

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE CELDAS
SOLARES BASADAS EN PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS
DE TiO₂ SENSIBILIZADAS CON COLORANTES NATURALES
EXTRAÍDOS DEL *Zea Mays* Y DE LA *Bixa Orellana*”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR EN CIENCIAS
CON MENCIÓN EN FÍSICA

ELABORADA POR:

ARNOLD ANTHONY HUAMÁN AGUIRRE

ASESOR:

Dra. MARIA ESTHER QUINTANA CÁCEDA

LIMA – PERÚ

2021

Dedicado:

A Margoth, mi ángel del cielo, quien siempre me impulsó a culminar este trabajo y a mi hija Mariana, el motor de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco en primer lugar a Dios, que hace bien todo, y me ha permitido obtener este doctorado y con ello la gran responsabilidad de contribuir en la investigación científica de mi país y a la formación de futuros profesionales de la ciencia y tecnología.

Este trabajo va dedicado de forma especial a Margoth, quien ahora me observa desde el cielo, a quien no podré terminar de agradecer todo su amor y apoyo incondicional en todo lo que me propuse, incluyendo este trabajo de tesis. Y por supuesto también, va dedicado a mi hija Mariana, de quien espero pueda sentirse orgullosa de este y otros logros futuros.

Agradezco a mi casa de estudios, la Universidad Nacional de Ingeniería, por la oportunidad de formar parte de este programa de doctorado en la Facultad de Ciencias; y también al CONCYTEC por su financiamiento.

Debo agradecer una vez más a mi asesora, la Dra. María Quintana, por todo su apoyo incondicional y sobre todo por su paciencia. Gracias a usted pude dar mis primeros pasos en el mundo de la investigación y su motivación ha hecho que decida seguir este camino.

Quiero a agradecer también a todos mis compañeros del Laboratorio de Películas Delgadas y del grupo UrpuNano. En especial a mis amigos Pierre y Harry, con quienes pasé momentos muy gratos y de quienes también aprendí mucho.

A todos, ¡Muchas Gracias!

PREFACIO

El trabajo de investigación presentado en la presente tesis fue desarrollado en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias y en las instalaciones del Centro para el Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología (CEMAT) entre los años 2016-2020, bajo la asesoría de la Dra. María Quintana Cáceda, en el marco del Programa de Doctorado en Física financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) según Resolución N° 197-2015.

Parte de los resultados de esta investigación fueron difundidas en los siguientes eventos:

1. XXIII Congreso Iberoamericano de Electroquímica: “Desempeño de colorantes naturales como sensibilizadores de electrodos nanoestructurados de TiO_2 en celdas solares Grätzel”. Cusco, Perú. (2018).
2. XVII MEETING OF PHYSICS: "Performance of solar cell based on TiO_2 nanostructured electrodes sensitized with natural dyes." National University of Engineering, Faculty of Science. Lima, Perú. (2018)

Así mismo, los resultados finales fueron publicado en los siguientes artículos:

1. Huamán, A., Celestino, M., and M. Quintana. “Theoretical and experimental study of solar cells based on nanostructured films of TiO_2 sensitized with natural dyes extracted from *Zea mays* and *Bixa Orellana*”. RSC Adv., Vol. 11 No. 16 (2021), 9086-9097.
2. Huamán, A., Salazar, K., and M. Quintana. “Molecular interaction of natural dye based on *Zea mays* and *Bixa orellana* with nanocrystalline TiO_2 in dye sensitized solar cells”. J. Electrochem. Sci. Eng., Vol. 11 No. 3 (2021), 179-195.

INDICE DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	iii
PREFACIO	iv
INDICE DE FIGURAS.....	viii
INDICE DE TABLAS	xii
LISTA DE ACRÓNIMOS Y ABREVIACIONES.....	xiii
RESUMEN.....	xiv
ABSTRACT	xv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 EL PROBLEMA DE LAS FUENTES CONVENCIONALES DE ENERGÍA.....	1
1.2. EL SOL COMO UNA GRAN FUENTE RENOVABLE DE ENERGÍA	3
1.3. EVOLUCIÓN Y CLASIFICACION DE LOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.....	5
1.4. COLORANTES NATURALES COMO ALTERNATIVA PARA LA FABRICACION DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS	8
1.4.1. Colorantes basados en Rutenio	8
1.4.2. Colorantes Naturales	9
1.5. OBJETIVOS.....	11
2. CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTE BASADAS EN TiO₂..	14
2.1. PRINCIPIO OPERACIONAL.....	15
2.2. ENERGÉTICA.....	17
2.3. CINÉTICA	19
2.4. COMPONENTES DE TRABAJO.....	20
2.5.1. La película semiconductor mesoporosa	20
2.5.2. El colorante sensibilizador	23
2.5.3. El electrolito	25
2.5.4. El contraelectrodo	26
3. METODOS DE CARACTERIZACION DE LA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA CON COLORANTE Y SUS COMPONENTES.....	27
3.1. CURVAS CARACTERISTICAS DE CORRIENTE – VOLTAJE, IPCE.....	28
3.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	31
3.3. MEDIDAS OPTOELECTRONICAS DE SEÑALES TRANSITORIAS Y EXTRACCIÓN DE CARGAS	34
3.3.1. Señales transitorias de fotocorriente y fotovoltaje de pequeña modulación para estudiar el transporte y recombinación de los electrones.	35
3.3.2. Coeficiente de difusión química	36

3.3.4. Extracción de Carga	37
3.4. TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA	37
3.4.1. Espectroscopia UV-Visible	37
3.4.2 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	39
4. METODOS COMPUTACIONALES PARA EL MODELAMIENTO Y ESTUDIO DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS	40
4.1. CÁLCULOS ENERGÉTICOS PARA LAS MOLÉCULAS	41
4.1.1. Ecuación De Schrödinger Independiente Del Tiempo	41
4.1.2. Aproximación Born-Oppenheimer	42
4.1.3. Teoría Hartree-Fock.....	43
4.1.4. Teoría Funcional De La Densidad (DFT).....	45
4.1.6. DFT Dependiente Del Tiempo (TD-DFT).....	48
4.1.7. Superficie De Energía Potencial Y Optimización De La Geometría.....	49
4.1.8. Efectos Del Solvente.....	50
4.2. SIMULACION DINAMICA MOLECULAR.....	50
4.2.1. Principios Básicos de la Dinámica Molecular	50
4.2.2. Conjuntos Dinámicos Moleculares	51
4.2.3. Potenciales en Simulaciones de Dinámica Molecular	52
4.2.4. Potencial ReaxFF	53
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	54
5.1. FABRICACION DE LA CELDA SOLAR	54
5.1.1. Sustratos.....	54
5.1.2. Deposición de la película de TiO ₂	56
5.1.3. Extracción de los Colorantes Naturales	56
5.2.4. Sensibilización del Electrodo de Trabajo.....	57
5.1.5. Preparación del Contraelectrodo.....	57
5.1.6. Preparación del Electrolito	57
5.1.7. Ensamble de la Celda Solar.....	58
5.2. CARACTERIZACION DE LA CELDA SOLAR	58
5.2.1. Toolbox.....	58
5.2.2. IPCE	60
5.2.3. Impedancia Electroquímica.....	61
5.2.4. Medidas espectroscópicas.....	61
6. INTERACCIÓN MOLECULAR DE LOS SENSIBILIZADORES NATURALES CON EL ELECTRODO NANOCRISTALINO DE TiO₂	62

6.1. ESTRUCTURAS ELECTRÓNICAS DE LAS MOLECULAS SENSIBILIZADORAS	62
6.2. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS COLORANTES	66
6.3. SIMULACIÓN DINÁMICA MOLECULAR.....	69
6.4. ENERGÍA DE ENLACE DE LOS COMPLEJOS COLORANTE/TiO ₂ Y DIMEROS MOLECULARES.....	73
6.5. ESPECTROSCOPIA FT-IR DE LOS COLORANTES NATURALES	75
7. ESTUDIO DEL TRANSPORTE Y RECOMBINACIÓN DE LOS PORTADORES DE CARGA EN LA CSSC.	78
7.1. RESPUESTA FOTOELÉCTRICA DE LAS CELDAS SOLARES FABRICADAS CON COLORANTES NATURALES.	79
7.2. TIEMPO DE VIDA DEL ELECTRÓN Y DISTRIBUCIÓN DE ESTADOS TRAMPA DE LA PELICULA SENSIBILIZADA.....	81
7.3. TRANSPORTE Y DIFUSIÓN ELECTRÓNICA	85
7.4. MEDIDAS DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	89
8. DISCUSION Y CONCLUSIONES	92
8.1. DISCUSIÓN.....	92
8.1.1. Sensibilización de la película de TiO ₂ por parte de los colorantes naturales ...	92
8.1.2. Transporte y recombinación en la celda solar	95
8.2. CONCLUSIONES	101
8.3. TRABAJOS FUTUROS.....	102
9. BIBLIOGRAFÍA.....	104

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1. Producción histórica de combustibles fósiles	1
Fig. 1.2. Espectro de absorción generado por diversos gases de efecto invernadero y aerosol (panel inferior) y cómo afectan a la radiación solar entrante (parte superior izquierda) y la radiación térmica saliente desde la superficie de la Tierra (parte superior derecha).....	3
Fig. 1.3. Distribución final estimada del consumo total de energías renovables, 2018	4
Fig. 1.4. Esquema comparativo entre las reservas energéticas finitas y renovables	4
Fig. 1.5. Esquema de la juntura p-n antes (1) y después de la formación de la región de agotamiento (2). Se muestra también el diagrama de bandas en el equilibrio térmico (3) y durante su iluminación (4).....	6
Fig. 1.6. Esquema simplificado de una celda solar sensibilizada con colorante	7
Fig. 1.7. Estructuras de los sensibilizadores basados en Rutenio N3, N719 y Black Dye ..	9
Fig. 2.1. Representación esquemática de la estructura y componentes de la CSSC	15
Fig. 2.2. Esquema del principio de funcionamiento de una Celda Solar Sensibilizada con Colorante basada en los niveles energéticos. Los procesos de transferencia del electrón están indicados por los números 1-7	16
Fig. 2.3. Diagrama Gerisher de una celda solar sensibilizada con electrolito yoduro/triyoduro.....	18
Fig. 2.4. Ilustración de la cinética de la transferencia interfacial del electrón en una CSSC convencional basada en yoduro/triyoduro y sensibilizada con colorante de Rutenio. Los procesos de recombinación están indicados con las flechas rojas.....	19
Fig. 2.5. Imagen SEM de una película mesoporosa fabricada a partir de suspensión de TiO_2	21
Fig. 2.6. Ilustración de los estados trampa en un electrodo de TiO_2	22
Fig. 2.7. Ruta de la transferencia de carga desde la molécula de N719 hacia la partícula de TiO_2	24
Fig. 3.1. Curvas IV (arriba) e IPCE (abajo) de CSSC preparadas con P25 y anatasa	30
Fig.3.3. Esquema de una celda solar sensibilizada con colorante conectada al potencióstato en una configuración de dos electrodos para las mediciones de impedancia	31
Fig. 3.4. Modelo de línea de transmisión usado para ajustar los datos de impedancia de una CSSC completa	33
Fig. 3.5. Típicos espectros de impedancia de una CSSC presentadas en un diagrama de Nyquist en el plano complejo (izquierda) y un diagrama de Bode tanto para la parte imaginaria como para la fase (derecha).....	33
Fig. 3.6. Registro de la señal de una corriente modulada en forma de onda cuadrada y de la amplitud del voltaje de respuesta con la señal modulada añadida	34

Fig. 3.7. Gráfica de los datos discretos (puntos verdes) y del ajuste continuo (línea amarilla) del transitorio de fotocorriente obtenido mediante la modulación de onda cuadrada de la intensidad de la luz incidente	35
Fig. 3.8. Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente.....	38
Fig. 3.9. Movimientos producidos por la absorción de luz infrarroja en la molécula de agua	39
Fig. 5.1. Imágenes SEM de la vista frontal (arriba) y lateral (abajo) de una película de TiO ₂ preparada con el método Doctor Blade.....	55
Fig. 5.2. Esquema resumido de la fabricación del electrodo de trabajo.....	57
Fig. 5.3. Celdas solares al término del proceso de fabricación.....	58
Fig. 5.4. Resumen esquemático del Toolbox. El equipo está conformado por un case que incluye la electrónica y la unidad adquisidora de datos (DAQ), una cámara de oscuridad que contiene la fuente de luz LED y un sistema para posicionar la CSSC para su medición, un amplificador de corriente y una computadora en donde se visualizan los resultados ..	59
Fig. 5.5. Vista esquemática del sistema IPCE. 1. Fuente de luz. 2. Monocromador. 3. Rueda de Filtro. 4. Lentes. 5. Divisor del haz de luz con diodo de referencia ensamblado. 6. Tablero de adquisición de datos. 7. Posición de la celda solar	61
Fig. 6.1. Niveles energéticos de los orbitales moleculares del C3G y la Bixina. Los niveles energéticos del par redox I ⁻ /I ₃ ⁻ (-4,9 eV) y de la banca de conducción del TiO ₂ (-4,0 eV) también se muestran en el esquema	64
Fig. 6.2. Gráficos isotopotenciales de los niveles de energía de los orbitales moleculares del C3G y de la Bixina	66
Fig. 6.3. Espectros de absorción experimentales del colorante obtenido del Zea Mays en solución y adheridos al TiO ₂ confrontados con el espectro teórico obtenido para el C3G	67
Fig. 6.4. Espectros de absorción experimentales del colorante obtenido de la Bixa Orellana en solución y adheridos al TiO ₂ confrontados con el espectro teórico obtenido para la Bixina	68
Figura 6.5. Estructura inicial del complejo C3G/TiO ₂ . A) Vista lateral, B) vista trasera y C) vista de abajo hacia arriba. Código de colores: los oxígenos del TiO ₂ son verdes y el titanio es morado; los oxígenos del C3G son rojos, los carbonos son grises y los hidrógenos celestes	69
Figure 6.6. Instantáneas de la simulación dinámica de la interacción entre el C3G y el clúster de TiO ₂	¡Error! Marcador no definido.
Figura 6.7. Estructura inicial del complejo Bixina/TiO ₂ . A) Vista frontal, B) vista de abajo hacia arriba. Código de colores: los oxígenos del TiO ₂ son verdes y el titanio es morado; los oxígenos de la Bixina son rojos, los carbonos son grises y los hidrógenos celestes ..	71
Figure 6.8. Instantáneas de la simulación dinámica de la interacción entre la Bixina y el clúster de TiO ₂	¡Error! Marcador no definido.
Figura 6.9. Resumen y numeración de la simulación dinámica molecular de la interacción entre el C3G y la Bixina y el clúster de TiO ₂	73
Figure 6.10. Moléculas optimizadas de TiO ₂ (clúster n=12) (A), Bixina (B), y C3G (C).....	74

