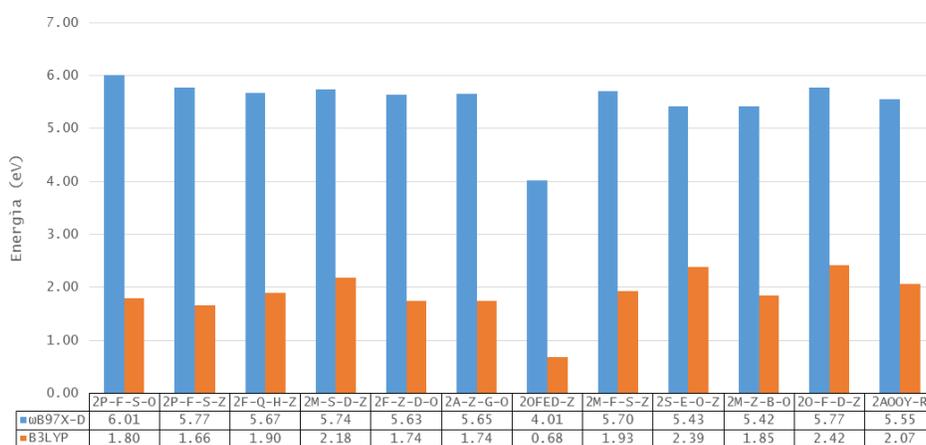


Fig. 4.2.1: Diferencia de energía HOMO-LUMO para aductos de OPVs.

Se observa que la energía es menor en todos los casos e independientemente del funcional, esto se esperaba ya que la energía de las interacciones intermoleculares es positiva y este efecto hace que la energía total del sistema (y por tanto, la diferencia absoluta HOMO-LUMO) sea menor.

Un caso interesante resulta ser el aducto de OFED-Z, ya que la diferencia de sus orbitales HOMO y LUMO es mucho menor (1.52 eV en ambos casos) al promedio. Para este caso especial, no puede aplicarse el ajuste obtenido anteriormente debido a que se obtendrían valores negativos. Por otro lado, la validez de aplicar tal ajuste realizado para una sola molécula a un sistema bimolecular es dudosa.

La energía total de este aducto calculada con ω B97X-D es de -8504.99 Ha

(-231431.83 eV) mientras que la energía del oligómero aislado es de -4253.14 Ha (-115733.54 eV). La diferencia del doble de la energía del oligómero aislado menos la del aducto equivale a 1.30 Ha (35.24 eV) mientras que según B₃LYP, la energía del aducto es -8505.58 Ha (-231447.82 eV) y la energía del oligómero es -4253.52 Ha (-115743.91 eV), lo que equivale a 1.47 Ha (40.0 eV) de interacción. Considerando que la interacción del puente de hidrógeno presente en el agua equivale a 4.3 kcal·mol⁻¹ (0.1865 eV), es evidente que estamos hablando de interacciones intermoleculares importantes.

Por contraejemplo, se toman las energías de los demás aductos y se comparan contra las de sus propios oligómeros (Tabla 4.2.1).

Tabla 4.2.1: Comparación de la diferencia de energía total del sistema.

	ω B97X-D			B ₃ LYP		
	olig (Ha)	aducto (Ha)	ΔE (eV)	olig (Ha)	aducto (Ha)	ΔE (eV)
P-F-S-O	-2054.59	-4109.25	1.90	-2054.56	-4109.30	4.90
P-F-S-Z	-1936.10	-3872.22	0.75	-1936.45	-3873.02	3.27
F-Q-H-Z	-2240.89	-4481.65	3.29	-2240.95	-4481.89	-0.27
M-S-D-Z	-4529.21	-9058.45	0.90	-4529.24	-9058.56	2.18
F-Z-D-O	-4276.41	-8552.86	1.17	-4276.52	-8553.99	25.85
A-Z-G-O	-1916.27	-3832.58	1.20	-1916.54	-3833.41	8.91
OFED-Z	-4253.14	-8504.99	35.24	-4253.52	-8505.58	40.00
M-F-S-Z	-2218.81	-4437.55	1.68	-2218.78	-4437.53	-0.82
S-E-O-Z	-2269.16	-4538.36	1.05	-2269.12	-4538.26	0.54
M-Z-B-O	-3070.33	-6140.77	3.26	-3070.45	-6140.73	-4.63
O-F-D-Z	-4276.37	-8552.87	3.41	-4276.77	-8553.59	1.38
AOOY-R	-2100.79	-4201.59	0.33	-2100.68	-4202.45	29.60

Debido a las variaciones que presenta B₃LYP y que, jerárquicamente, ω B97X-D (al contener las correcciones de largo alcance y ser un funcional más sofisticado) es mejor para la predicción de los aductos, se decidió que para el siguiente paso de cálculo sólo se calcularán los OPVs bajo la aproximación de ω B97X-D.

4.3. CÁLCULOS TDDFT

4.3.1. ENERGÍAS DE LA 1ª EXCITACIÓN DE TDDFT.

La idea de emplear la diferencia de energía de los niveles electrónico HOMO y LUMO parte del concepto de que al ser los orbitales más cercanos, ocupado y desocupado, son donde más probablemente ocurriría una transición electrónica, en este caso, una excitación radiativa. Otra manera de calcular esta energía es mediante TDDFT.

Si se compara la primera excitación obtenida por TDDFT y las energías previamente calculadas, se vuelve evidente que TDDFT aún sobreestima dicha energía (Fig. 4.3.1).

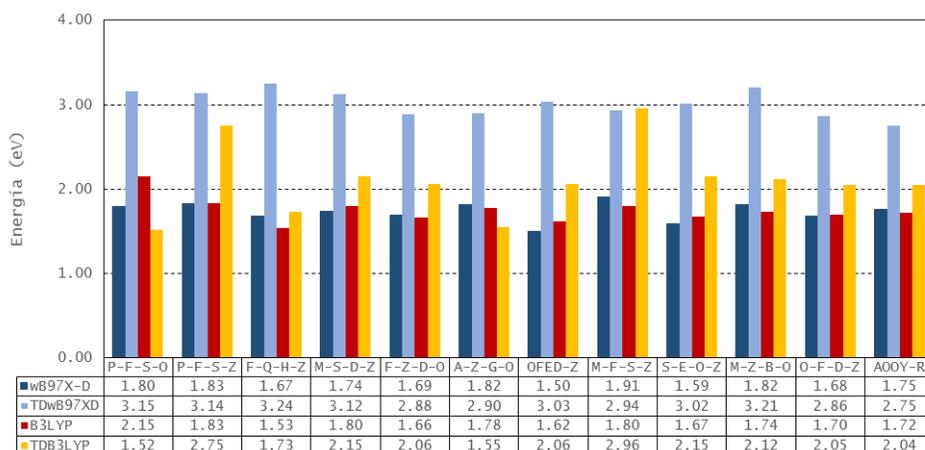


Fig. 4.3.1: Comparativo entre la energía HOMO-LUMO ajustada y la primera excitación obtenida con TDDFT.

Sin embargo, cada energía de excitación tiene asociada una fuerza de oscilador que, en resumidas cuentas, es una medida de la probabilidad de que esa excitación sea significativa. De tal forma, se calcularon las primeras 10 excitaciones tanto para ω B97X-D como para B3LYP para la serie de policarbazoles y de esta forma, generar un nuevo criterio de ajuste de resultados.

Para empezar, nuevamente remitidos al artículo de Blouin y Leclerc, se partió de

la otra forma para cuantificar la energía asociada con la excitación electrónica. Mediante irradiación de luz UV-visible y la medición de la absorbancia de la muestra se puede determinar en qué longitud de onda se presenta la excitación.

Existen dos criterios para determinar en qué región del espectro sucede la excitación. El primero toma en cuenta el punto de máxima absorbancia mientras que el segundo considera que la excitación ocurre antes de que se presente el punto máximo de absorbancia y establece que la longitud de onda correcta es aquella encontrada al 10 % de absorbancia del máximo (de menor a mayor energía). Así pues, bajo el primer criterio, las energías en las cuales ocurre la excitación se muestran a continuación (Fig. 4.3.2 y Tabla 4.3.1).