Figure 6.11. Estructuras optimizadas de los dímeros de C3G (A), y Bixina (B).....	75
Figure 6.12. Espectros FT-IR del colorante extraído del Zea Mays en polvo y luego de su absorción sobre la película de TiO ₂	76
Fig. 6.13. Espectros FT-IR del colorante extraído de la Bixa Orellana en polvo y luego de su absorción sobre la película de TiO ₂	77
Fig. 7.1. Curvas de Corriente – Voltaje de los dispositivos fabricados con Zea Mays y Bixa Orellana.....	80
Fig. 7.2. Espectros IPCE de los dispositivos fabricados con Zea Mays y Bixa Orellana...	80
Fig. 7.3. Tiempo de vida del electrón en función del potencial de circuito abierto para los dispositivos fabricados con Zea Mays y Bixa Orellana.....	81
Fig. 7.4. Carga extraída y densidad electrónica obtenida en función del voltaje de circuito abierto en las celdas fabricada con Zea Mays y Bixa Orellana	82
Fig. 7.5. Densidad electrónica extraída en función del voltaje de circuito abierto con sus correspondientes curvas de ajuste según la ecuación 7.3	84
Fig. 7.6. Distribución de la densidad de estados trampa del TiO ₂ en las celdas fabricadas con Zea Mays y Bixa Orellana	84
Fig. 7.7. Carga extraída en condiciones de corto circuito en función de la intensidad de iluminación para las celdas fabricadas con Zea Mays y Bixa Orellana.....	86
Fig. 7.8. Tiempo de transporte electrónico en función de la intensidad de iluminación de los dispositivos fabricados con Zea Mays y Bixa Orellana.....	86
Fig. 7.9. Coeficiente de difusión química aparente en función de la concentración electrónica correspondientes a las celdas fabricadas con Zea Mays y Bixa Orellana	87
Fig. 7.10. Longitud de difusión calculada a partir del tiempo de vida del electrón y del coeficiente de difusión químico de la celda solar preparada con Zea Mays	89
Fig. 7.11. Longitud de difusión calculada a partir del tiempo de vida del electrón y del coeficiente de difusión químico de la celda solar preparada con Bixa Orellana	89
Fig. 7.12. a) Circuito equivalente utilizado para ajustar los espectros de impedancia de las CSSC fabricadas. La línea de transmisión TL_PE sigue el esquema mostrado en b), en donde cada elemento X1, X2 y X3 viene a ser un resistor y un elemento de fase en paralelo, tal como se muestra en c).....	90
Fig. 7.13. Gráficas de plano complejo de las impedancias obtenidas de las celdas fabricadas con Zea Mays y Bixa Orellana	91
Fig. 8.1. Representación pictórica del anclaje de la cianidina-3-glucósida a la superficie del TiO ₂	94
Fig. 8.2. Representación pictórica del anclaje de la Bixina a la superficie del TiO ₂	95
Fig. 8.3. Diagrama esquemático de la distribución de estados trampa de las películas sensibilizadas con lo colorantes naturales y su efecto en el tiempo de vida del electrón .	96
Fig. 8.4. Esquema de los pasos implicados en el transporte y recombinación de los electrones en exceso fotoinducidos (a) y en estado estable (b). Se indican los niveles de la banda de conducción (E _C) y de los niveles de Fermi de los electrones bajo iluminación (E _{Fn})	

y en oscuridad (E_{F0}). Se indica también el nivel de Fermi redox ($E_{F_{redox}}$) y el nivel de los estados desocupados (E_{ox}) dentro de la distribución de estados de las especies electrolíticas. A) Transporte de los electrones a través de los estados extendidos (ubicados en el borde inferior de E_C). B) Captura de los electrones y liberación térmica dentro de una distribución exponencial de estados localizados en la banda prohibida. C) Captación del electrón y D) transferencia a través de los estados de superficie hacia los niveles fluctuantes de las especies oxidadas redox**97**

Fig. 8.5. Indicación de los parámetros de resistencia de transporte (R_{tr}) y recombinación (R_{rec}) en los espectros de impedancia de las celdas solares sensibilizadas con los colorantes naturales**100**

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Reacciones que describen el funcionamiento de una CSSC. El estado fundamental, excitado y oxidado del colorante están denotados por S, S* y S+ respectivamente. SC: semiconductor, BC: banda de conducción, TCO: óxido conductor transparente	16
Tabla 2.2. Eficiencias de CSSCs logradas con distintos colorantes sensibilizadores	25
Tabla 6.1. Estructura molecular de los principales componentes de los colorantes naturales utilizados en este trabajo	63
Tabla 6.2. Principales parámetros teóricos para las transiciones electrónicas en las moléculas del C3G y la Bixina obtenidos mediante TD-DFT	66
Tabla 6.3. Energía de enlace de los complejos colorante/TiO ₂ y de los dímeros de C3G y de la Bixina	75
Tabla 7.1. Parámetros característicos de las curvas de corriente-voltaje	79
Tabla 7.2. Valores para la temperatura característica (<i>T</i> ₀), densidad de estados trampa (<i>N</i> _L) y energía de la banda de conducción <i>EC</i> del TiO ₂ obtenidos a partir de los datos de carga extraída de las celdas	83
Tabla 7.3. Parámetros obtenidos a partir del ajuste de las gráficas de la Figura 7.13 utilizando el modelo descrito en la Figura 7.12	91

LISTA DE ACRÓNIMOS Y ABREVIACIONES

AM	Masa de aire
BC	Banda de conducción
BV	Banda de Valencia
C3G	Cianidina-3-glucósida
CB	Banda de conducción
CE	Contraelectrodo
CSSC	Celda solar sensibilizada con colorante
DFT	Teoría de la Funcional de la Densidad
DM	Dinámica Molecular
FF	Factor de forma
FTIR	Infrarrojo – transformada de Fourier
HF	Hartree-Fock
HOMO	Mayor orbital molecular ocupado
IPCE	Eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente
LUMO	Menor orbital molecular desocupado
RE	Electrodo de referencia
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SC	Semiconductor
UV	Ultra violeta
TCO	Óxido conductor transparente
TD-DFT	Teoría de la Funcional de la Densidad dependiente del tiempo
TW	TeraWatts

RESUMEN

Las celdas solares sensibilizadas con colorante (CSSC) son dispositivos de conversión de energía solar a eléctrica atractivos por su fabricación flexible y de bajo costo. Están basadas en la sensibilización de un semiconductor de banda prohibida amplia que consiste en una película nanoporosa con una gran área superficial. El colorante, ubicado sobre la superficie de la película, cumple el importante rol de absorber la luz e inyectar electrones a la banda de conducción del semiconductor. Típicamente, se emplean compuestos inorgánicos basados en complejos de Rutenio como moléculas sensibilizadoras para la CSSC. Sin embargo, el uso de estos colorantes sintéticos tiene desventajas como el alto costo y su toxicidad. En contraparte, los colorantes naturales son de fácil extracción y sus componentes orgánicos, que también realizan la absorción de luz solar, pueden ser utilizados como sensibilizadores para la CSSC.

En el presente trabajo de tesis se extrajeron colorantes a partir del Zea Mays y de la Bixa Orellana, productos naturales oriundos del Perú, para la sensibilización de películas nanoporosas de dióxido de titanio (TiO_2). Las CSSCs fabricadas fueron estudiadas desde el punto teórico y experimental en dos principales etapas. En la primera, se realizó la simulación computacional de las moléculas de colorante mediante el método TD-DFT y la Simulación Dinámica Molecular (SDM) de la interacción entre el colorante y el TiO_2 . El análisis se complementó con las caracterizaciones ópticas de UV-Visible e infrarrojo (FTIR). En la segunda etapa se estudiaron los procesos de transporte y recombinación que ocurren en la celda solar. Para ello se recurrieron a los métodos de medidas transitorias de pequeña modulación, extracción de cargas y espectroscopía de impedancia.

Las simulaciones computacionales determinaron que la cinidin-3-glucósida (C3G), principal componente del Zea Mays, sensibiliza la película de TiO_2 mediante un anclaje monodentado a través de uno de los grupos hidroxilo. Por su parte, la bixina, que compone a la Bixa Orellana, realiza el anclaje mediante el grupo carboxilo y mostró además una tendencia a la formación de aglomerados sobre el TiO_2 . La técnica de extracción de carga permitió establecer la distribución de estados trampa de las películas sensibilizadas. Las medidas transitorias de pequeña-modulación brindaron información acerca de las constantes de tiempo y del coeficiente de difusión. Se concluyó que la película sensibilizada con el C3G presentó una mayor densidad de estados trampa y un menor nivel en la banda de conducción lo que derivó en menores tiempos de vida del electrón. La película sensibilizada con la Bixina presentó una mejor difusión para sus portadores de carga libres. Esto fue corroborado con la espectroscopía de impedancia, en el que los parámetros de longitud de difusión señalaron a la celda con Bixina con una mejor eficiencia de recolección de cargas. Todos los resultados estuvieron en concordancia con las curvas características de corriente – voltaje y con la curva espectral de eficiencia de conversión de fotones incidentes a electrones (IPCE).

ABSTRACT

Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) are attractive solar-to-electric energy conversion devices due to their low-cost and flexible manufacturing. They are based on the sensitization of a wide bandgap semiconductor consisting of a nanoporous film with a large surface area. The dye, located on the surface of the film, plays the important role of absorbing light and injecting electrons into the conduction band of the semiconductor. Typically, inorganic compounds based on ruthenium complexes are employed as sensitizing molecules for CSSC. However, the use of these synthetic colorants has disadvantages such as high cost and toxicity. In contrast, natural colorants are easily extracted and their organic components, which also absorb sunlight, can be used as sensitizers for CSSC.

In this thesis work, colorants were extracted from Zea Mays and Bixa Orellana, natural products from Peru, for the sensitization of nanoporous titanium dioxide (TiO_2) films. The manufactured CSSCs were studied from the theoretical and experimental point of view in two main stages. In the first, the computational simulation of the dye molecules was performed using the TD-DFT method and the Dynamic Molecular Simulation (DMS) of the interaction between the dye and TiO_2 . The analysis was complemented with UV-Visible and infrared (FTIR) optical characterizations. In the second stage, the transport and recombination processes that occur in the solar cell were studied. For this, the methods of transient measurements of small modulation, extraction of charges and impedance spectroscopy were used.

Computational simulations determined that cinidin-3-glucoside (C3G), the main component of Zea Mays, sensitizes the TiO_2 film through a monodentate anchor through one of the hydroxyl groups. For its part, bixin, which makes up Bixa Orellana, anchors through the carboxyl group and also showed a tendency to form agglomerates on TiO_2 . The charge extraction technique allowed to establish the distribution of trap states of the sensitized films. Small-modulation transient measurements provided information about time constants and diffusion coefficient. It was concluded that the film sensitized with C3G presented a higher density of trap states and a lower level in the conduction band, which resulted in shorter electron life times. The Bixin sensitized film exhibited better diffusion for its free charge carriers. This was corroborated with impedance spectroscopy, in which the diffusion length parameters pointed to the Bixin cell with better charge collection efficiency. All the results were in agreement with the characteristic curves of current - voltage and with the spectral curve of efficiency of conversion of incident photons to electrons (IPCE).

1. INTRODUCCIÓN

1.1 EL PROBLEMA DE LAS FUENTES CONVENCIONALES DE ENERGÍA

La revolución industrial y todos sus descubrimientos marcaron un cambio de época para las siguientes generaciones. Esta transición dio paso a una economía basada principalmente en maquinarias de toda clase las cuales debían su funcionamiento a la combustión [1]. En un principio, el carbón parecía ser una buena opción, sin embargo, su combustión resultaba ser muy rápida y poco a poco se fue recurriendo a otros combustibles fósiles. Y así, a lo largo del tiempo, la humanidad se hizo cada vez más dependiente de este tipo de fuente de energía. El aumento de esta necesidad se demuestra en el progresivo incremento de la producción de combustibles fósiles desde el comienzo de la revolución industrial hasta llegar a nuestros días tal como se puede observar en la Figura 1.1.

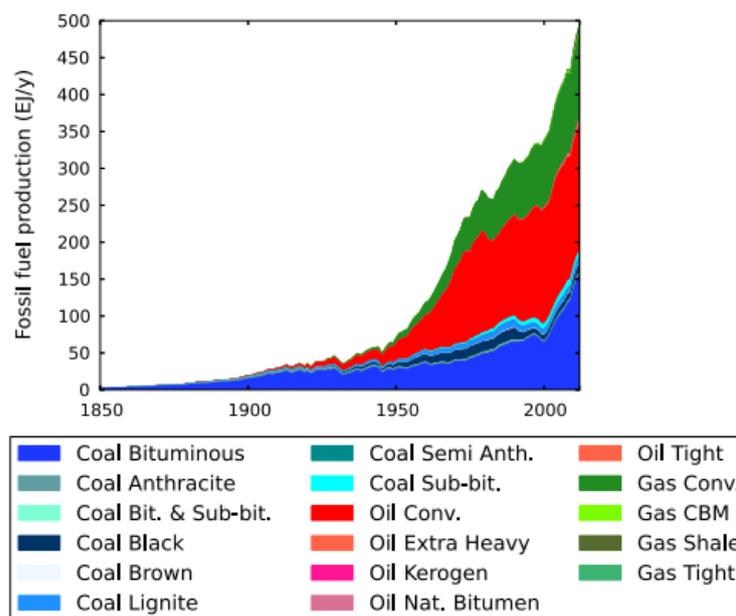


Fig. 1.1. Producción histórica de combustibles fósiles [2].

Se ha previsto, dados los niveles actuales de consumo, que las reservas naturales restantes de petróleo tendrán una duración de 40 a 50 años aproximadamente, las reservas de gas estarán disponibles para 70 años y el carbón debería ser suficiente para más de 200 años [3]. Sin embargo, es muy poco probable que los niveles de consumo no vayan en aumento debido al crecimiento de la economía en algunos países en desarrollo. Esto hará que con el pasar del tiempo los combustibles fósiles estén cada vez más cercanos a su agotamiento. Además de no ser una fuente inagotable, presentan también efectos negativos sobre el medio ambiente debido a que aumentan el efecto invernadero natural que causa el calentamiento global. Para que la Tierra permanezca a una temperatura constante, la energía de radiación entrante del sol debe ser igual a la energía saliente. Sin embargo, la radiación que abandona la superficie de la Tierra tiene una longitud de onda mucho más larga que corresponde principalmente a la parte infrarroja de todo el espectro. Esta radiación redispersada es absorbida en parte por la atmósfera terrestre, provocando el calentamiento del planeta. Los principales componentes de la atmósfera del planeta, que son el nitrógeno (78%) y el oxígeno (21%), no absorben en la región infrarroja por lo que no tienen un papel importante en el efecto invernadero. En cambio, gases como el vapor de agua, el CO₂, el metano, el ozono, el óxido nitroso y los clorofluorocarbonados, a pesar de ser casi transparentes a la radiación entrante, retienen parte de la radiación reflejada por la superficie de la Tierra por tener bandas de Absorción en la región infrarroja (Figura 1.2).

El calentamiento del sistema climático es indudable y desde la década de 1950, muchos de los cambios observados no tienen precedentes desde las últimas décadas a milenios [4]. La atmósfera y el océano se han calentado, las cantidades de nieve y de hielo han disminuido, el nivel del mar ha aumentado y las concentraciones de los gases de efecto invernadero han aumentado. Este aumento de gases de efecto invernadero, que es por contribución humana, se da principalmente por la combustión de los combustibles fósiles y la concentración adicional producida intensifica el efecto invernadero. La emisión global de dióxido de carbono (CO₂) por el uso de combustibles fósiles en el 2020 llegaron a 34 gigatoneladas (GT) [5]. Cada una de las últimas tres décadas ha sido sucesivamente más caliente en la superficie de la Tierra que cualquier década anterior desde 1850 [4]. Aunque hay voces dudosas que ponen en tela de juicio el origen antrópico de los cambios de temperatura en la Tierra, el 97% de los científicos del clima están de acuerdo en que las tendencias del calentamiento climático durante el siglo pasado se deban muy probablemente a la influencia humana [6].

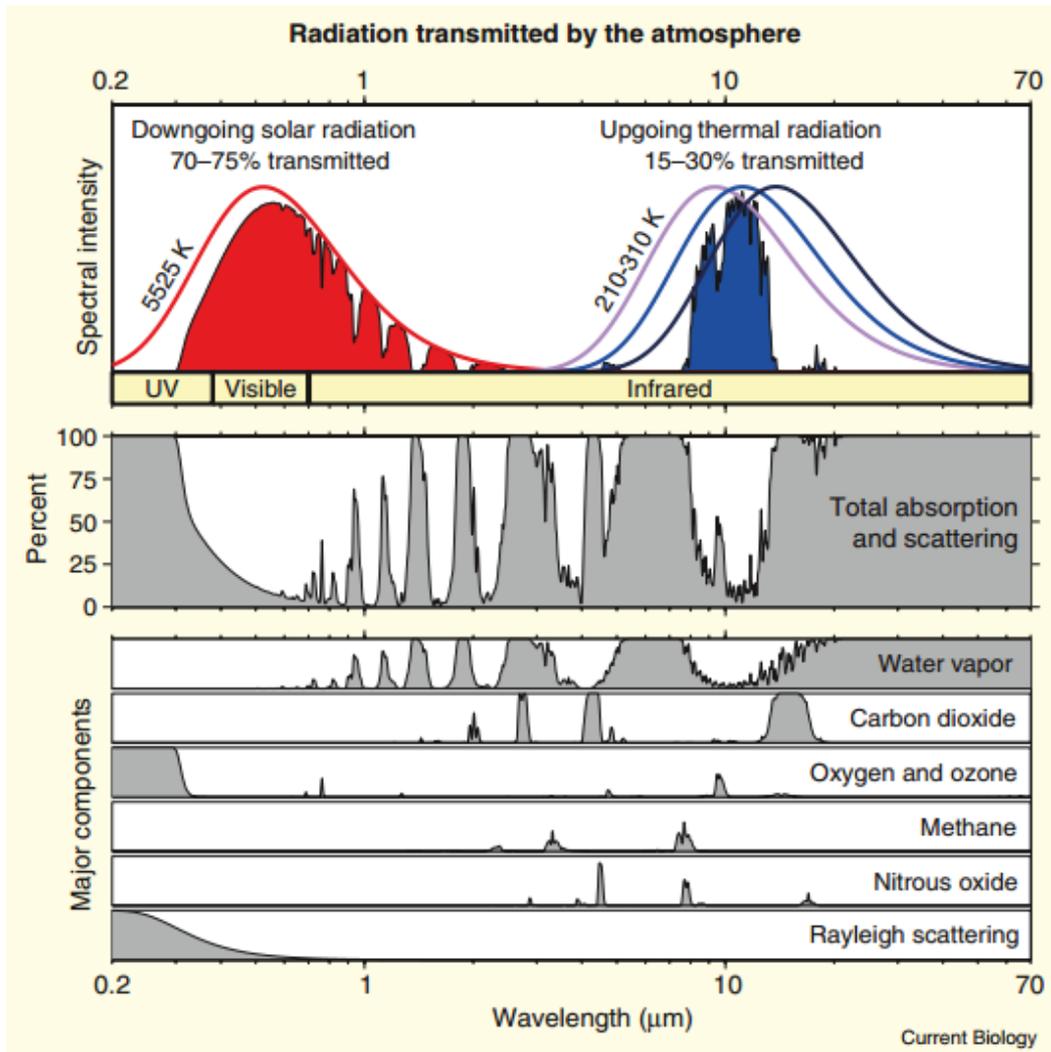


Fig. 1.2. Espectro de absorción generado por diversos gases de efecto invernadero y aerosol (panel inferior) y cómo afectan a la radiación solar entrante (parte superior izquierda) y la radiación térmica saliente desde la superficie de la Tierra (parte superior derecha) [7].

1.2. EL SOL COMO UNA GRAN FUENTE RENOVABLE DE ENERGÍA

Con los combustibles fósiles considerados ampliamente como negativos para el medio ambiente y teniendo en cuenta además su limitada disponibilidad para el futuro, se hace necesario plantear alternativas. Una de ellas es la energía nuclear la cual, a pesar de que no produce gases de efecto invernadero, genera residuos radiactivos que peligrosamente permanecen por cientos de años. Ante esto, la fuente ideal de energía debe ser natural y constantemente repuesta, es decir, debe ser renovable. Al 2018, el 11% de toda la energía consumida en el mundo provino de fuentes renovables (ver Figura 1.3), porcentaje mayor al 2.2% de la energía nuclear. Esto habla del aumento de

conciencia sobre la necesidad de encontrar una alternativa sostenible y no contaminante para el medio ambiente.

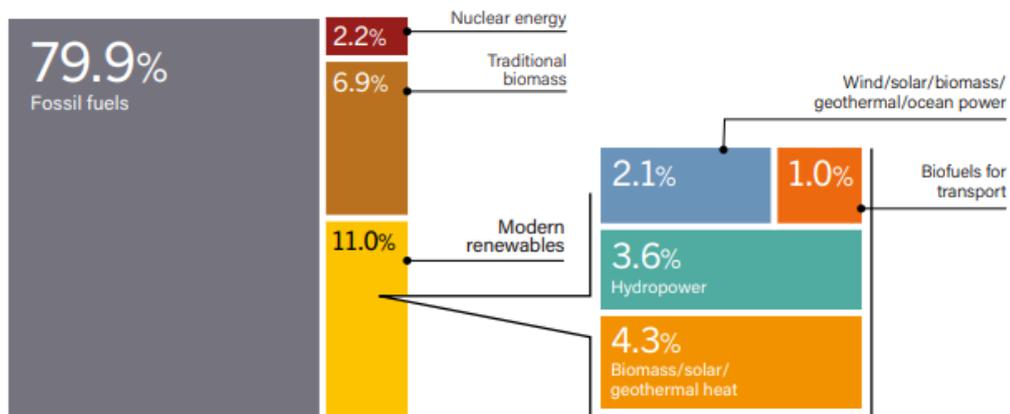


Fig. 1.3. Distribución final estimada del consumo total de energías renovables, 2018 [8].

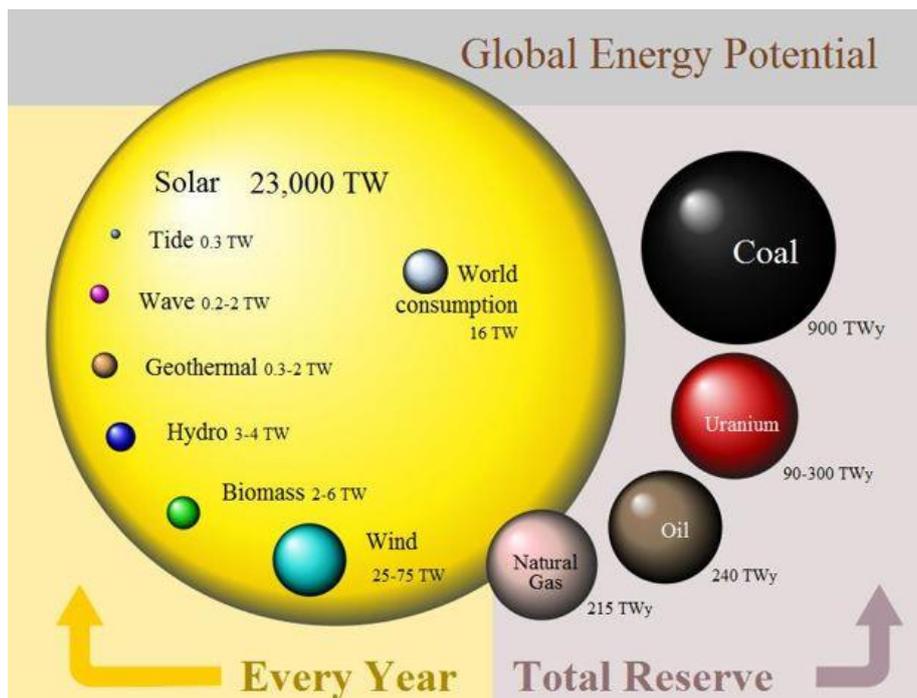


Fig. 1.4. Esquema comparativo entre las reservas energéticas finitas y renovables [10].

Durante el 2019, el consumo total mundial de energía ascendió a los 19.77 TW [9] y se espera que esta cifra aumente con los años. Teniendo en cuenta esta cifra, una de las opciones más obvias para suplir esta gran necesidad energética es precisamente la mayor fuente natural de energía disponible con la que cuenta el planeta, el Sol. El

potencial de aprovechamiento total de la energía solar por año es de 23.000 TW [10] lo cual es mucho mayor que la cantidad de energía requerida por la población humana. Si tan sólo una pequeña fracción puede ser convertida a formas de energía utilizable, no habría preocupación sobre el abastecimiento de energía. Por ello, se han dirigido los esfuerzos en desarrollar dispositivos que sean capaces de recolectar de una forma cada vez más eficiente la energía de esta gran fuente de energía.

1.3. EVOLUCIÓN Y CLASIFICACION DE LOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.

En 1839, el físico francés Edmond Becquerel demostró experimentalmente por primera vez el efecto fotovoltaico [11]. Gracias a este efecto, comenzaron los intentos por desarrollar dispositivos que sean capaces de generar electricidad a partir de luz solar. No fue hasta 1954 que los laboratorios Bell presentaron la primera generación de las celdas solares modernas utilizando películas de Silicio como material absorbedor de luz. Los inventores fueron Gerald Pearson, Daryl Chapin y Calvin Souther Fuller quienes luego patentaron el dispositivo que alcanzó un 8% de eficiencia [12]. Esta tecnología ha ido avanzando con el tiempo y al día de hoy se puede afirmar que más del 90% de la fotovoltaica mundial se encuentra dominada por las celdas basadas en películas cristalinas de Silicio [13].

El entendimiento de los procesos involucrados en los semiconductores requiere, a su vez, entendimiento de los mecanismos primarios de la generación de portadores de carga y su movilidad en estos materiales. Podemos repasar los puntos más básicos. En un semiconductor, los niveles orbitales moleculares ocupados más altos y los desocupados más bajos (HOMO y LUMO, por sus siglas en inglés) de los átomos constituyentes o moléculas, convergen en la banda de valencia y banda de conducción, respectivamente. En la ausencia de dopantes el nivel de Fermi del semiconductor se encuentra en el punto medio de separación de ambas bandas. Al dopar el material con donadores de electrones (dopaje tipo n) le damos al material un exceso de electrones y el nivel de Fermi se mueve acercándose mucho a la banda de conducción. Similarmente, dopar al material con aceptores de electrones (dopaje tipo p) agota el número de electrones disponibles y el nivel de Fermi se desplaza muy cerca a la banda de valencia. La excitación óptica del semiconductor con la luz de energía superior a la separación del bandgap (brecha de energía entre la banda de conducción y de valencia) conduce a la generación de portadores de carga libres, que son los electrones (e-) y sus vacantes, los huecos (h+). En una juntura compuesta de un material tipo n y otro del tipo p, la separación de cargas ocurre debido a la flexión de las bandas de energía en las

proximidades de la interfaz (ver Figura 1.5). Con la luz se crean portadores adicionales de carga y el nivel de Fermi se divide en dos cuasi-niveles de Fermi en las regiones tipo p y tipo n; cuanto mayor es la intensidad de luz mayor es la separación. Cerca de la interfaz ambos cuasi-niveles de Fermi colapsan y se produce una conexión, este cambio en los niveles de Fermi representa el voltaje de circuito abierto V_0 . La separación de portadores de carga producida permite su recolección selectiva y una conversión neta de luz solar a energía eléctrica.

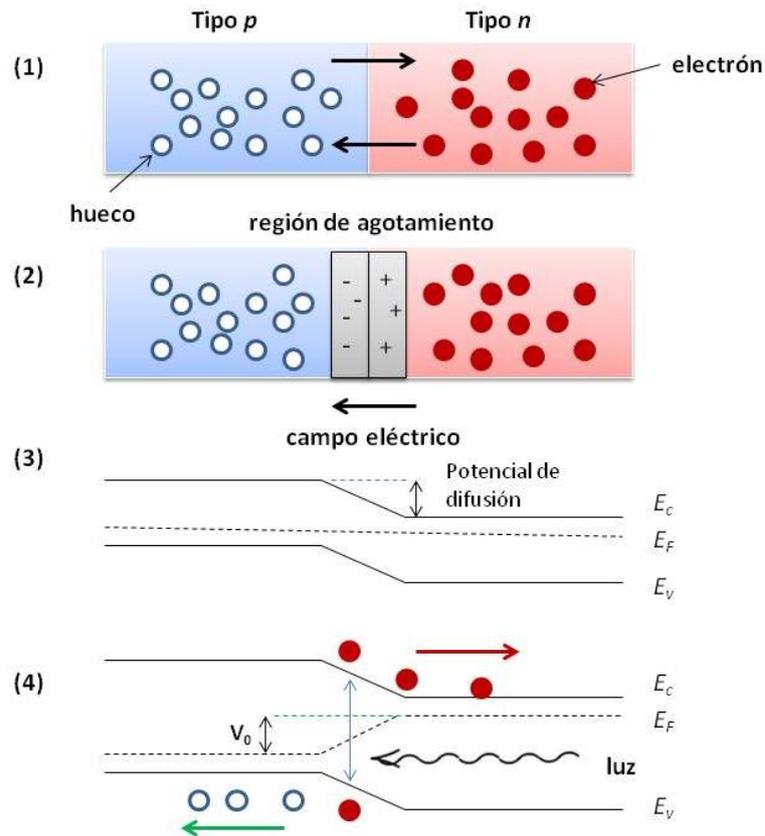


Fig. 1.5. Esquema de la juntura p-n antes (1) y después de la formación de la región de agotamiento (2). Se muestra también el diagrama de bandas en el equilibrio térmico (3) y durante su iluminación (4).