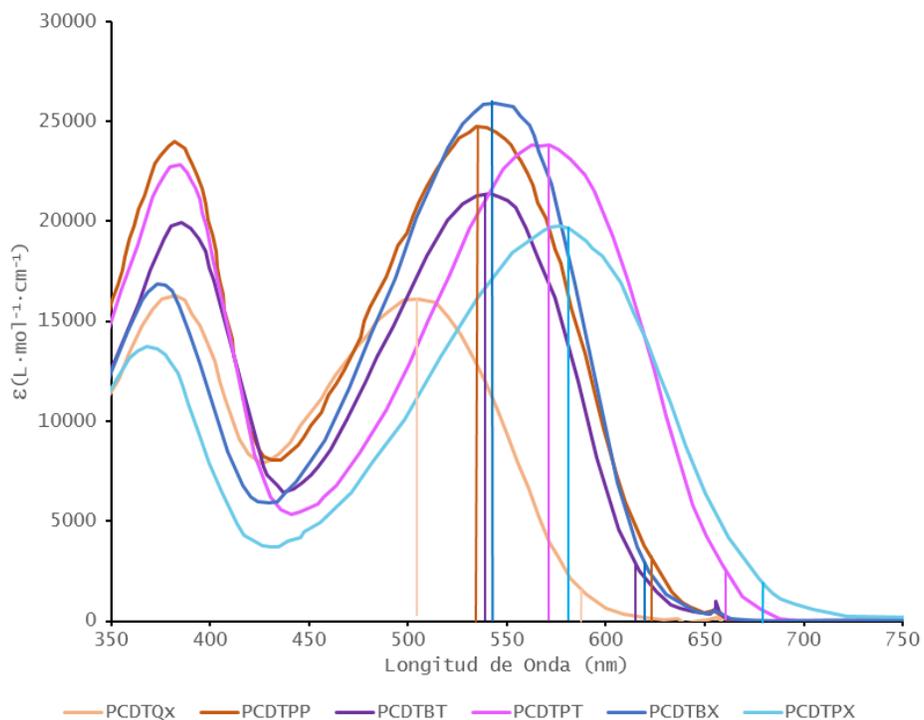


Fig. 4.3.2: Espectro de absorción UV-visible de la serie de polycarbazoles indicando la λ de máxima absorción.

Tabla 4.3.1: Diferencias en el criterio de selección de la energía de excitación experimental.

	PCDTQX	PCDTPP	PCDTBT	PCDTPT	PCDTBX	PCDTPX
λ_{max} (nm)	502	540	543	570	545	580
E_{max} (eV)	2.47	2.30	2.28	2.18	2.27	2.14
$\lambda_{10\%}$ (nm)	580	632	617	660	625	677
$E_{10\%}$ (eV)	2.14	1.96	2.01	1.88	1.98	1.83

Nuevamente, se compararán estos resultados (experimentales) contra los obtenidos mediante cálculos (Tablas 4.3.2 y 4.3.3).

Tabla 4.3.2: Primeras 10 excitaciones de serie Blouin-Leclerc con ω B97X-D

PCDTQX	E (eV)	3.2386	3.6935	4.1977	4.2529	4.3257	4.5031	4.7868	4.8934	4.9827	5.0399
	F oscil	0.9717	0.0168	0.7947	0.1002	0.0023	0.2793	0.0584	0.0169	0.0094	0.0062
	L onda	382.74	335.60	295.29	291.46	286.55	275.26	258.95	253.31	248.77	245.94
PCDTBT	E (eV)	1.7294	2.7195	3.0025	3.2064	3.2795	3.2994	3.4429	3.9529	4.0213	4.0484
	F oscil	0.0000	0.0000	0.8105	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.6042	0.0000
	L onda	716.74	455.79	412.83	386.58	377.96	375.68	360.02	313.57	308.24	306.18
PCDTBX	E (eV)	3.1362	4.1486	4.2173	4.4163	4.6688	4.7141	4.7755	4.9011	5.0238	5.0557
	F oscil	0.9975	0.6575	0.0789	0.3563	0.0755	0.0381	0.0676	0.0502	0.0151	0.0024
	L onda	395.23	298.78	293.92	280.67	265.49	262.94	259.56	252.91	246.73	245.17
PCDTPP	E (eV)	1.7349	1.9192	2.9715	3.1781	3.5114	3.6075	3.7054	3.9072	3.9358	4.0312
	F oscil	0.0527	0.0110	0.0087	0.9942	0.0131	0.0217	0.8826	0.0131	0.0027	0.0026
	L onda	714.47	645.86	417.14	390.02	353.00	343.60	334.52	317.24	314.94	307.48
PCDTPT	E (eV)	2.9762	3.9879	4.0867	4.1983	4.2818	4.5284	4.7057	4.7772	4.7855	4.8599
	F oscil	0.9218	0.0208	0.5552	0.0503	0.6611	0.0126	0.0163	0.0319	0.0433	0.0581
	L onda	416.48	310.82	303.31	295.25	289.49	273.72	263.41	259.47	259.02	255.05
PCDTPX	E (eV)	3.0217	4.0284	4.1498	4.1830	4.4069	4.5809	4.7176	4.8283	4.9078	5.0839
	F oscil	1.2512	0.0014	0.0711	0.3332	0.4718	0.0220	0.0428	0.0282	0.0443	0.0436
	L onda	410.21	307.70	298.70	296.33	281.27	270.59	262.75	256.72	252.56	243.81

Usando los distintos criterios, se resta la diferencia entre el resultado de la excitación de menor energía con una fuerza del oscilador lo más cercana posible a 1 contra el resultado experimental (que indica la primera excitación y que se relaciona con la diferencia HOMO-LUMO). Para el criterio de máximos, ω B97X-D tiene un factor de corrección que equivale a 0.82 mientras que el correspondiente

Tabla 4.3.3: Primeras 10 excitaciones de serie Blouin-Leclerc con B3LYP

PCDTQX	E (eV)	2.5174	2.9256	3.2049	3.3828	3.5396	3.7312	3.7864	3.7998	3.8647	3.8966
	F oscil	0.5664	0.0016	0.0146	0.0086	1.2612	0.0096	0.0247	0.0111	0.0128	0.0128
	L onda	492.38	423.68	386.76	366.42	350.19	332.21	327.36	326.21	320.73	318.11
PCDTBT	E (eV)	1.6239	2.3498	2.5493	2.7226	2.7855	2.8646	3.0796	3.1468	3.1799	3.2428
	F oscil	0.0000	0.4975	0.0000	0.0000	0.0012	0.0000	0.0128	0.0000	0.0000	0.0000
	L onda	763.52	527.64	486.34	455.40	445.10	432.82	402.60	394.00	389.90	382.34
PCDTBX	E (eV)	2.4341	2.7920	3.1297	3.5246	3.7015	3.7452	3.7652	3.8048	4.0884	4.1948
	F oscil	0.6049	0.0017	0.0315	1.2292	0.0152	0.0507	0.0195	0.0024	0.1478	0.0005
	L onda	509.24	443.96	396.05	351.68	334.87	330.96	329.21	325.78	303.18	295.49
PCDTPP	E (eV)	0.8139	1.3851	1.5749	2.2391	2.2420	2.3084	2.4088	2.4203	2.5231	2.5792
	F oscil	0.0010	0.0710	0.0022	0.0122	0.0002	0.0004	0.0002	0.5099	0.0038	0.0000
	L onda	1522.95	894.90	787.05	553.58	552.87	536.96	514.58	512.14	491.27	480.59
PCDTPT	E (eV)	2.2045	2.5177	2.9663	3.4769	3.4992	3.5193	3.5684	3.6094	3.7060	3.9283
	F oscil	0.5176	0.0010	0.0736	0.0515	0.9640	0.3353	0.0867	0.0544	0.0273	0.0024
	L onda	562.27	492.33	417.87	356.50	354.23	352.21	347.36	343.42	334.47	315.54
PCDTPX	E (eV)	2.3106	2.4983	3.0649	3.5694	3.5909	3.6345	3.6441	3.7176	3.7216	3.9087
	F oscil	0.7735	0.0031	0.1956	0.8957	0.0009	0.0693	0.0562	0.1659	0.0132	0.0031
	L onda	536.45	496.15	404.43	347.27	345.19	341.05	340.15	333.42	333.06	317.12

a B₃LYP equivale a 0.1.

Para el criterio de la absorbancia al 10 %, los factores son, respectivamente, 1.13 y 0.41.

Al recorrer todos los valores teóricos con respecto a estos factores y generar el espectro UV-visible (Figs. 4.3.3, 4.3.4, 4.3.5, 4.3.6) se puede elegir qué funcional es mejor para predecir los espectros de los 12 oligómeros y aductos OPVs.