Martin Green, ha agrupado las celdas solares fotovoltaicas en tres principales categorías basándose en la naturaleza del material, la máxima conversión de eficiencia y los costos asociados [14]. La primera generación de celdas solares de las que ya se ha hablado un poco, utilizan materiales de la más alta pureza con la menor cantidad de defectos estructurales posibles (cristales monocristalinos). Usualmente se fabrican usando un proceso de difusión con obleas de Silicio y son, como ya se mencionó antes, la tecnología dominante en la producción comercial. La segunda generación de celdas solares se caracteriza por el uso de depósitos epitaxiales muy delgados de

semiconductores con concentradores. Hay dos clases de celdas fotovoltaicas epitaxiales: las espaciales y las terrestres. Las celdas espaciales usualmente presentan las eficiencias más altas, pero tienen un costo por vatio más alto. La llegada de películas delgadas de Ga y As para aplicaciones espaciales han sido desarrolladas en los últimos años y para diciembre de 2014 se logró un record mundial de eficiencia con un 45% utilizando precisamente celdas solares de multijuntura con concentradores [15]. En las celdas solares terrestres la película delgada se ha desarrollado usando procesos de bajo costo, pero tienen una eficiencia más baja y, por razones evidentes, se cuestionan para aplicaciones espaciales. Esta generación de celdas solares constituye un pequeño segmento del mercado fotovoltaico terrestre.

Existe un límite teórico de eficiencia para las celdas basadas en juntura p-n conocido como límite de Shockley-Queisser. La tercera generación de celdas solares que se proponen en la actualidad puede definirse como todos aquellos sistemas fotovoltaicos que pueden potencialmente ofrecer una eficiencia por encima de este límite. Las celdas tándem, las celdas de portadores calientes, la generación multiexcitónica, las celdas multibandas y las termofotovoltaicas conforman los esquemas ideados para este objetivo. Esta tercera generación de celdas solares busca otorgar electricidad a gran escala a un precio competitivo mediante celdas solares muy efectivas fabricadas con técnicas que permitan la fácil producción en masa. De lograrlo, el impacto en la economía sería enorme, convirtiendo a los dispositivos fotovoltaicos en una de las opciones más baratas para la futura producción de energía.

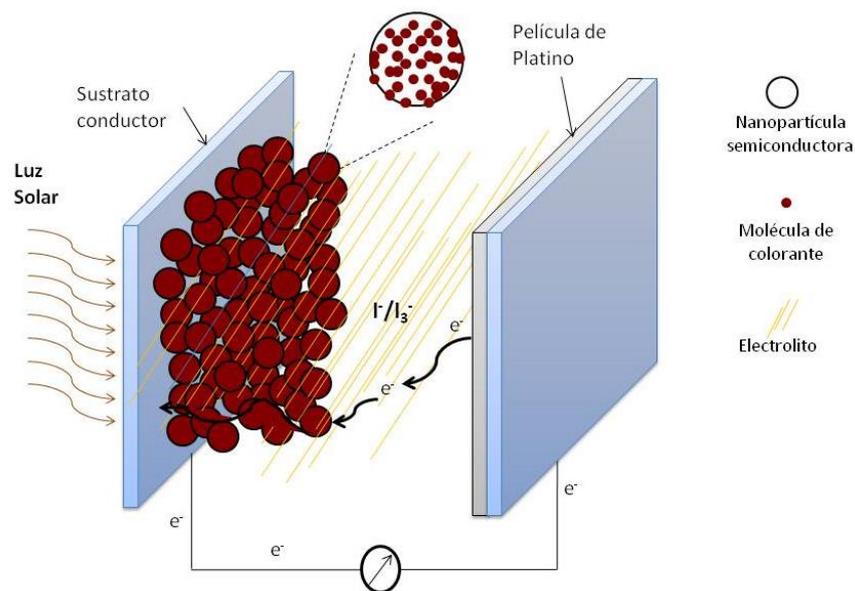


Fig. 1.6. Esquema simplificado de una celda solar sensibilizada con colorante.

En 1991, Grätzel y O'Regan presentaron una celda solar fotovoltaica basada en materiales de mediano y bajo costo con un proceso de fabricación potencialmente barato [16], se trata de las Celdas Solares Sensibilizadas con Colorante (CSSC). La CSSC realiza la absorción óptica y los procesos de separación de cargas gracias a la asociación de un sensibilizador, como material absorbedor de luz, y un semiconductor de band-gap ancho de morfología nanocrystalina. En esta configuración los principales componentes son una capa de nanopartículas de dióxido de titanio sensibilizados por un colorante metal-orgánico basado en un complejo de Rutenio. La película sensibilizada está rodeada por una solución electrolítica de I^-/I_3^- preparada en un solvente orgánico, este mediador redox interactúa también con una delgada película de Platino que hace las veces de contraelectrodo de la celda solar (Fig. 1.6). Los fotones que ingresan pueden ser capturados eficientemente a pesar de que la superficie sólo esta cubierta con una monocapa de colorante, la razón es que la estructura mesoporosa tiene un área superficial mil veces más grande que su homólogo compacto. Con ello, lograron en un primer momento eficiencias de conversión de energía de 7.1 a 7.9% [17], que hacían de este dispositivo una alternativa comercialmente realista y prometedora. La utilización de las propiedades a escala nanométrica del dispositivo le permite ofrecer características muy atractivas al mercado fotovoltaico como son el bajo costo de inversión y producción, las oportunidades de diseño, la flexibilidad, su peso ligero, celdas bifaciales que permiten la captura de luz desde todos los ángulos, entre otras ventajas. Todos estos aspectos, le dan a la CSSC toda la potencialidad de una tecnología correspondiente a la tercera generación de celdas solares.

1.4. COLORANTES NATURALES COMO ALTERNATIVA PARA LA FABRICACION DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS

1.4.1. Colorantes basados en Rutenio

Debido al importante rol que cumple en la absorción de la luz solar y en la conversión de la energía solar a eléctrica, el colorante sensibilizador ha sido objeto de numerosos estudios los cuales se han centrado en la ingeniería molecular de diversos complejos metal-orgánicos y otros colorantes orgánicos. De entre ellos, los complejos de transición de coordinación basados en Rutenio han sido los más exitosos logrando eficiencias alrededor del 11% [18], [19] bajo iluminación estándar "global air mass AM1.5 (1000W/m²)". Dentro de los sensibilizadores de este tipo más conocidos podemos nombrar al cis-bis(isotiocianato)bis(4,4-di ácido carboxílico-2,2-bipiridina) Ru (II) codificado como N3 o "red dye"; al di(tetrabutilamonio) cis-bis(isotiocianato) bis (4-ácido carboxílico-4-carboxilato-2,2-bipiridina) Ru (II) codificado como N719 y también al tris

(isotiocianato) -2,2,2 "-terpiridil-4,4,4" -tricarbolilato Ru (II) codificado como N749 o "black dye" (Fig. 1.7). Su alta eficiencia se debe a su excelente estabilidad química, sus favorables propiedades fotoelectroquímicas y a su intenso rango de absorción desde el visible hasta la región infrarroja cercana [20], [21]. Sin embargo, la desventaja de estos sensibilizadores es su complicada y costosa síntesis, además de que la presencia del Rutenio en estos complejos los hace perjudiciales al medio ambiente. Por otro lado, presentan una tendencia a la degradación en la presencia de agua lo que haría disminuir su desempeño en lugares de mucha humedad [22], [23].

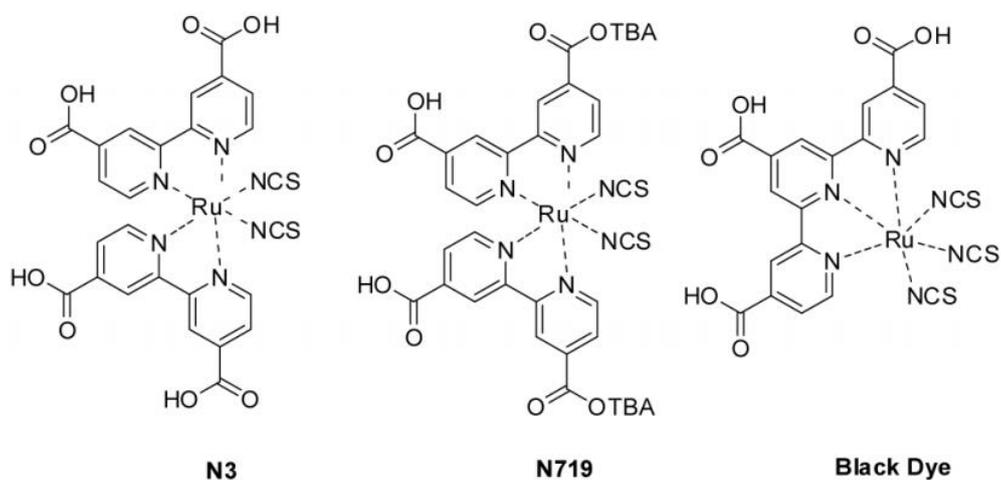


Fig. 1.7. Estructuras de los sensibilizadores basados en Rutenio N3, N719 y Black Dye [24].

1.4.2. Colorantes Naturales

Se han encontrado en la naturaleza una variedad de productos a partir de los cuales es posible obtener colorantes que cumplan la función de sensibilizador en las CSSCs. Estos colorantes naturales son considerados una alternativa prometedora debido a sus sencillas técnicas de preparación, bajo costo, completa biodegradación, alta disponibilidad, grado de pureza y, lo más importante, la no presencia de metales nobles [25]. Los colorantes naturales pueden ser agrupados, de acuerdo a una estructura común y a su base biosintética (ver Tabla 1.1), en cuatro grupos principales: Los flavonoides, cuyo subgrupo principal son las antocianinas [26], [27], [36], [28]–[35], las betalainas [37]–[40], las clorofilas [38], [41]–[44] y los carotenoides [45]–[47], todos ellos con antecedentes de haber sido utilizados como sensibilizadores.

Los pigmentos más obvios y generalizados de las plantas son, por supuesto, las clorofilas. Luego, asociado también con la fotosíntesis y encargado de otorgar colores brillantes a las flores y frutas, tenemos a los carotenoides. Los carotenoides están presentes en todas las plantas fotosintéticas y también en bacterias fotosintéticas como la *Erwinia* y la *Rhodobacter*. Otro grupo importante de presencia generalizada son los flavonoides. Hay varios tipos principales de flavonoides, sin embargo, solo unos pocos de estos proporcionan pigmentos a las plantas, en particular las antocianinas y las proantocianidinas. Por último, tenemos a las betalainas. De los colorantes vegetales, las betalainas son los más restringidos taxonómicamente y se encuentran solo en unas pocas familias del orden de los Caryophyllales y algunos hongos. Curiosamente, su ocurrencia es mutuamente exclusiva al de las antocianinas, es decir, no se conoce especie vegetal que produzca tanto antocianinas como betalainas [48].

Tabla 1.1. Principales colorantes presentes en las plantas y su ocurrencia en otros organismos [49].

Pigmento	Tipos comunes	Ocurrencia
Clorofila	Clorofila	Todas las plantas fotosintéticas.
Carotenoides	Carotenos	Plantas fotosintéticas y bacterias
	Xantofilas	Retenido en el organismo de algunas aves, peces y crustáceos.
Flavonoides	Antocianinas	Ampliamente común en plantas incluyendo angiospermas, gimnospermas, helechos y briofitas.
	Aurones	
	Chalcones	
	Flavonoles	
	Proantocianidinas	
Betalainas	Betacianinas	Caryophyllales y algunos hongos
	Betaxantinas	

Si bien los colorantes naturales logran adecuarse como sensibilizadores en la celda solar, las eficiencias de conversión obtenidas aún son insatisfactorias en comparación con los sensibilizadores basados en Rutenio, y no es para menos. Los compuestos que conforman estos colorantes han sido desarrollados por evolución natural y es difícil controlar su disposición estructural para que cumpla su rol de sensibilizadores de la mejor manera. Es por eso que resulta importante conocer a fondo la naturaleza de los

compuestos contenidos en los distintos productos naturales de los cuales se extraen los colorantes. El estudio de su interacción frente a los componentes de la celda solar así como de sus capacidades para la absorción de luz solar y posterior conducción de cargas permitirá plantear nuevas propuestas en el camino de la preparación de los colorantes para un mejor rendimiento.

Los colorantes escogidos para su estudio en este trabajo de tesis son las antocianinas provenientes del *Zea Mays* (Maíz Morado) y la bixina proveniente de la *Bixa Orellana* (Achiote). Estos productos son ampliamente producidos en el Perú y los colorantes que de ellos se derivan tendrían todo el potencial para reemplazar a los colorantes artificiales de uso extendido en la fabricación de celdas solares.

El maíz morado (*Zea Mays L.*) es una variedad de maíz cultivada originalmente en el Perú y que hoy se extiende por toda Latinoamérica. El maíz morado es rico en contenido de antocianinas, las cuales le otorgan el color morado característico a este tipo de maíz. Sobre el grupo de antocianinas presentes, se ha informado de la existencia de la cianidina-3-glucósido, como la principal, la pelargonidina-3-glucósido, y la peonidina-3-glucósida [50], [51]. En el Perú se puede distinguir cinco tipos naturales de maíces morados y dos variedades mejoradas [52]. El maíz canteño es el más consumido en el mercado de Lima y es el tipo de maíz utilizado para este trabajo. Con respecto a la cantidad de antocianina que presenta el maíz, la mayor concentración de antocianina no se encuentra en el grano sino en la coronta [53], que es la parte del maíz no comestible.

El Achiote (*Bixa Orellana*) es un arbusto tropical originario del suroeste del Amazonas que lleva una fruta roja no comestible con alrededor de 50 semillas. A partir de las semillas de achiote, se obtiene un extracto de color rojo oscuro, que se utiliza ampliamente para colorantes y aromatizantes. El pericarpio de las semillas contiene una alta concentración de carotenoides, está compuesto de hasta 80% del carotenoide 9'-cis-bixina o α -bixina; el 20% restante incluye trans- y cis-norbixina [54].

1.5. OBJETIVOS

1.5.1. Objetivo General

El principal objetivo de esta tesis es estudiar a profundidad el desempeño de los colorantes naturales obtenidos a partir del *Zea Mays* y *Bixa Orellana* para la captación de la luz solar y posterior producción de corriente en celdas solares basadas en películas nanoestructuradas de dióxido de titanio. Los análisis se harán desde el punto de vista

teórico, mediante simulaciones computacionales, y desde el punto de vista experimental por medio de las caracterizaciones ópticas de los colorantes y del “*toolbox*” de la celda solar.

1.5.2. Objetivos Específicos

- Extraer los colorantes naturales a partir del Zea Mays y Bixa Orellana para la sensibilización de las películas nanoestructuradas de TiO₂ y posterior fabricación de las celdas solares.
- Caracterizar los colorantes naturales en solución y sobre la película de TiO₂ por medio de espectroscopía Uv-Visible e Infrarrojo.
- Estudiar la interacción de los sistemas TiO₂/colorante mediante los métodos teóricos computacionales DFT, TD-DFT y Simulación Dinámica Molecular.
- Caracterizar las celdas solares fabricadas mediante las técnicas que conforman el “*toolbox*” como son las curva características de corriente – voltaje (IV), IPCE, medidas de señales transitorias, extracción de carga y espectroscopía de impedancia electroquímica.
- Analizar los resultados teóricos y experimentales obtenidos para plantear mecanismos de sensibilización y entender el comportamiento del transporte electrónico ocurrido en la celda solar.

1.5.3. Estrategia y estructura de la tesis

La estrategia a seguir consiste en tomar dos rutas distintas y a la vez complementarias para el estudio de los colorantes. La primera se centra en analizar las propiedades de los colorantes y cómo éstos pueden adecuarse al sistema de la celda solar, se investiga principalmente la interacción entre el colorante y el dióxido de titanio mediante métodos computacionales. La segunda, de perspectiva más amplia, analiza el dispositivo completo y se investigan los procesos de transporte y recombinación de los portadores de carga originados desde y por la excitación de los colorantes.

En este sentido, previamente en el capítulo 2, se describirán los principios generales del funcionamiento de las CSSC. En el capítulo 3, describiremos la metodología utilizada para el estudio y caracterización tanto de los colorantes como del dispositivo completo de la celda solar. Siguiendo la misma línea, en el capítulo 4, describiremos el fundamento teórico de los métodos ab initio utilizados en los modelamientos computacionales. Por su parte, el capítulo 5 se encargará de explicar todo el

procedimiento experimental realizado a lo largo de la tesis. La primera ruta de estudio será desarrollada en el capítulo 6. Los colorantes serán caracterizados y modelados para explorar sus cualidades ópticas y energéticas como sensibilizadores. La interacción colorante/dióxido de titanio será analizada mediante el método DFT y simulación dinámica molecular. El capítulo 7 dará paso a los resultados de las caracterizaciones optoelectrónicas de la CSSC. Aquí, las medidas de señales transitorias y de carga extraída ocuparán un lugar central para obtener los principales parámetros característicos de los distintos procesos electrónicos que ocurren en la celda solar enfocándose principalmente en las interfaces que involucran al colorante. Los resultados serán corroborados mediante un análisis por espectroscopía de impedancias. Finalmente, en el capítulo 8, todo el conocimiento adquirido mediante el recorrido de estas rutas de estudio será consolidado en el desarrollo de la discusión de donde obtendremos las conclusiones del trabajo.

2. CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTE BASADAS EN TiO₂

En la actualidad, las celdas fotovoltaicas tradicionales son las más utilizadas para la conversión de energía solar. Estos dispositivos hacen uso de materiales semiconductores altamente puros (evitando defectos e interfaces) y se valen de un campo eléctrico interno que ayuda a la separación del par electrón-hueco fotogenerado. Además, para una óptima absorción de la energía solar, es deseable utilizar semiconductores de band gap estrecho. En este sentido, la CSSC es toda una innovación ya que se basa en semiconductores nanoestructurados con un band gap amplio. Este semiconductor trabaja sin la necesidad de un campo eléctrico interno y cuenta ya con un alto grado de pureza siendo sus defectos intrínsecos responsables de la buena conductividad con la que cuentan. Una característica única de estos dispositivos que las distingue de otras tecnologías de celdas solares es que en ellas la absorción óptica y la generación de cargas son funciones separadas, por ello, un aspecto crucial para el buen funcionamiento de la CSSC es la bien delimitada presencia de las interfaces en su sistema interno. La columna vertebral de una típica CSSC es una capa mesoporosa de nanopartículas de dióxido de titanio. Adherida a la superficie del óxido hay una monocapa de moléculas de colorante, que son responsables de captar la luz. La película sensibilizada está rodeada por una solución electrolítica de alta fuerza iónica, generalmente compuesta por un solvente orgánico que contiene un par redox yoduro/triyoduro (Figura 2.1). La presencia de esta red interpenetrante de enorme área activa otorga a este sistema propiedades muy interesantes y un buen prospecto de mejoras en la eficiencia del dispositivo. El presente capítulo repasa de forma resumida los principios fundamentales de operación y las principales características de los componentes de un dispositivo tan complejo como lo es la CSSC.

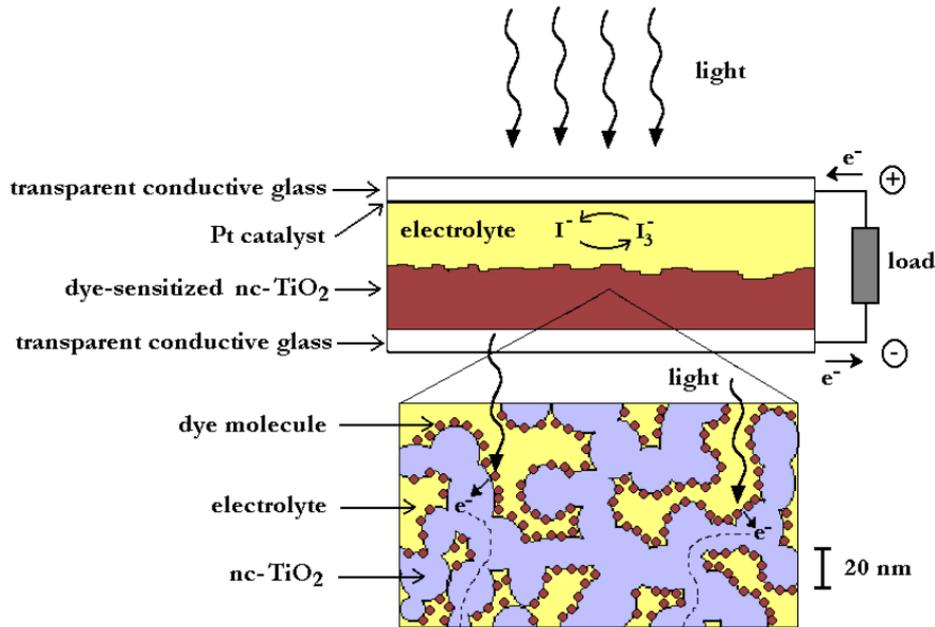


Fig. 2.1. Representación esquemática de la estructura y componentes de la CSSC [55].

2.1. PRINCIPIO OPERACIONAL

Dentro de una CSSC existen varios procesos de transferencia electrónica las cuales se dan en paralelo y en constante competición. Los procesos básicos de la transferencia del electrón en una CSSC y las reacciones que se producen se muestran en la Fig. 2.2 y en la Tabla 2.1 respectivamente. Bajo iluminación, la fotoexcitación del colorante resulta en la inyección de un electrón en la banda de conducción del semiconductor. De esta manera, el sensibilizador oxidado puede recombinarse con el electrón inyectado o puede ser regenerado por el donador de electrones en el electrolito. Puede ocurrir también la relajación del colorante excitado antes de la inyección del electrón. El electrón fotogenerado viaja a través de la película mesoporosa por un proceso de camino aleatorio hacia el contacto externo [56], [57]. El electrón extraído, puede entonces realizar trabajo en el circuito externo y retornar al contraelectrodo. Las especies oxidadas en el electrolito, producidas tras la regeneración del colorante, se difunden hacia el contraelectrodo (recubierto con platino) donde son nuevamente reducidas, cerrando el ciclo regenerativo.

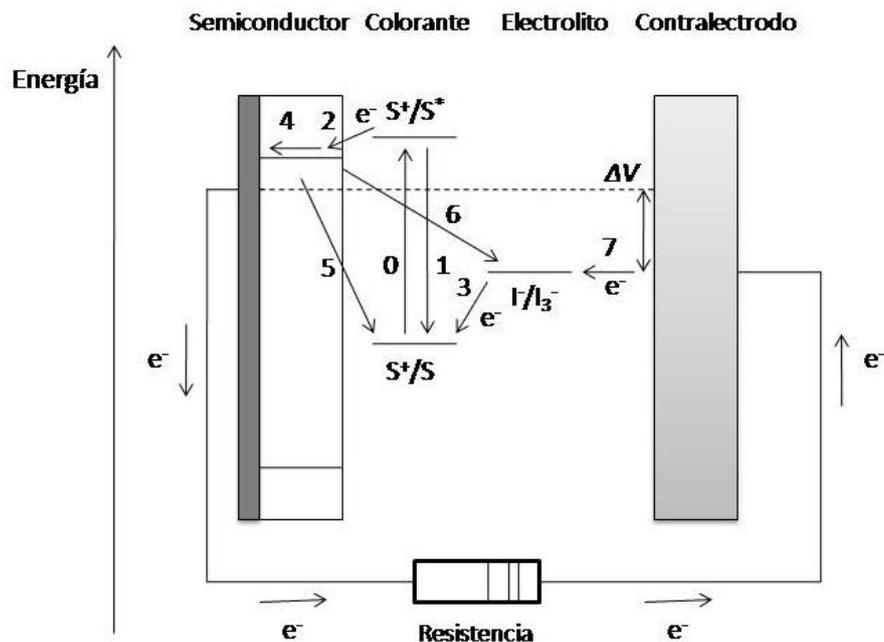


Fig. 2.2. Esquema del principio de funcionamiento de una Celda Solar Sensibilizada con Colorante basada en los niveles energéticos. Los procesos de transferencia del electrón están indicados por los números 1-7.

Tabla 2.1. Reacciones que describen el funcionamiento de una CSSC. El estado fundamental, excitado y oxidado del colorante están denotados por S, S* y S+ respectivamente. SC: semiconductor, BC: banda de conducción, TCO: óxido conductor transparente.

(0) Fotoexcitación	$S + h\nu \rightarrow S^*$
(1) Relajación	$S^* \rightarrow S + h\nu$
(2) Inyección del electrón	$S^* \rightarrow e_{BC}^-(SC) + S^+$
(3) Regeneración del colorante	$2S^+ + 3I^- \rightarrow 2S + I_3^-$
(4) Transporte del electrón	$e_{BC}^-(SC) \rightsquigarrow e^-(TCO)$

(5) Recombinación con el colorante	$S^+ + e_{BC}^-(SC) \rightarrow S$
(6) Recombinación con el mediador redox	$2e_{BC}^-(SC) + I_3^- \rightarrow 3I^-$
(7) Reacción en el contraelectrodo	$I_3^- + 2e^-(Pt) \rightarrow 3I^-$

Las CSSC son sistemas altamente complejos. Los múltiples procesos interconectados unos con otros y la complejidad química del dispositivo hacen que sea difícil estudiar separadamente cada proceso sin que se afecte el funcionamiento de la celda. De hecho, estos procesos deben ser estudiados en el dispositivo completo debido a que cada una de sus características se ven afectadas por el funcionamiento general.

2.2. ENERGÉTICA

La posición de los niveles de energía en la interfaz semiconductor / colorante / electrolito son de gran importancia para el funcionamiento de la CSSC. Estos niveles son mostrados convencionalmente en esquemas simplificados como el diagrama de la figura 2.2. Se debe tener cuidado en no tomar un diagrama como el de esta figura para interpretaciones y análisis de la situación energética de una CSSC. El potencial electroquímico de los electrones en un semiconductor está referido normalmente en términos de energía como el cuasi nivel de Fermi, E_F , y en el caso de una solución electrolítica, se le denomina frecuentemente como el potencial redox. Frecuentemente, los niveles de energía del colorante son reportados como niveles HOMO/LUMO que, por sus siglas en inglés, indican el mayor nivel orbital molecular ocupado y el menor orbital molecular desocupado, respectivamente. El voltaje generado bajo iluminación corresponde a la diferencia entre los potenciales electroquímicos del electrón en los dos contactos, el cual para una CSSC se trata de la diferencia entre el cuasi nivel de Fermi de los electrones en la capa mesoporosa y el potencial redox del electrolito. En el equilibrio o, puede decirse también, en oscuridad, los potenciales electroquímicos del semiconductor (o cuasi nivel de Fermi) y del electrolito deben ser iguales. En suma, la potencia eléctrica es generada sin transformación química permanente.

Cuando el colorante absorbe la luz solar, un electrón es excitado desde el mayor nivel orbital molecular ocupado HOMO hasta el menor nivel orbital molecular desocupado LUMO. La energía de excitación ΔE^* almacenada corresponde a la energía de transición 0-0 entre los niveles vibracionales más bajos del estado fundamental y el estado

excitado, es decir, $\Delta E^* = \Delta E_{0-0}$. Los niveles de energía de las distintas especies redox en la CSSC no son discretos pero están distribuidos en un cierto rango de energía debido a la fluctuación en la capa de solvatación en los alrededores de las moléculas y puede ser representada usando un diagrama Gerisher. El diagrama incluye la distribución de funciones de los estados oxidado y reducido de los distintos componentes, los cuales difieren del nivel de Fermi por la energía de reorganización (λ) que surge de la redistribución del solvente durante la reacción redox.

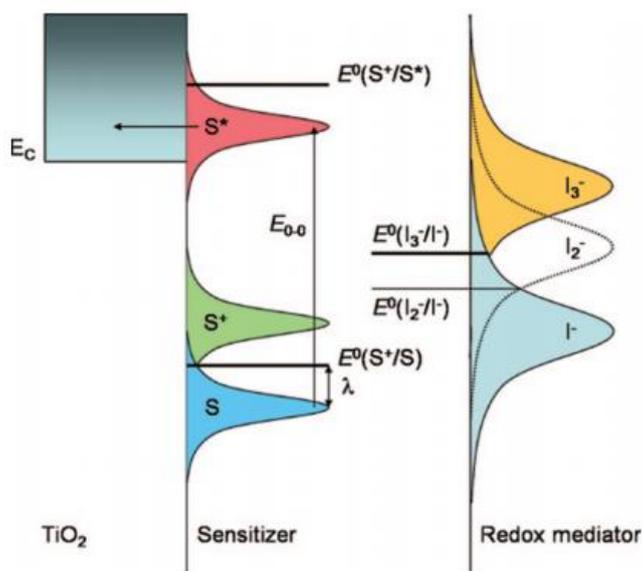


Fig. 2.3. Diagrama Gerisher de una celda solar sensibilizada con electrolito yoduro/triyoduro. Se indica el nivel de la reacción inestable del diyoduro intermedio (I_2^-) [58].