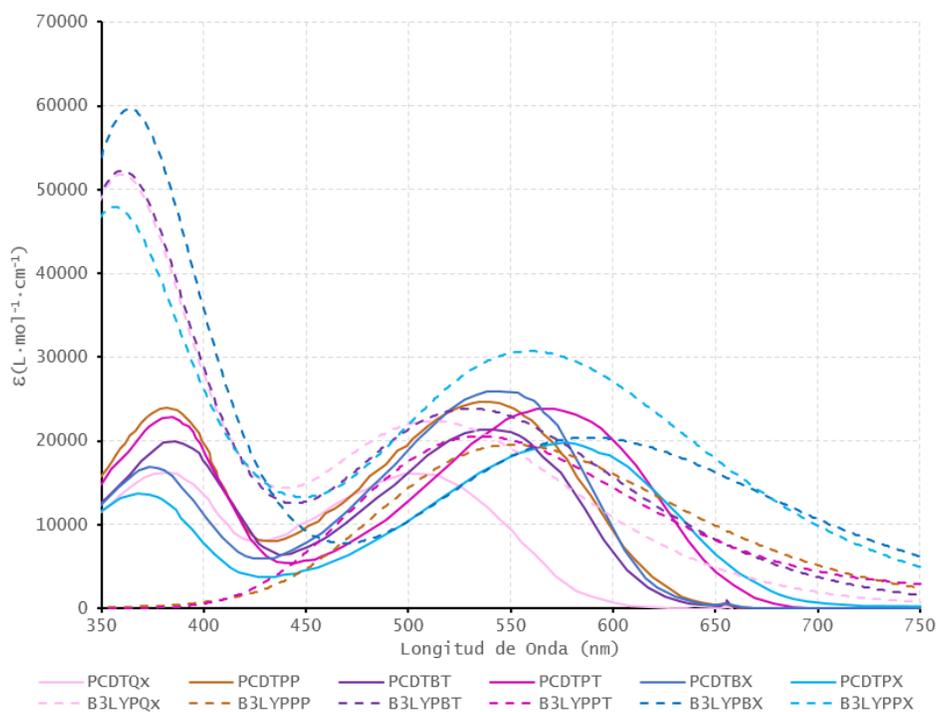


Fig. 4.3.3: Comparativo de espectro experimental y generado por B3LYP de la serie de Blouin-Leclerc con el criterio de los máximos de absorbanca.

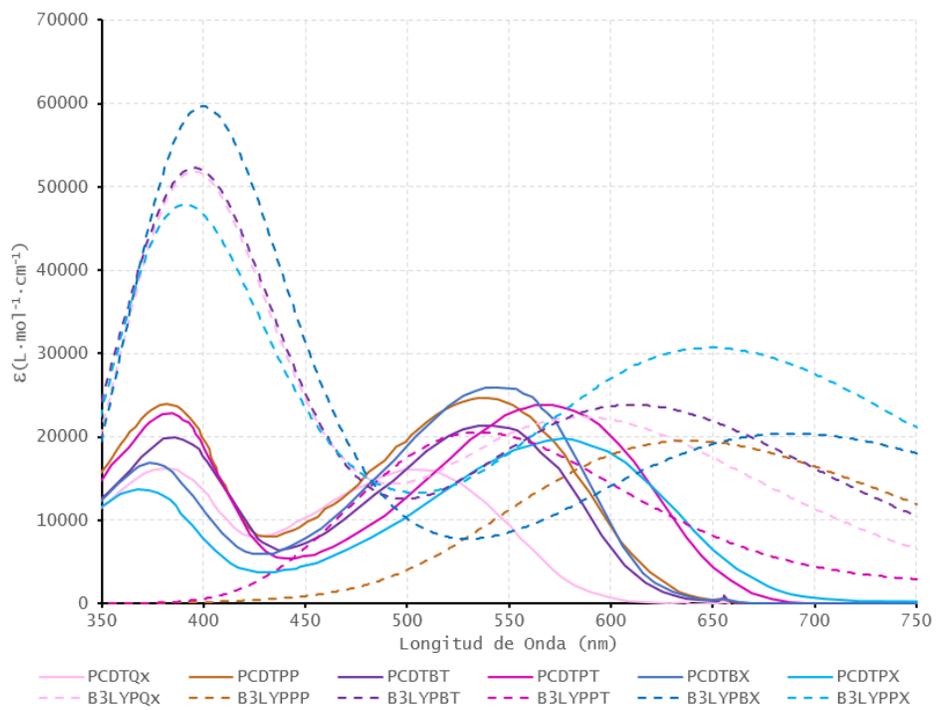


Fig. 4.3.4: Comparativo de espectro experimental y generado por B3LYP de la serie de Blouin-Leclerc con el criterio del 10% de absorbanca.

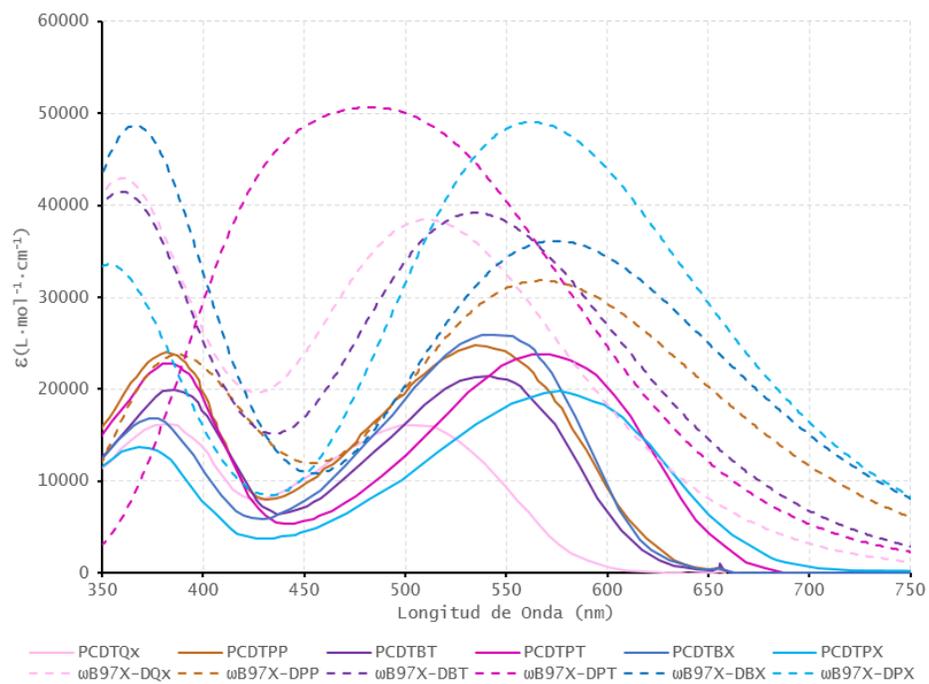


Fig. 4.3.5: Comparativo de espectro experimental y generado por ω B97X-D de la serie de Blouin-Leclerc con el criterio de los máximos de absorbancia.

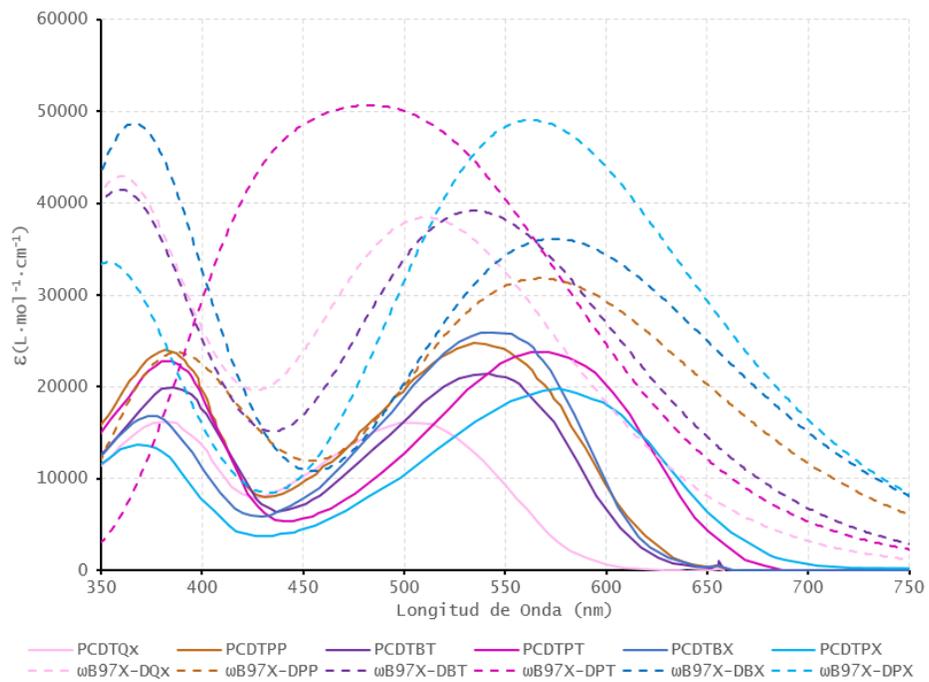


Fig. 4.3.6: Comparativo de espectro experimental y generado por $\omega\text{B97X-D}$ de la serie de Blouin-Leclerc con el criterio del 10% de absorbanca.