Se tiene en la Figura 2.3 el Diagrama Gerisher para la inyección del electrón en el estado excitado desde la superficie del sensibilizador hacia la densidad de estados de la película mesoporosa de TiO_2 , las funciones de distribución de los estados vacíos (especies oxidadas) y ocupados (especies reducidas) para el estado fundamental y para el estado excitado están dibujados con áreas iguales indicando que la concentración de las diferentes especies es la misma. Las diferencias en la concentración conducirán a distintos niveles de Fermi $E_{F,redox}(S/S^+)$ y $E_{F,redox}^*(S^*/S^+)$, y, de esta forma, a distintas fuerzas de conducción para la inyección del electrón y para la regeneración del colorante oxidado de parte del electrolito. Las concentraciones reales de las distintas especies en una CSSC dependerán de varios factores tales como los niveles de Fermi del semiconductor y electrolito, la carga de colorante, el coeficiente de extinción (que define cuan fuertemente el colorante absorbe la luz a una longitud de onda dada) y la intensidad de la luz.

2.3. CINÉTICA

La separación de cargas en la celda solar está determinada por la competición cinética entre los diferentes procesos que toman lugar en ella. Esto, en contraste con una celda fotovoltaica de juntura p-n en el que la separación de cargas se crea por un campo eléctrico. La figura 2.4 muestra las constantes de tiempo típicas para los procesos de transferencia interfacial del electrón en una celda sensibilizada convencional basada en yoduro/triyoduro con un sensibilizador de rutenio.

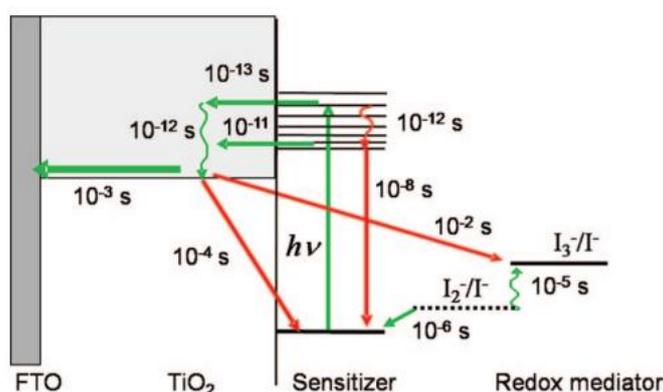


Fig. 2.4. Ilustración de la cinética de la transferencia interfacial del electrón en una CSSC convencional basada en yoduro/triyoduro y sensibilizada con colorante de Rutenio. Los procesos de recombinación están indicados con las flechas rojas[58].

Uno de los hallazgos más asombrosos en las investigaciones sobre CSSC es la inyección ultrarápida del electrón desde el colorante excitado del complejo de Rutenio hacia la banda de conducción del electrón (reacción 2) al igual que el transporte de carga altamente eficiente a través de la película mesoporosa (reacción 4). A pesar de que los detalles del mecanismo del proceso de inyección aún continúan en debate, en general se acepta que se ha observado tiempos de hasta femtosegundos para este tipo de sensibilizadores adheridos directamente a la superficie del semiconductor [59].

Por otro lado, el tiempo en el que el electrón permanece en el estado excitado del colorante hasta su decaimiento al estado fundamental (reacción 1), denominado tiempo de vida del estado excitado del colorante, es de 20-60 ns para los complejos de Rutenio usados típicamente [60]. Si bien la diferencia en las escalas de tiempo parece notable, la eficiencia de inyección del electrón ha sido muy debatido, dado que en un dispositivo real dicha eficiencia puede ser menor comparándolo sólo la película sensibilizada, esto debido a los cambios en la banda de conducción del TiO₂ como resultado de la agregación del electrolito [61], [62].

La interceptación del colorante oxidado por el electrón donador, proveniente normalmente del I^- , se da en el dominio de los microsegundos. La cinética de la reacción de transferencia 'de regreso' del electrón desde la banda de conducción hasta el sensibilizador oxidado sigue una ley de tiempo multiexponencial, ocurre en escalas de tiempo que van desde los microsegundos hasta los milisegundos dependiendo de la concentración de los electrones y por ende de la intensidad de la luz. La recombinación de los electrones en el TiO_2 con los aceptores del electrolito está referida normalmente como el tiempo de vida del electrón. Los tiempos de vida observados con el I^-/I_3^- son muy largos (1 - 20ms) comparados con otros sistemas redox usados en CSSC, lo cual explica el éxito de esta dupla redox.

2.4. COMPONENTES DE TRABAJO

2.5.1. La película semiconductora mesoporosa

El semiconductor es el soporte físico de las moléculas sensibilizadoras y el medio conductor de los electrones en la CSSC. Además, la estructura mesoporosa de la película es crucial para una gran carga de colorante en el semiconductor. Los electrodos mesoporosos son muy diferentes comparados con sus análogos compactos debido a que (i) la conductividad inherente de la película es muy baja, (ii) el pequeño tamaño de las partículas coloidales individuales no soporta un campo eléctrico incorporado, y (iii) las partículas óxidas y el electrolito contenido en los poros forman redes interpenetrantes cuyos límites de fase producen una juntura con una enorme área de contacto. Estas películas pueden ser vistas como un ensamble de partículas individuales a través del cual los electrones se mueven pasando de una partícula a otra. Los electrones fotoinyectados en las nanopartículas provenientes del colorante son cargas compensadas por los iones en el electrolito. Debido a que típicamente los semiconductores no se encuentran dopado electrónicamente, y que además se encuentran rodeadas por iones en el electrolito, no poseen un campo eléctrico interno y no muestran una banda de flexión energética significativa.

El TiO_2 con su amplio band gap ha sido de lejos el material más utilizado para la fabricación de los fotoelectrodos de las celdas. El dióxido de titanio es un material muy versátil, no tóxico, barato y químicamente estable y su desempeño en la CSSC ha sido extensamente probado. El dióxido de titanio (TiO_2) existe en tres formas naturales denominados rutilo, anatasa y brookita. Si bien la fase de rutilo es la más estable, la anatasa se percibe como la más activa químicamente cuando se usa en CSSC. Sin embargo, la anatasa es metaestable y tiene tendencia a convertirse en rutilo al

calentarse. Por lo tanto, los constituyentes de fase están fuertemente influenciados por el método de procesamiento de síntesis. En la actualidad, el producto comercial utilizado es el DeGussa P25 el cual está compuesto de 80% de anatasa y 20% de rutilo, los diámetros promedio estimados de las partículas de anatasa y rutilo son de 25 y 85 nm, respectivamente [63]. La Figura 2.5 muestra una imagen, obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM), de una típica película de TiO_2 (Degussa, P25) depositada por el método de Doctor Blade sobre un vidrio conductor utilizado como colector de corriente. El grosor de la película se encuentra típicamente en el rango de 5 – 20 μm y el área superficial puede variar entre 36 – 48 m^2/gr [64].

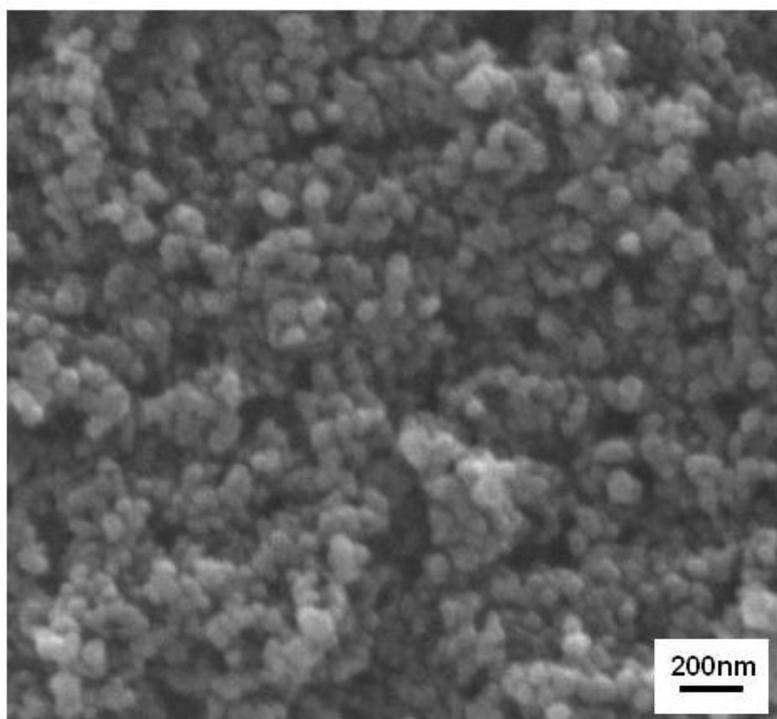


Fig. 2.5. Imagen SEM de una película mesoporosa fabricada a partir de suspensión de TiO_2 [65].

La estructura cristalina del TiO_2 tiene un fuerte efecto sobre sus propiedades eléctricas intrínsecas. Una de sus características más importantes es su condición no estequiométrica. La concentración y movilidad de los portadores a través de este semiconductor óxido metálico están estrechamente relacionadas con el tipo y concentración de defectos de cationes y aniones. Los posibles defectos intrínsecos en el TiO_2 son las vacantes de oxígeno, los defectos intersticiales y las vacantes de titanio. Entre ellos, se ha identificado a la vacante de oxígeno como el defecto determinante para cambiar el rendimiento de la CSSC. Luego de un estudio de la dinámica de electrones y huecos, se ha propuesto que la vacante de oxígeno sobre la superficie de

TiO₂ estabiliza la adsorción del colorante [66]. La vacante de oxígeno de TiO₂ también tiene una influencia en la reacción entre el electrón y el par redox. Cuando la vacante de oxígeno está presente en la superficie del TiO₂ la transferencia de electrones de regreso hacia su recombinación aumenta [67]. Un comportamiento sorprendente e inesperado de las películas mesoporosas de TiO₂ es que la alta rugosidad superficial no promueve la pérdida del portador de carga por recombinación. La razón de este comportamiento es que el electrón y la carga positiva se encuentran picosegundos después de la excitación del colorante en lados opuestos de la interfaz líquido-sólido [68].

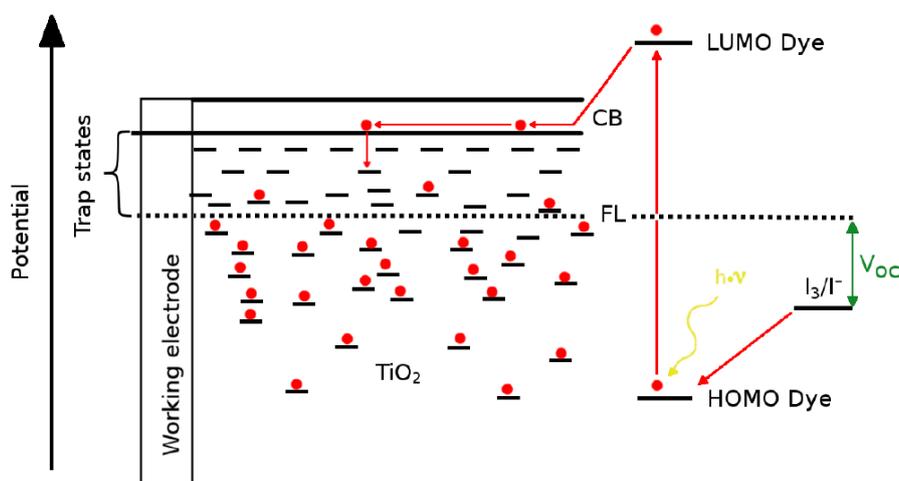


Fig. 2.6. Ilustración de los estados trampa en un electrodo de TiO₂ [69]. FL: Nivel de Fermi. CB: Banda de conducción. V_{OC}: Voltaje de circuito abierto.

La principal fuerza impulsora para el transporte electrónico en la película mesoporosa de TiO₂ es el gradiente de la concentración electrónica, es decir, el transporte electrónico ocurre por difusión [70], [71]. Este fenómeno es comúnmente explicado con un modelo de trampas múltiples, el cual postula que los electrones son, en su mayoría, atrapados por estados ubicados debajo de la banda de conducción y que pueden ser promovidos tras la activación térmica [72] (ver Fig. 2.6). Cuanto más se acerquen los electrones a la banda de conducción, mayor será el nivel de Fermi y, por consiguiente, el V_{OC} también mayor. Si las cargas separadas se recombinan antes de alcanzar los electrodos, la fotocorriente disminuirá. Esto también tiene una influencia indirecta en el voltaje del circuito abierto, ya que menos pérdidas resultarán en un mejor llenado de los estados de captura, elevando el nivel de Fermi y por lo tanto aumentando el V_{OC}.

2.5.2. El colorante sensibilizador

Los óxidos semiconductores son materiales de amplio band gap por lo cual no son capaces de absorber en el rango visible. La función de aprovechar la luz solar para la conversión de energía le corresponde a las moléculas sensibilizadoras adheridas a la superficie semiconductor. Para poder realizar esta función, el sensibilizador necesita satisfacer los siguientes requerimientos:

- Los **niveles de energía** de los sensibilizadores deben estar en la posición adecuada con respecto a los niveles del óxido semiconductor y del electrolito. El LUMO del colorante necesita ser mayor que el borde de la banda de conducción semiconductor para la inyección de electrones, y el HOMO debe estar en un nivel energético más bajo que el potencial redox del electrolito para la regeneración del colorante oxidado.
- Los materiales sensibilizantes deben estar fuertemente anclados en la superficie de la película semiconductor a fin de disminuir la resistencia de la interfaz y asegurar la unión estable durante un tiempo prolongado. Los **grupos de anclaje** típicos para la mayoría de los semiconductores basados en óxidos metálicos incluyen fosfonato [73], [74], carboxilato [73], [75], [76], silano (SiX_3) [77], acetilacetonato [78], entre otros. Uno de los grupos de anclaje más populares es el carboxilato ($-\text{COO}-$), y se sabe que su unión a la superficie de TiO_2 se da principalmente a través del modo de puente bidentado [79], [80]; son necesarios al menos dos grupos carboxilato para la unión eficaz a la superficie de TiO_2 [81], [82].
- El sensibilizador ideal para una celda fotovoltaica de unión simple, que convierte la luz solar global estándar de $1000\text{W}/\text{m}^2$ en electricidad, debe **absorber toda la luz** por debajo de una longitud de onda umbral de aproximadamente 920 nm.
- Los electrones en los materiales sensibilizantes deben separarse rápidamente de sus contrapartes huecos e inyectarse en los fotoanodos antes de ser recombinados. Esto significa que se requiere que el **rendimiento cuántico** para la inyección de carga sea cercano a la unidad.
- Por último, debe ser lo **suficientemente estable** como para mantener unos 10^8 ciclos de regeneración, correspondiente a unos 20 años de exposición a la luz natural.