El criterio para definir cuál funcional genera mejores resultados (y con mejores quiero decir, por supuesto, más parecidos a los experimentales) implica medir dos parámetros: la diferencia entre máximos de las curvas gaussianas principales y la diferencia de altura de las mismas. Es importante hacer notar que la parte de interés en estos espectros (y para considerar viable un compuesto como potencial fotovoltaico) se encuentra entre los 700 y 400 nm que corresponde al espectro visible.

Finalmente, se puede observar que la correlación (Fig. 4.3.7) para el criterio de usar los máximos de absorbancia bajo el esquema de ω B97X-D es ligeramente menor que para B3LYP, sin embargo queda claro que la correlación es mejor con el criterio de máximos. Por otra parte, en el interés de la determinación de los espectros para la serie de 12 moléculas y recordando que ω B97X-D predice mejor las interacciones de los aductos, se utilizó tal funcional para el cálculo de dichas moléculas que están presentadas en la siguiente sección.

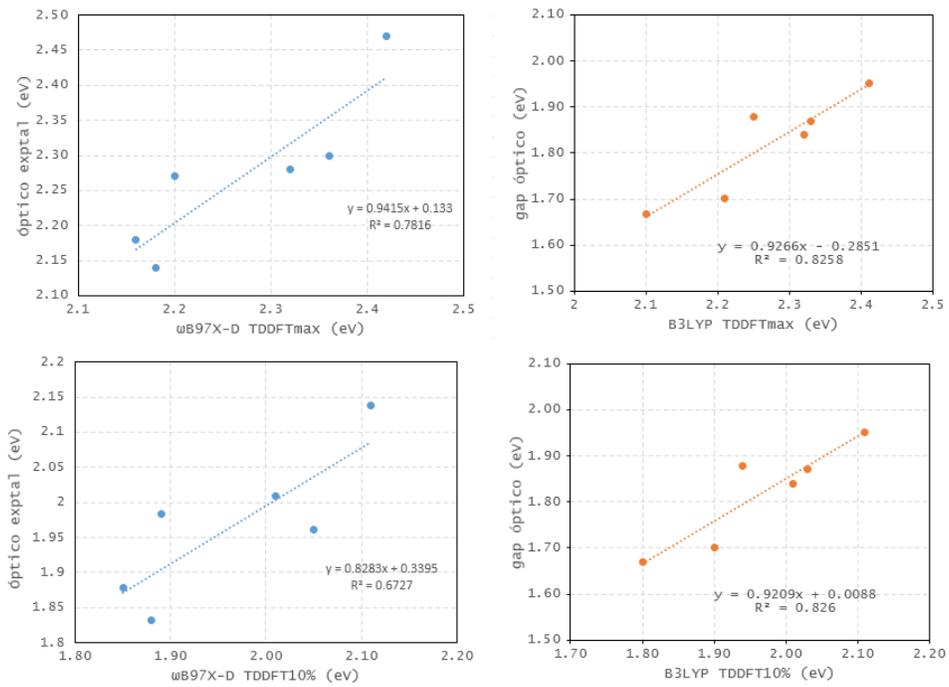


Fig. 4.3.7: Correlación entre gap óptico y predicción TDDFT.

4.4. CÁLCULO DE OPVs

4.4.1. DATOS

Se calcularon las primeras 10 energías de transición, de igual forma que para las moléculas de Blouin-Leclerc, de las 12 moléculas elegidas. Tanto los oligómeros como los aductos. Con tales resultados se construyeron los espectros de absorbanza UV-visible.

Para condensar la información, se presenta en la Tabla 4.4.1 los datos de la excitación principal en el entendido de que la característica de dicha excitación es: La primera excitación (en bajas energías o mayores longitudes de onda) que presente una fuerza de oscilador (F_{osc}) cercana (o lo más cercana) a 1.

Tabla 4.4.1: Excitaciones principales para aductos y oligómeros

	E (eV)	F_{osc}	λ (nm)	n (exc)		E (eV)	F_{osc}	λ (nm)	n (exc)
2PFSO	2.65	1.49	468.292	2	PFSO	2.34	0.96	530.78	1
2PFSZ	2.40	0.72	516.88	9	PFSZ	2.32	1.07	533.52	1
2FQHZ	1.55	0.13	798.91	2	FQHZ	2.43	0.77	511.06	1
2MSDZ	2.43	1.57	510.60	3	MSDZ	2.30	1.24	538.22	1
2FZDO	2.14	1.49	579.27	2	FZDO	2.06	1.12	600.60	1
2AZGO	2.10	1.15	590.30	2	AZGO	2.08	0.98	595.26	1
2OFEDZ	2.75	0.64	450.80	8	OFEDZ	2.22	0.97	559.50	1
2MFSZ	2.33	1.22	531.78	2	MFSZ	2.12	0.86	584.98	1
2SEOZ	2.28	0.69	544.80	3	SEOZ	2.20	1.15	564.08	1
2MZBO	1.88	1.27	658.79	3	MZBO	2.39	1.04	519.17	1
2OFDZ	2.33	1.22	531.78	2	OFDZ	2.14	0.98	577.89	1
2AOOYR	1.93	0.32	642.40	1	AOOYR	1.93	0.23	642.40	1

4.4.2. RESULTADOS ESPECTROS DE UV-VISIBLE

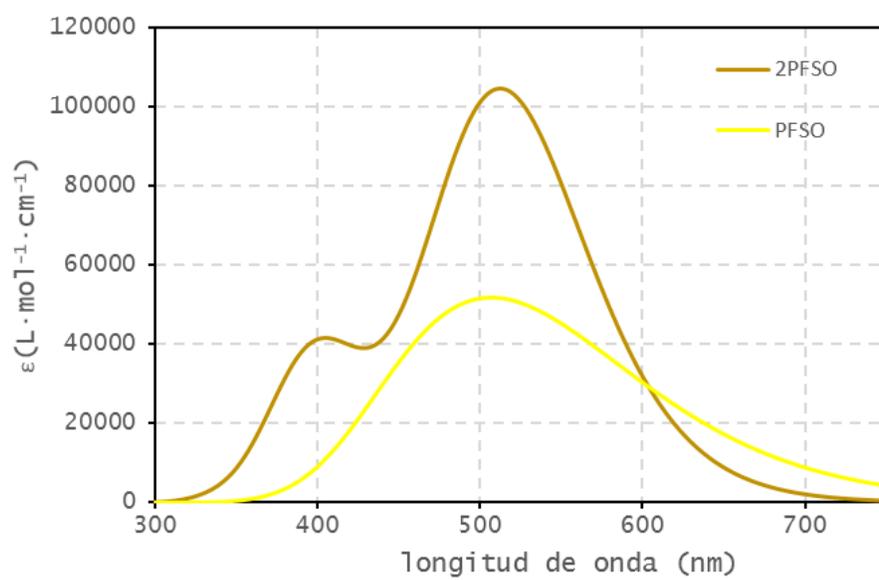


Fig. 4.4.1: Predicción del espectro del oligómero y el aducto P-F-S-O.

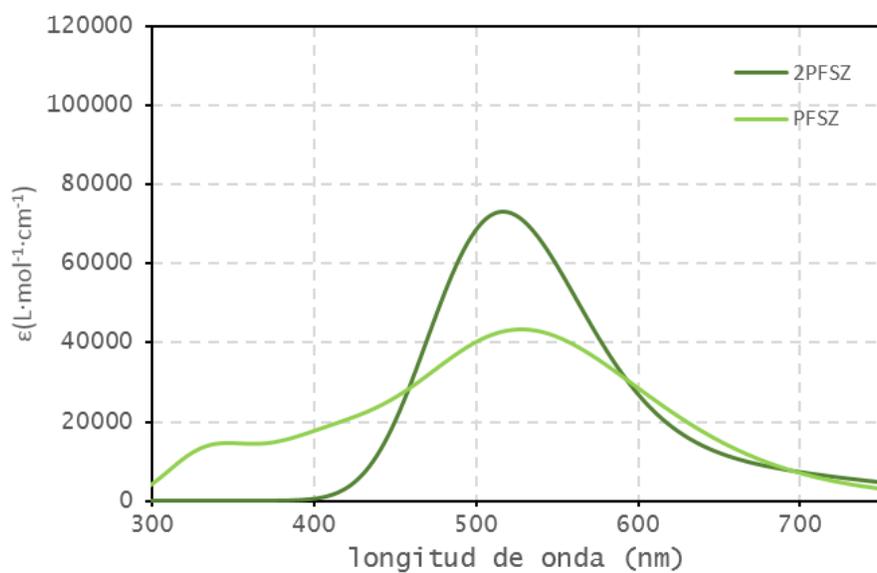


Fig. 4.4.2: Predicción del espectro del oligómero y el aducto P-F-S-Z.

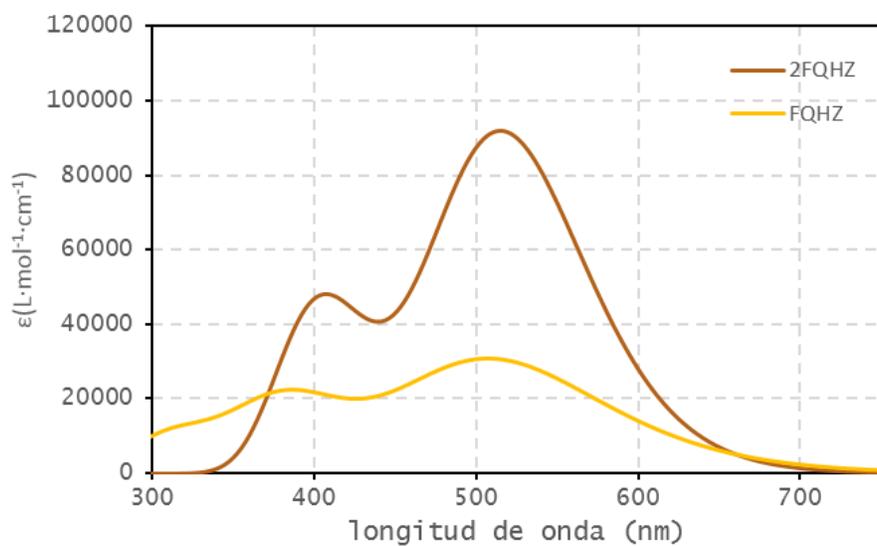


Fig. 4.4.3: Predicción del espectro del oligómero y el aducto F-Q-H-Z.

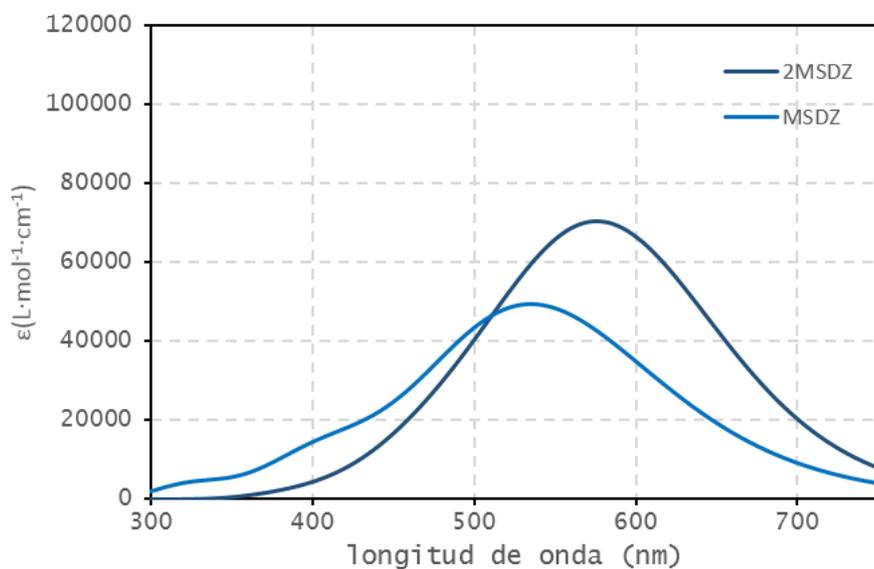


Fig. 4.4.4: Predicción del espectro del oligómero y el aducto M-S-D-Z.

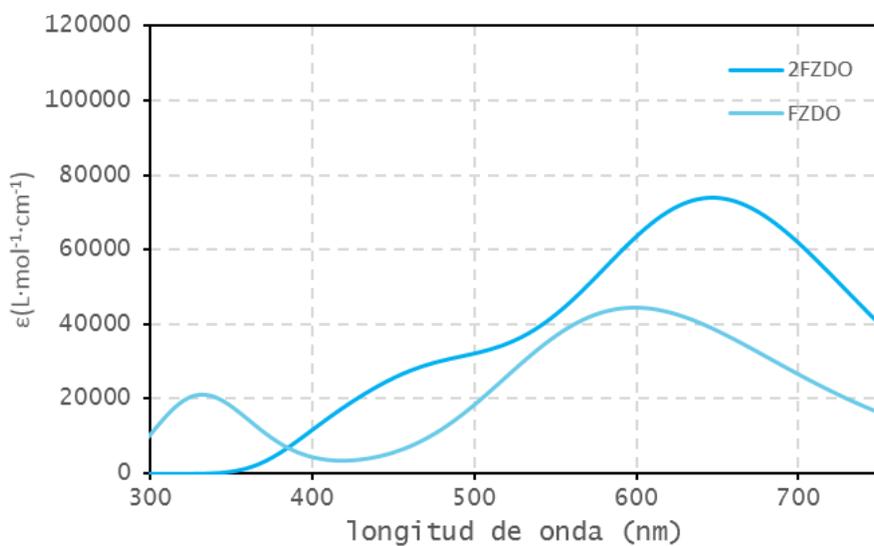


Fig. 4.4.5: Predicción del espectro del oligómero y el aducto F-Z-D-O.

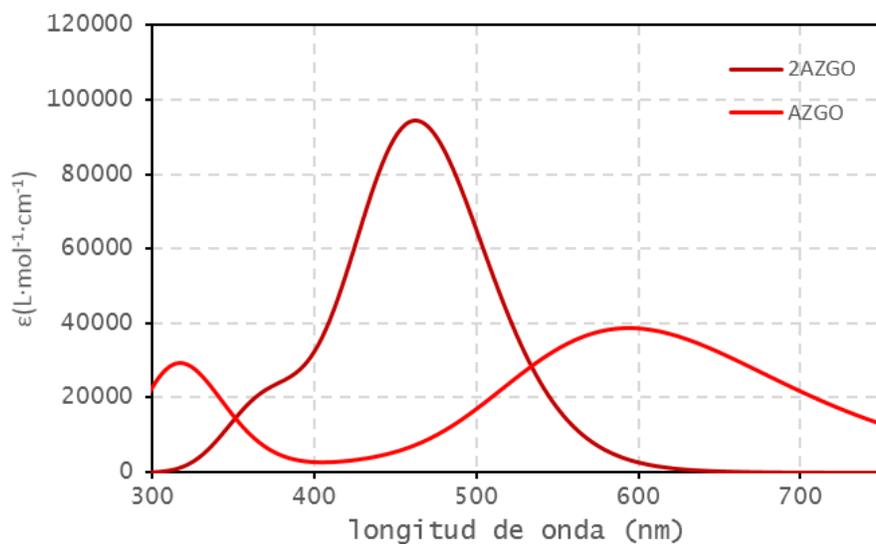


Fig. 4.4.6: Predicción del espectro del oligómero y el aducto A-Z-G-O.

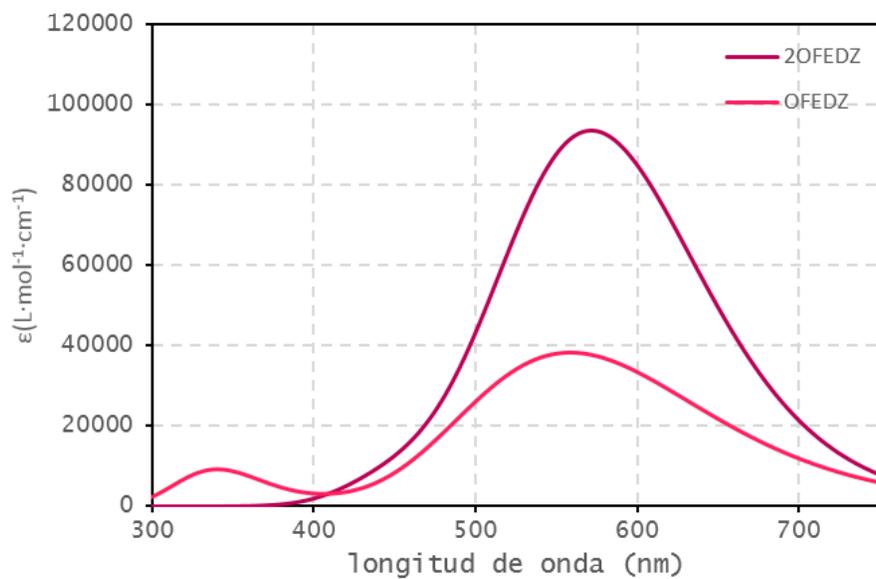


Fig. 4.4.7: Predicción del espectro del oligómero y el aducto OFED-Z.