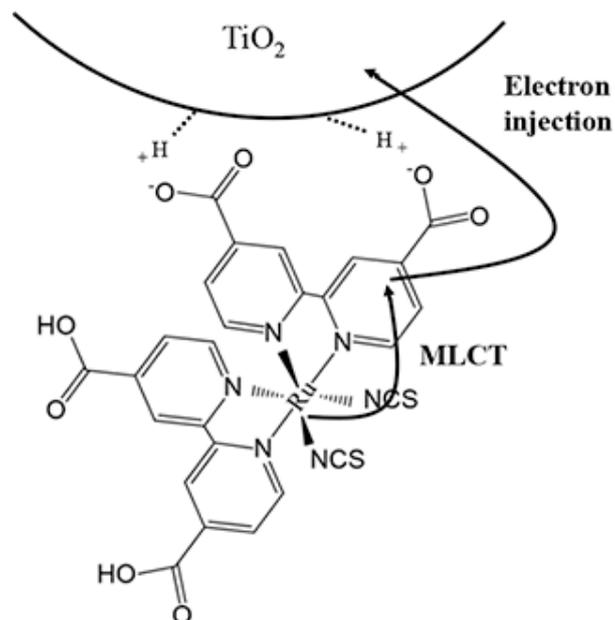


Fig. 2.7. Ruta de la transferencia de carga desde la molécula de N719 hacia la partícula de TiO_2 [83].

Los materiales sensibilizantes compatibles con las CSSCs se agrupan en colorantes de complejo metálico, colorantes orgánicos libres de metal, colorantes naturales y puntos cuánticos (quantum dots). Los complejos de rutenio son los sensibilizadores más utilizados y los de más éxito para las aplicaciones en CSSC. Estos colorantes exhiben una fuerte absorción en el rango visible y un largo tiempo de vida del estado excitado (de 20-60 ns) lo cual se debe a su transferencia de carga tipo metal-ligando (MLCT) [19], [84]. En una molécula con una transición MLCT (Fig. 2.7), el nivel orbital molecular ocupado más alto (HOMO) está localizado cerca del metal, mientras que el nivel orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) está localizado cerca a los ligandos de la molécula. En un colorante basado en un complejo de rutenio, durante la iluminación, los electrones son promovidos desde el metal central rutenio hacia los ligandos bipyridil carboxilados. Estos grupos carboxilados están directamente coordinados con los iones de titanio de la superficie produciendo un contacto electrónico íntimo entre el sensibilizador y el semiconductor [85]. Por tanto, los colorantes basados en complejos de rutenio poseen direccionalidad en el estado excitado y esta direccionalidad es una de las razones del rápido proceso de transferencia electrónica en la interfaz colorante/ TiO_2 . La Tabla 2.2 muestra un breve resumen de tres de los colorantes más eficientes y más utilizados.

Tabla 2.2. Eficiencias de CSSCs logradas con distintos colorantes sensibilizadores.

Colorante	Eficiencia (bajo 1000 W/m ²)	Nota	Referencia
N3	11.03%	Colorante pionero, ampliamente utilizado	[86]
N719	11.18%	Derivado del N3, ampliamente utilizado	[87]
“Black Dye”	11.10%	Extiende el límite de absorción a longitudes de onda largas	[88]

2.5.3. El electrolito

El electrolito es un componente importante en la CSSC pues juega diferentes roles en el funcionamiento del dispositivo. Los componentes básicos de un electrolito estándar son un solvente y un par redox. Se pueden encontrar también algunos aditivos comunes. Estos aditivos, a pesar de no ser esenciales para el funcionamiento de la celda, conducen a una mejor eficiencia. El electrolito más frecuentemente usado y, al mismo tiempo, el más exitoso está compuesto por el par redox I^-/I_3^- en un solvente orgánico. Este electrolito es particularmente adecuado para la CSSC y ningún otro par redox conocido funciona tan bien. Su éxito se le atribuye principalmente a su lenta intercepción de electrones en la superficie de TiO_2 , lo cual minimiza las pérdidas por recombinación en la celda [89].

El transporte del mediador redox entre los electrodos se debe principalmente a la difusión. El triyoduro debe migrar desde el fotoelectrodo hacia el contraelectrodo, en donde es reducido a yoduro. Simultáneamente, el yoduro reducido debe difundirse a la vecindad de las moléculas de colorante oxidadas. Estos procesos dependen del transporte masivo de ambas especies en el electrolito. Además del coeficiente de difusión y de la concentración de las especies, otro factor clave en el proceso de difusión es la distancia entre los electrodos [90].

Tras la reducción del colorante oxidado se produce la formación del radical diyoduro I_2^- , el cual es subsecuentemente convertido en triyoduro [91], [92]. La reducción del colorante oxidado (S^+) por el yoduro sigue muy probablemente el siguiente mecanismo de reacción:



El primer paso indica la formación de un complejo $(S \bullet \bullet \bullet I)$, la formación de dicho complejo ha sido demostrada por Clifford y col. [93]. Fitzmaurice y col. proponen además la temprana formación de un complejo $(S \bullet \bullet \bullet I_2^{\bullet -})$ [94]. El complejo se disocia cuando un segundo ión yoduro se presenta y se forman el colorante en su estado fundamental y el radical $I_2^{\bullet -}$. Finalmente, el radical diyoduro se desproporciona para formar el triyoduro y el yoduro. A esta pareja redox del $I_2^{\bullet -}/I^-$ que aparece en el proceso de reducción del colorante previamente al triyoduro, se le atribuye el valor relativamente alto de la fuerza impulsora necesaria para la regeneración del sensibilizador, esto debido a que tiene un potencial más positivo que el I^-/I_3^- .

Con el fin de obtener un mayor voltaje y eludir la corrosión del I^-/I_3^- pareja redox, se han introducido una variedad de alternativas de parejas redox tales como el Br^-/Br_3^- [95], $SeCN^-/(SeCN)_3^-$ [96], $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ [97] y los complejos de polipiridina-Co(II)/Co(III) [98]. Este último parece ser la alternativa más interesante debido a su débil absorción de la luz visible, el mayor potencial redox y la corrosividad menos agresiva hacia los conductores metálicos.

2.5.4. El contraelectrodo

En el contraelectrodo, se produce la reducción del triyoduro a yoduro. Este contraelectrodo debe ser catalíticamente activo para asegurar una rápida reacción y un bajo sobrepotencial. El platino es un catalizador adecuado para esta reacción ya que la molécula de yodo (triyoduro) se disocia en átomos de yodo (átomos de yodo y yoduro) durante la adsorción permitiendo una reducción rápida con la transferencia de un solo electrón. Los contraelectrodos pueden ser fácilmente preparados mediante la deposición de una fina capa catalítica de platino sobre un sustrato de vidrio conductor. El mejor rendimiento y estabilidad a largo plazo se ha logrado con nanoclusters de platino, consiguiéndose resistencias de transferencia de carga de menos de $1 \Omega\text{cm}^2$ [99].

3. METODOS DE CARACTERIZACION DE LA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA CON COLORANTE Y SUS COMPONENTES

La CSSC es un dispositivo bastante complejo y altamente interactivo. Para alcanzar la suficiente comprensión de su mecanismo de trabajo y lograr optimizar su performance, es esencial estudiar el funcionamiento de la celda solar completa muy aparte de las investigaciones que se pueden realizar a los componentes por separado. Para ello, se han desarrollado varios métodos de análisis no destructivos que, en conjunto, conforman las llamadas técnicas “*toolbox*” para las CSSC. Para este trabajo de tesis se han utilizado tres principales grupos de métodos toolbox para estudiar nuestros dispositivos. Estos son:

- (i) Mediciones básicas de corriente-voltaje para la determinación de la eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica y mediciones para la eficiencia cuántica.
- (ii) Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para el estudio simultáneo del transporte y transferencia de los electrones entre las distintas interfaces del dispositivo.
- (iii) Mediciones optoelectrónicas de señales transitorias, para obtener información acerca del transporte y recombinación de electrones, y mediciones de extracción de cargas.

Además de ello se han utilizado técnicas de espectroscopía óptica para estudiar nuestros colorantes, como son, la UV-Visible y el FT-IR. A continuación, pasaremos a detallar los principios teóricos y metodológicos de cada uno de los métodos utilizados.

3.1. CURVAS CARACTERISTICAS DE CORRIENTE – VOLTAJE, IPCE.

Las medidas de corriente-voltaje (I-V) bajo iluminación son utilizadas para determinar la eficiencia de conversión de potencia η de una celda solar. Es una práctica común el uso de la luz blanca de un simulador solar como fuente de luz para las medidas de eficiencia. El espectro solar estándar utilizado para dichas medidas viene indicado como AM 1.5. Tiene esta denominación porque utiliza el concepto de “masa de aire” (AM) que es el espesor de la atmosfera terrestre que recorre la radiación solar directa. Este espesor puede aproximarse por medio de $AM = 1/\sin\varphi$, donde φ es el ángulo de elevación solar. Para un ángulo de elevación solar igual a 42° , el valor de AM es igual a 1.5. Este espectro está normalizado de forma que la irradiancia integrada (irradiación) sea de 1000 W/m^2 .

A partir de la curva I-V, se determina la corriente de corto circuito, I_{SC} (ó densidad de corriente de corto circuito, J_{SC}) en la intercepción $V = 0$, y el potencial de circuito abierto, V_{OC} , en la intercepción $I = 0$. La eficiencia de una celda solar, η , viene dada por:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{(IV)_{\max}}{P_{in}} \quad (3.1)$$

donde P_{in} es la potencia de luz incidente y P_{max} es la potencia máxima de salida de la celda solar a esa intensidad de luz. Para describir la eficiencia de la celda solar en términos de V_{OC} y I_{SC} , se introduce una cantidad llamada *factor de forma* (FF) que relaciona P_{max} con V_{OC} y I_{SC} :

$$ff = \frac{(IV)_{\max}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (3.2)$$

Entonces la eficiencia puede escribirse como:

$$\eta = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot ff}{P_{in}} \quad (3.3)$$

El factor de forma es un valor entre 0 y 1 que describe la forma de la curva I-V, un valor alto indica una forma rectangular más preferible.

La *eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente* (IPCE), algunas veces llamado también *eficiencia cuántica externa* de la celda solar, describe cuántos de los fotones incidentes a una determinada longitud de onda son convertidos en corriente:

$$IPCE(\lambda) = \frac{I_{SC}(\lambda)}{q\Phi(\lambda)} = \frac{hc}{q} \cdot \frac{I_{SC}(\lambda)}{\lambda \cdot P_{in}(\lambda)} \quad (3.4)$$

donde I_{SC} es la corriente de corto circuito, Φ el flujo de fotones, P_{in} la potencia de luz a cierta longitud de onda λ , q la carga elemental, y h y c la constante de Planck y la velocidad de la luz respectivamente.

La magnitud del espectro IPCE depende de la cantidad de luz absorbida por la celda solar y de la cantidad de luz convertida a electrones, los cuales deben ser recolectados. De esta manera, tendríamos que:

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \cdot \varphi_{inj}(\lambda) \cdot \varphi_{reg} \cdot \eta_{CC}(\lambda) \quad (3.5)$$

donde LHE es la eficiencia de recolección de luz expresado por $1 - 10^{-A}$ siendo A la absorbancia de la película; $\varphi_{inj}(\lambda)$ y φ_{reg} son las eficiencias cuánticas para la inyección de electrones y la regeneración del colorante, respectivamente; y $\eta_{CC}(\lambda)$ la eficiencia de recolección de cargas.

La corriente de corto circuito de la celda solar puede ser calculada por medio de la integración de la curva del IPCE y el flujo del espectro solar $\Phi_{ph,AM1.5}$ mediante la ecuación (3.6).

$$J_{SC} = \int IPCE(\lambda)q\Phi_{ph,AM1.5}(\lambda)d\lambda \quad (3.6)$$

Esto implica una relación directa entre la corriente de corto circuito y el espectro IPCE correspondiente. Un ejemplo de esto lo podemos apreciar en la Figura 4.1, en donde se muestran las curvas IV e IPCE de dos celdas de referencia preparadas con anatasa y P25 [65]. En ellas puede observarse una concordancia entre las corrientes de corto circuito y las curvas IPCE.

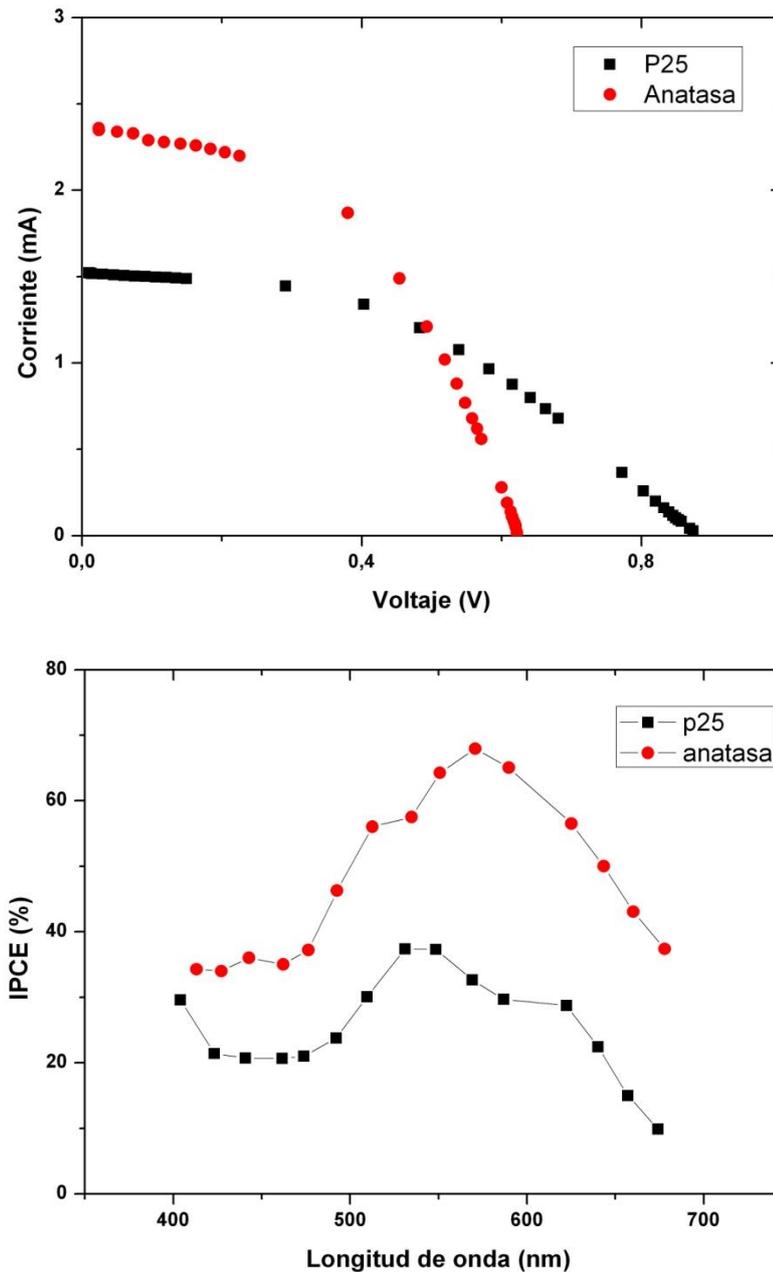


Fig. 3.1. Curvas IV (arriba) e IPCE (abajo) de CSSC preparadas con P25 y anatasa [65].