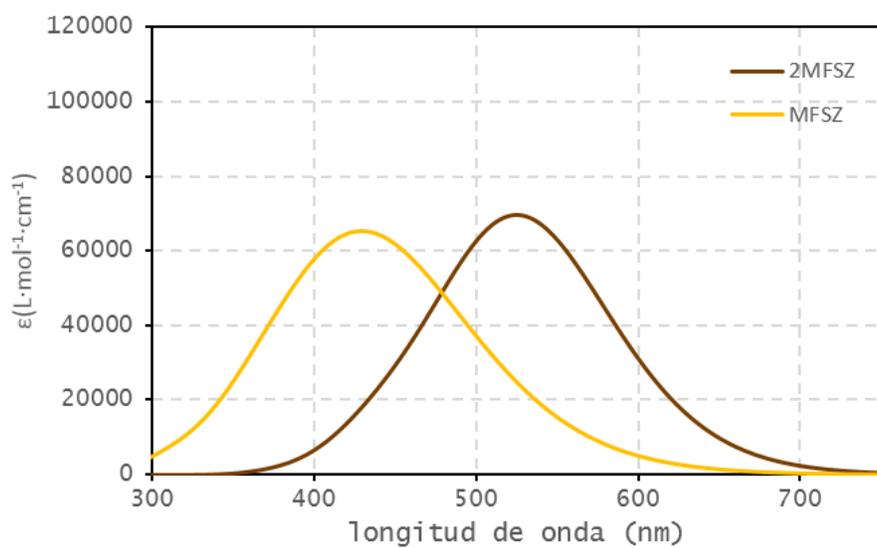


Fig. 4.4.8: Predicción del espectro del oligómero y el aducto M-F-S-Z.

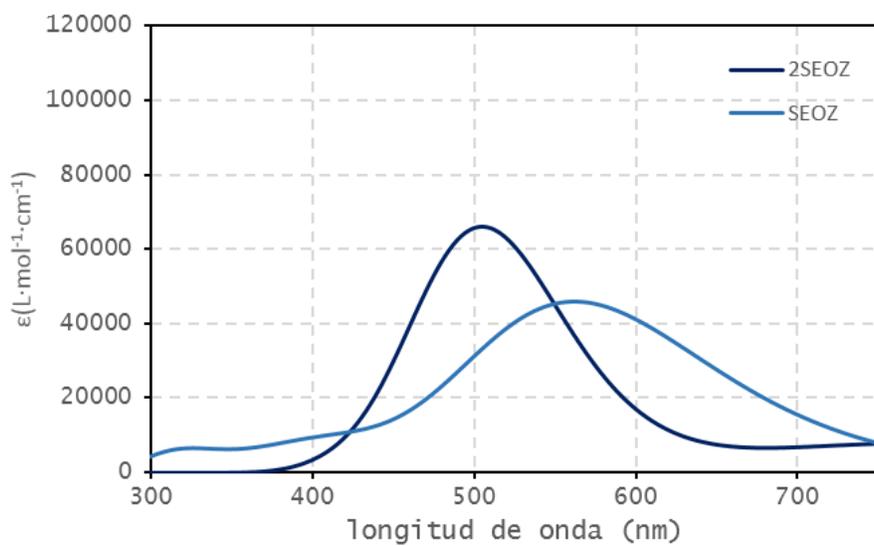


Fig. 4.4.9: Predicción del espectro del oligómero y el aducto S-E-O-Z.

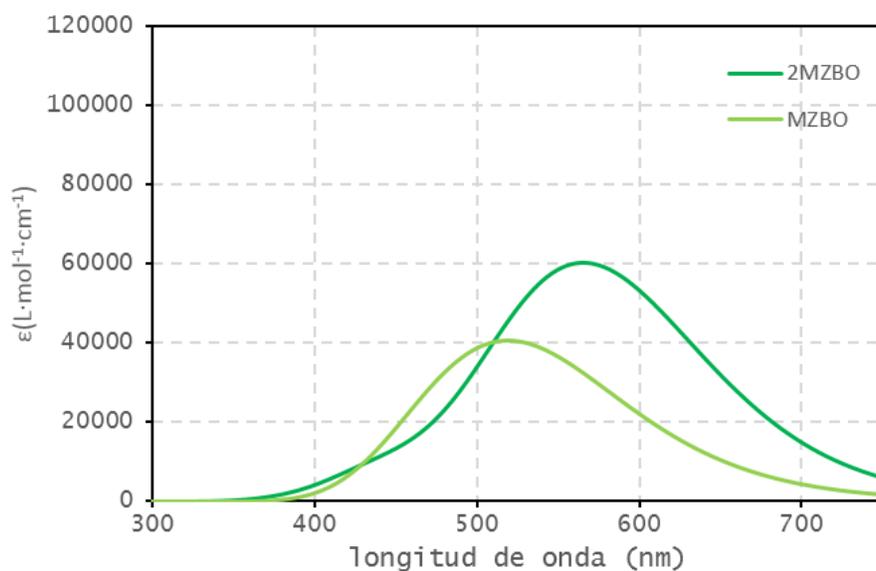


Fig. 4.4.10: Predicción del espectro del oligómero y el aducto M-Z-B-O.

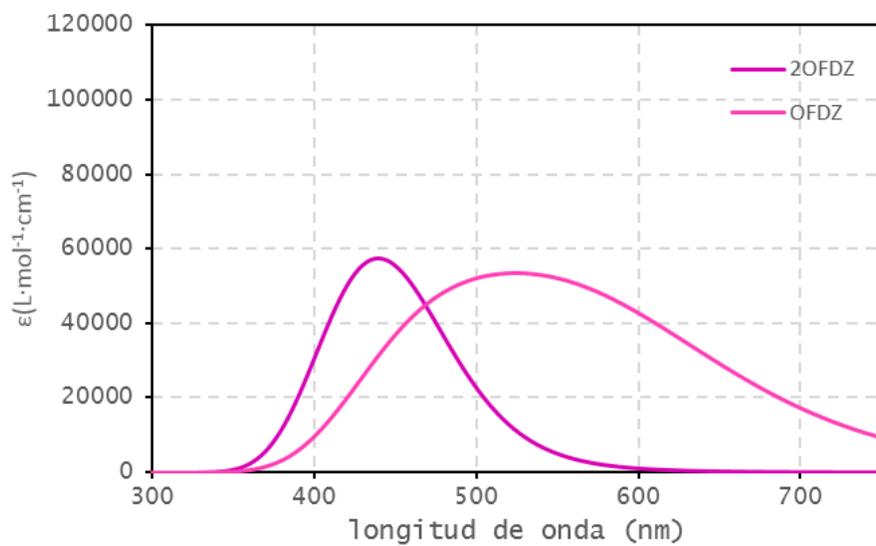


Fig. 4.4.11: Predicción del espectro del oligómero y el aducto O-F-D-Z.

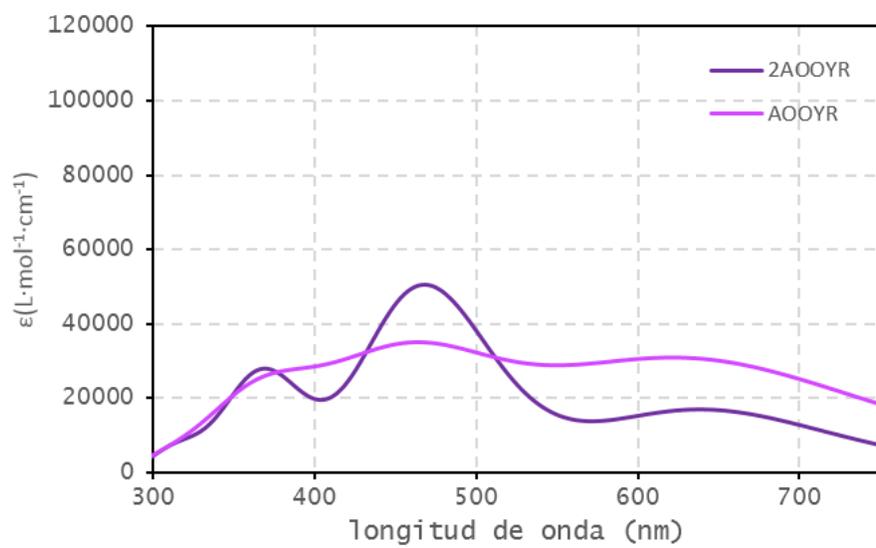
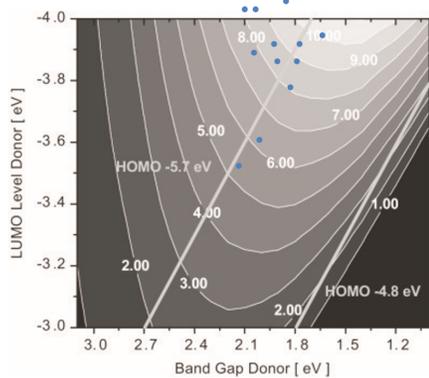


Fig. 4.4.12: Predicción del espectro del oligómero y el aducto AOOY-R.

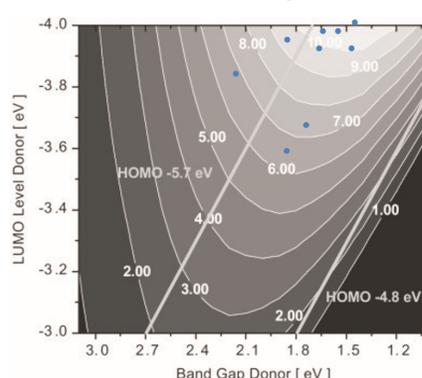
Tabla 4.4.2: Serie de *gap* obtenidos por TDDFT

	gap (max)	gap (10 %)	LUMO		gap (max)	gap (10 %)	LUMO
PFSO	2.34	1.82	-3.95	2PFSO	2.65	1.91	-3.97
PFSZ	2.32	1.82	-4.09	2PFSZ	2.40	1.88	-4.11
FQHZ	2.43	1.83	-3.60	2FQHZ	1.55	1.94	-3.62
MSDZ	2.30	1.72	-3.68	2MSDZ	2.43	1.65	-3.70
FZDO	2.06	1.55	-3.98	2FZDO	2.14	1.57	-4.00
AZGO	2.08	1.48	-3.92	2AZGO	2.10	2.21	-3.94
OFEDZ	2.22	1.63	-3.98	2OFEDZ	2.75	1.68	-4.00
MFSZ	2.12	2.10	-3.84	2MFSZ	2.33	1.86	-3.86
SEOZ	2.20	1.65	-3.92	2SEOZ	2.28	1.94	-3.94
MZBO	2.39	1.81	-4.09	2MZBO	1.88	1.70	-4.11
OFDZ	2.14	1.60	-4.11	2OFDZ	2.33	2.25	-4.13
AOOYR	1.93	1.46	-4.00	2AOOYR	1.93	1.77	-4.02

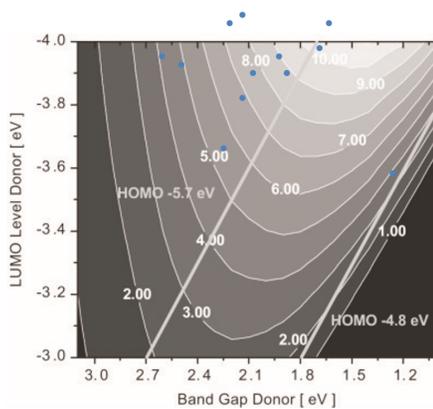
Con estos resultados se puede colocar a los oligómeros y sus aductos nuevamente en el modelo de Scharber y comparar con los resultados obtenidos anteriormente.



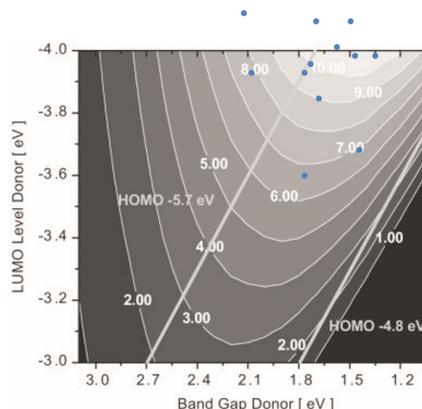
(a) PCE predicho para oligómeros (máx abs)



(b) PCE predicho para oligómeros (10% abs)



(c) PCE predicho para aductos (máx abs)



(d) PCE predicho para aductos (10% abs)

Fig. 4.4.13: Comparativo de PCE para aductos y oligómeros.

A conclusion is the place where you get tired of thinking.

Martin H. Fisher –*Encore : A Continuing Anthology*

5

Conclusiones

ES EVIDENTE que el fenómeno de generación de energía eléctrica a partir de energía lumínica es especialmente intrincado. Aquí se habla únicamente del efecto que tiene el incrementar el tamaño del sistema en el gap teórico. Se debe recordar que la metodología de este trabajo es puramente teórica y los resultados experimentales habrán de conocerse para hacer los ajustes necesarios y mejorar la predicción.

Se pueden separar los resultados de este trabajo:

- Conclusiones teóricas, que contribuirán al desarrollo de una buena metodología para el cálculo de estructuras similares.
- Conclusiones de proyecto, que aportarán información útil al tópico de celdas solares.

En las conclusiones teóricas, es necesario volver a destacar la fuerte dependencia

del funcional que se emplee. Por regla general, mientras más alto esté el funcional en la escalera de Jacob, mejores resultados puede arrojar teniendo en consideración, por supuesto, que a mejor nivel de teoría, más costoso será el método llegando a ser impráctico. Sin embargo, es probablemente el precio que hay que pagar por realizar cálculos de estructura electrónica a esta escala.

Por otra parte, en todos los cálculos se empleó una forma de ajuste lo cual es poco deseable. Este error es inherente a los funcionales híbrido de densidad electrónica por la naturaleza de su intercambio (que contiene parte del intercambio, sobreestimado, de Hartree-Fock).

Para los cálculos de aductos podría resultar conveniente medir las fuerzas intermolecular por otros métodos, como la dispersión de varios cuerpos (*Many Body Dispersion*, MBD). Incluso podría observarse bajo la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) haciendo un análisis de la superficie de energía potencial.

Otra dirección interesante es cambiar también de esquema de cálculo usando Mecánica molecular para determinar la conformación de los oligómeros en sólido y calcular HOMO y LUMO sobre esa nueva estructura -no basal- y entonces comparar resultados.

Con el fin de lograr una cada vez mejor predicción de la energía de excitación, se puede también analizar la contribución de cada uno de los orbitales involucrados en una excitación dada debido a que claramente, la energía de HOMO y LUMO no generan un modelo perfecto.

En las conclusiones de proyecto, es necesario definir un funcional de trabajo y apegarse a los resultados, ya una vez ajustados, que este arroje. Por otra parte, es muy probable que los resultados experimentales para los oligómeros estudiados no sean exactamente los mismos sin embargo, es muy probable también que su error sea leve. De hecho, es de esperarse que el error no supere los 0.2 eV de la energía aquí calculada.

En cuanto a los modelos usados, parece ser más eficiente calcular solamente el *gap* HOMO-LUMO y ajustar. Sin embargo, ese modelo sólo presenta un primer filtro de candidatos para celdas fotovoltaicas. El modelo que emplea TDDFT puede ser más costoso pero es capaz de separar candidatos que la mera diferencia de energía de niveles electrónicos no es capaz de realizar.

Bibliografía

- [1] O. Morton, “Solar energy: A new day dawning?: Silicon valley sunrise,” *Nature*, vol. 443, pp. 19–22, Sep 2006.
- [2] InternationalEnergyAgency, *Energy Security and Climate Policy: Assessing Interactions*. OECD/IEA, 2012.
- [3] “Photovoltaics report. [www.ise.fraunhofer.de],” 2014.
- [4] A. Herzog, T. Lipman, and D. Kammen, “Renewable Energy Sources,” 2016.
- [5] “Largest solar pv power plant in latin america in the works in mexico,” 2013.
- [6] SENER, *Reporte de Avance de Energías Limpias 2016*. 2016.
- [7] P. Joaquín-Coldwell, “ACUERDO por el que la secretaria de energía aprueba y publica la actualización de la primera Estrategia de Transición para Promover el Uso de Tecnologías y Combustibles más Limpios, en términos de la Ley de Transición Energética,” 2012.
- [8] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p–n junction solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.
- [9] H. Pauwels and A. De Vos, “Determination of the maximum efficiency solar-cell structure,” *SOLID-STATE ELECTRONICS*, vol. 24, no. 9, pp. 835–843, 1981.
- [10] S. Ruhle, “Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells,” *Solar Energy*, vol. 130, no. Supplement C, pp. 139 – 147, 2016.
- [11] F. Lindholm, J. Fossum, and E. Burgess, “Application of the superposition principle to solar-cell analysis,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 26, no. 3, p. 165–171, 1979.

-
- [12] M. J. Kerr, A. Cuevas, and R. A. Sinton, "Generalized analysis of quasi-steady-state and transient decay open circuit voltage measurements," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, p. 399, 2002.
.
- [13] M. A. Green, "Solar cell fill factors - General graph and empirical expressions," *Solid State Electronics*, vol. 24, p. 788, Aug. 1981.
- [14] M. A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 50)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 25, no. 7, pp. 668–676, 2017. PIP-17-089.
- [15] G. Yu, J. Gao, J. Hummelen, F. Wudl, and A. Heeger, "Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions," *Science*, vol. 270, no. 5243, pp. 1789–1791, 1995.
- [16] H. Bässler and A. Köhler, *Charge Transport in Organic Semiconductors*, pp. 1–65. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [17] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 47)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 24, no. 1, pp. 3–11, 2016. PIP-15-272.
- [18] M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. Heeger, and C. Brabec, "Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—towards 10 % energy-conversion efficiency," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 6, pp. 789–794, 2006.
- [19] J. G. Sham, M. A. Slacker, and B. S. Smith, "A placeholder citation: please complete it," *Intl. Journal of Temporal Deflective Behavior*, vol. 12, no. 5, p. 50–63, 2017.
- [20] B. Thompson and J. Fréchet, "Polymer–fullerene composite solar cells," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 1, pp. 58–77, 2008.
- [21] W. J. Potscavage, S. Yoo, and B. Kippelen, "Origin of the open-circuit voltage in multilayer heterojunction organic solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 19, p. 193308, 2008.
- [22] W. J. Potscavage, A. Sharma, and B. Kippelen, "Critical interfaces in organic solar cells and their influence on the open-circuit voltage," *Accounts of Chemical Research*, vol. 42, no. 11, pp. 1758–1767, 2009.
-

-
- [23] S. Förster, T. Hahn, C. Loose, C. Röder, S. Liebing, W. Seichter, F. Eißmann, J. Kortus, and E. Weber, "Synthesis and characterization of new derivatives of azulene, including experimental and theoretical studies of electronic and spectroscopic behavior," 2012.
- [24] J. Hachmann, R. Olivares-Amaya, A. Jinich, A. L. Appleton, M. A. Blood-Forsythe, L. R. Seress, C. Roman-Salgado, K. Trepte, S. Atahan-Evrenk, S. Er, S. Shrestha, R. Mondal, A. Sokolov, Z. Bao, and A. Aspuru-Guzik, "Lead candidates for high-performance organic photovoltaics from high-throughput quantum chemistry - the harvard clean energy project," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 698–704, 2014.
- [25] J. Hachmann, R. Olivares-Amaya, S. Atahan-Evrenk, C. Amador-Bedolla, R. S. Sánchez-Carrera, A. Gold-Parker, L. Vogt, A. M. Brockway, and A. Aspuru-Guzik, "The harvard clean energy project: Large-scale computational screening and design of organic photovoltaics on the world community grid," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, no. 17, pp. 2241–2251, 2011.
- [26] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [27] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 785–789, Jan 1988.
- [28] A. D. Becke, "Density Functional Thermochemistry III. the role of exact exchange," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652, 1993.
- [29] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for Local Spin Density calculations: A critical analysis," *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [30] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, "Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 44, pp. 6615–6620, 2008.
- [31] E. Runge and E. K. U. Gross, "Density-functional theory for time-dependent systems," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, pp. 997–1000, Mar 1984.
-

-
- [32] M. Petersilka, U. J. Gossmann, and E. K. U. Gross, "Excitation energies from time-dependent density-functional theory," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, pp. 1212–1215, Feb 1996.
- [33] N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao, and M. Leclerc, "Toward a rational design of poly(2,7-carbazole) derivatives for solar cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 2, pp. 732–742, 2008. PMID: 18095689.
- [34] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, and G. R. Hutchison, "Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform," *Journal of Cheminformatics*, vol. 4, p. 17, Aug 2012.
- [35] Y. Shao, Z. Gan, E. Epifanovsky, A. T. Gilbert, M. Wormit, J. Kussmann, A. W. Lange, A. Behn, J. Deng, X. Feng, D. Ghosh, M. Goldey, P. R. Horn, L. D. Jacobson, I. Kaliman, R. Z. Khaliullin, T. Kul, A. Landau, J. Liu, E. I. Proynov, Y. M. Rhee, R. M. Richard, M. A. Rohrdanz, R. P. Steele, E. J. Sundstrom, H. L. W. III, P. M. Zimmerman, D. Zuev, B. Albrecht, E. Alguire, B. Austin, G. J. O. Beran, Y. A. Bernard, E. Berquist, K. Brandhorst, K. B. Bravaya, S. T. Brown, D. Casanova, C.-M. Chang, Y. Chen, S. H. Chien, K. D. Closser, D. L. Crittenden, M. Diedenhofen, R. A. D. Jr., H. Do, A. D. Dutoi, R. G. Edgar, S. Fatehi, L. Fusti-Molnar, A. Ghysels, A. Golubeva-Zadorozhnaya, J. Gomes, M. W. Hanson-Heine, P. H. Harbach, A. W. Hauser, E. G. Hohenstein, Z. C. Holden, T.-C. Jagau, H. Ji, B. Kaduk, K. Khistyayev, J. Kim, J. Kim, R. A. King, P. Klunzinger, D. Kosenkov, T. Kowalczyk, C. M. Krauter, K. U. Lao, A. D. Laurent, K. V. Lawler, S. V. Levchenko, C. Y. Lin, F. Liu, E. Livshits, R. C. Lochan, A. Luenser, P. Manohar, S. F. Manzer, S.-P. Mao, N. Mardirossian, A. V. Marenich, S. A. Maurer, N. J. Mayhall, E. Neuscamman, C. M. Oana, R. Olivares-Amaya, D. P. O'Neill, J. A. Parkhill, T. M. Perrine, R. Peverati, A. Prociuk, D. R. Rehn, E. Rosta, N. J. Russ, S. M. Sharada, S. Sharma, D. W. Small, A. Sodt, T. Stein, D. Stück, Y.-C. Su, A. J. Thom, T. Tsuchimochi, V. Vanovschi, L. Vogt, O. Vydrov, T. Wang, M. A. Watson, J. Wenzel, A. White, C. F. Williams, J. Yang, S. Yeganeh, S. R. Yost, Z.-Q. You, I. Y. Zhang, X. Zhang, Y. Zhao, B. R. Brooks, G. K. Chan, D. M. Chipman, C. J. Cramer, W. A. G. III, M. S. Gordon, W. J. Hehre, A. Klamt, H. F. S. III, M. W. Schmidt, C. D. Sherrill, D. G. Truhlar, A. Warschel, X. Xu, A. Aspuru-Guzik, R. Baer, A. T. Bell, N. A. Besley, J.-D. Chai, A. Dreuw, B. D. Dunietz, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, C.-P. Hsu, Y. Jung,
-

J. Kong, D. S. Lambrecht, W. Liang, C. Ochsenfeld, V. A. Rassolov, L. V. Slipchenko, J. E. Subotnik, T. V. Voorhis, J. M. Herbert, A. I. Krylov, P. M. Gill, and M. Head-Gordon, “Advances in Molecular Quantum Chemistry contained in the Q-Chem 4 program package,” *Molecular Physics*, vol. 113, no. 2, pp. 184–215, 2015.

[36] GaussianInc., “Creating UV/Visible plots from the results of excited states calculations,” 2017.

Colofón

ESTA TESIS FUE HECHA usando \LaTeX , desarrollada originalmente por Leslie Lamport y basada en \TeX , de Donald Knuth. El cuerpo está diseñado en Arno Pro a 11 puntos, diseñado por Robert Slimbach al estilo de los tipos de la Aldine Press en Venecia, y fué lanzada por Adobe en 2007. Un modelo, que puede usarse para dar formato a una tesis con estas características, está disponible bajo la licencia MIT (x11), y puede encontrarse en línea en la página github.com/suchow/ o directamente del autor en suchow@post.harvard.edu.