La medición cuantitativa in situ de la eficiencia de recolección de luz es complicada debido a la dispersión de la luz ocasionada por la película mesoporosa y por la absorción de otros componentes de la celda. Por tanto, es recomendable, para un estudio fundamental, el uso de películas mesoporosas de TiO_2 transparentes [100]. En la literatura se describen varios procedimientos para la obtención del LHE en las que se proponen modelos para la recolección de la luz tomando en cuenta las pérdidas por reflexión y absorción que no son atribuidos al sistema óxido semiconductor/colorante [101]–[103].

3.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La espectroscopia de impedancias es una potente herramienta utilizada para resolver los procesos de transferencia electrónica que ocurren en la operación de la CSSC. En la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), el potencial aplicado a un sistema se ve perturbado por una pequeña modulación de onda sinusoidal y la respuesta de corriente sinusoidal resultante (amplitud y cambio de fase) se mide en función de la frecuencia de modulación. Para la celda solar, las mediciones se realizan en una configuración de dos electrodos, en donde el electrodo de referencia y el contraelectrodo van conectados juntos (Fig. 3.3)

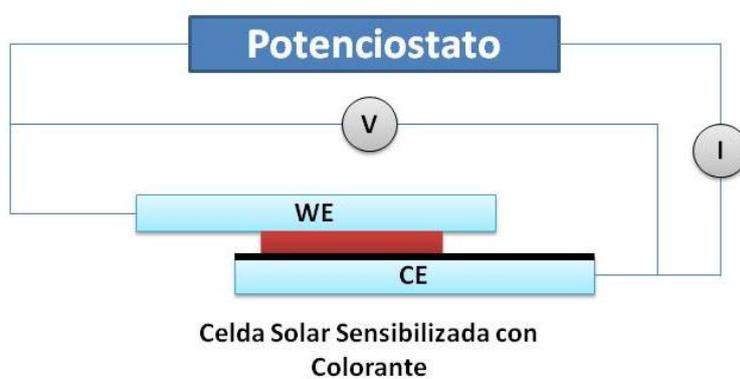


Fig.3.3. Esquema de una celda solar sensibilizada con colorante conectada al potencióstato en una configuración de dos electrodos para las mediciones de impedancia.

La CSSC puede ser modelada usando el modelo de línea de transmisión [104] de la Figura 4.4. Aquí, r_{ct} es la resistencia de transferencia de carga de los procesos de recombinación TiO_2/I_3^- en el electrolito, c_μ es la capacitancia química de la película de TiO_2 , r_t es la resistencia del transporte de los electrones en el TiO_2 , Z_d es el elemento Warburg que representa la difusión del I_3^- en el electrolito; R_{Pt} y C_{Pt} son la resistencia de transferencia de carga y capacitancia de doble capa, representado por un elemento de fase constante (CPE), en el contraelectrodo de Platino; R_{TCO} y C_{TCO} son la resistencia de transferencia de carga y la correspondiente capacitancia de doble capa en la interfaz expuesta FTO/electrolito; R_{CO} y C_{CO} son la resistencia y capacitancia del contacto FTO/ TiO_2 ; y R_s es la resistencia en serie del FTO.

La impedancia se define como la relación del dominio de frecuencia de la tensión con la corriente y es un número complejo. Son ya conocidas las impedancias de una resistencia R (Z_R) y un condensador C ($1/j\omega C$, con $j = \sqrt{-1}$). Sin embargo, debido a

que no todos los procesos de la CSSC siguen idealmente los patrones de los elementos comunes, se recurren a otros elementos como son el Elemento de Fase Constante (CPE) y la resistencia de Warburg. La impedancia de un CPE usualmente se utiliza para modelar sistemas de doble capa eléctrica en la interfaz electrodo/electrolito y está definida por:

$$Z_Q(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^n Q} \quad (3.7)$$

Donde Q es la capacitancia y n su correspondiente índice. Nótese que si $n = 1$, la impedancia sería la de un condensador.

La impedancia Warburg es utilizada para el modelamiento de la difusión de las especies redox en el electrolito hacia y desde la superficie del electrodo. Está definida por:

$$Z_w(\omega) = \sqrt{\frac{2}{j\omega}} \sigma = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \quad (3.8)$$

El coeficiente σ está en función de las concentraciones de las especies oxidantes y reductoras, así como de sus respectivos coeficientes de difusión.

Por otro lado, el tiempo de respuesta para la recombinación, generalmente llamado *tiempo de vida del electrón*, se compone de la resistencia de recombinación y capacitancia del TiO_2 .

$$\tau_n = R_{\text{TiO}_2} C_\mu \quad (3.9)$$

Los espectros típicos de impedancia de una CSSC está conformado por un diagrama de Nyquist (Z' vs. Z''), la cual muestra tres semicírculos en el plano complejo y por un diagrama de Bode (f vs. θ , ó f vs. Z'') con tres picos distintos (Fig. 3.5). Estos semicírculos han sido asignados a procesos de transferencia de carga correspondientes como resultado de distintos enfoques teóricos y experimentales [105]–[107]. Yendo en el orden decreciente de las frecuencias, el primer semicírculo corresponde al proceso de transferencia de carga en las interfaces Pt/electrolito y FTO/electrolito con una frecuencia característica ω_{CE} , el segundo semicírculo central corresponde a la difusión del electrón en la película de TiO_2 y a la reacción de retorno del electrón con las especies oxidadas redox en el interfaz TiO_2 /electrolito, y el tercer semicírculo corresponde a la difusión de I_3^- en el electrolito con una frecuencia característica ω_D . La frecuencia característica para el transporte o difusión del electrón (ω_d) aparece en la región de alta

frecuencia del semicírculo central, mientras que la frecuencia pico ω_k del semicírculo corresponde a la reacción de retorno del electrón.

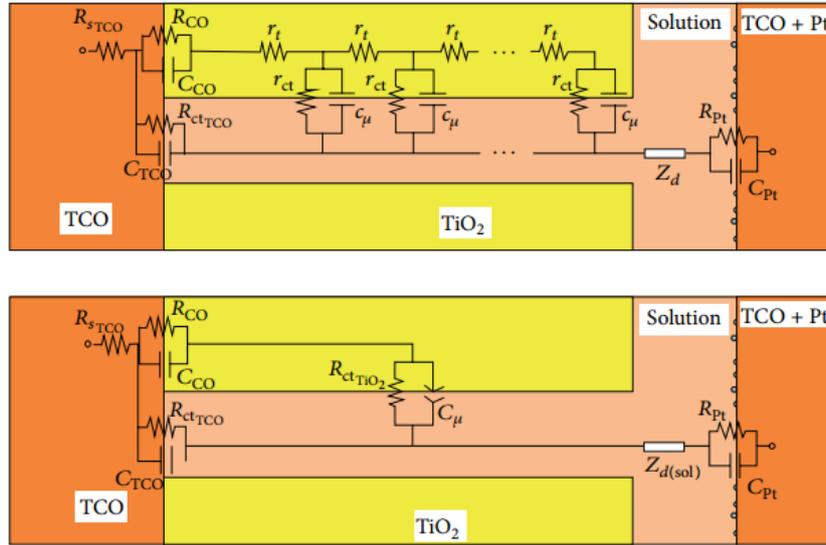


Fig. 3.4. Modelo de línea de transmisión usado para ajustar los datos de impedancia de una CSSC completa [104].

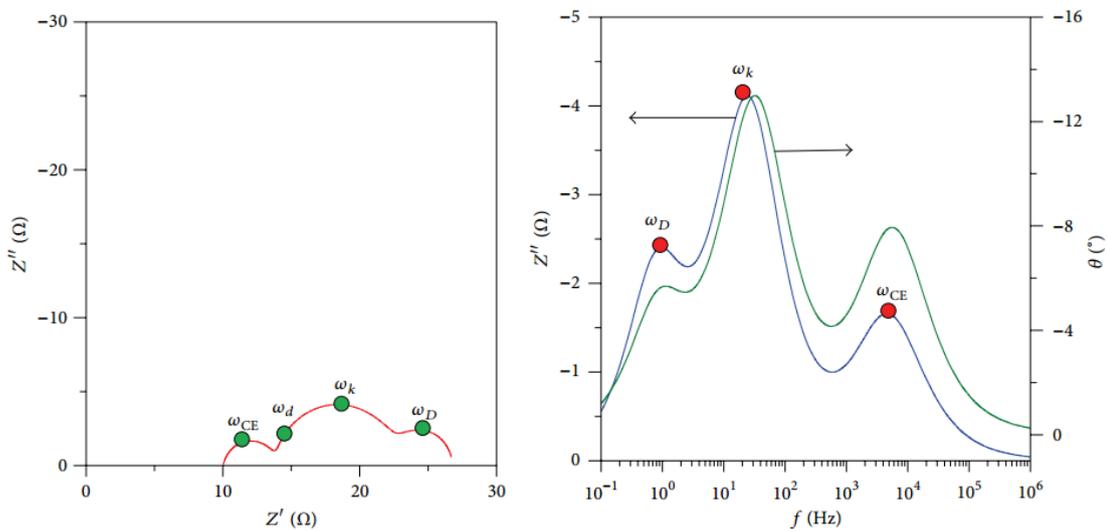


Fig. 3.5. Típicos espectros de impedancia de una CSSC presentadas en un diagrama de Nyquist en el plano complejo (izquierda) y un diagrama de Bode tanto para la parte imaginaria como para la fase (derecha) [108].

3.3. MEDIDAS OPTOELECTRONICAS DE SEÑALES TRANSITORIAS Y EXTRACCIÓN DE CARGAS

Las medidas optoelectronicas de señales transitorias y extracción de cargas permiten una comprensión más profunda del comportamiento y las limitaciones del dispositivo que el sólo análisis de las curvas de voltaje-corriente puedan brindar. Estas mediciones proporcionan información acerca del transporte y recombinación de portadores de cargas de la DSSC [109], [110]. La extracción de carga y las mediciones de capacitancia proporcionan información sobre la concentración de carga almacenada en la película en condiciones operativas [111], [112]. Juntos forman una poderosa combinación para diagnosticar y comparar el rendimiento de distintas combinaciones de materiales.

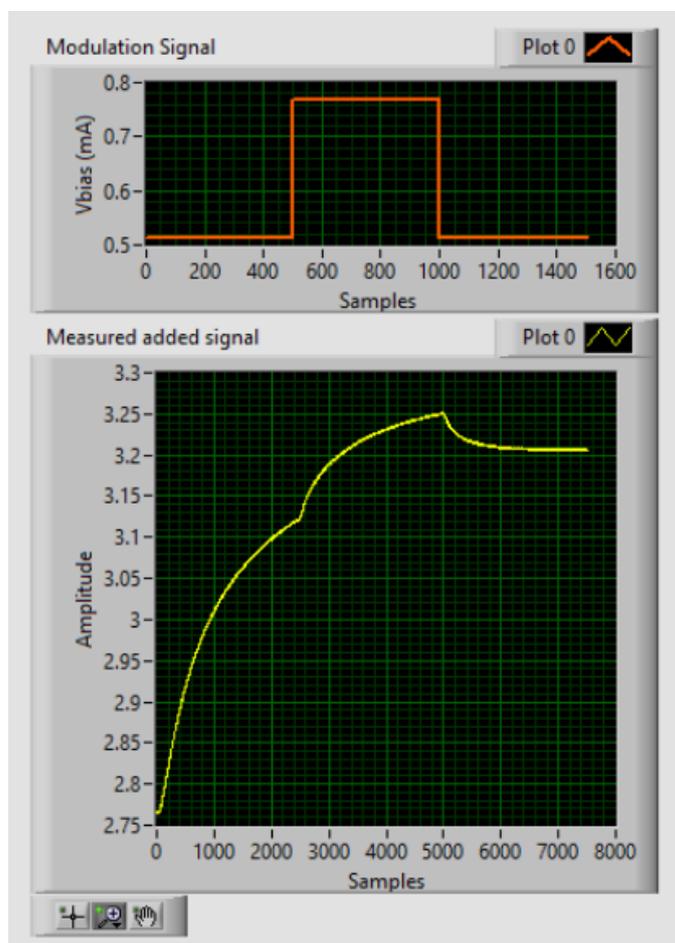


Fig. 3.6. Registro de la señal de una corriente modulada en forma de onda cuadrada y de la amplitud del voltaje de respuesta con la señal modulada añadida

3.3.1. Señales transitorias de fotocorriente y fotovoltaje de pequeña modulación para estudiar el transporte y recombinación de los electrones.

Los estudios del transporte y recombinación de cargas se realizan mediante las medidas del tiempo de transporte y tiempo de vida del electrón, respectivamente. Debido a la respuesta no lineal del transporte de los electrones y de su recombinación en función de la intensidad de la luz incidente, estos procesos son mejor estudiados mediante los métodos en donde la luz es perturbada superponiéndole pequeñas modulaciones de onda cuadrada. El perfil de respuesta (fotocorriente o fotovoltaje), que sigue la modulación de la luz de onda cuadrada (Fig. 3.6), es utilizado para calcular la amplitud (que es ΔJ ó ΔV) y el tiempo de respuesta (que es el tiempo de transporte t_{tr} ó el tiempo de recombinación t_n) de la señal transitoria. Para los transitorios de fotovoltaje, el tiempo de respuesta es atribuido al tiempo de vida del electrón (que también es la tasa de tiempo de recombinación t_n) del sistema. Esto depende en gran medida del nivel de iluminación y, por tanto, del voltaje del circuito abierto.

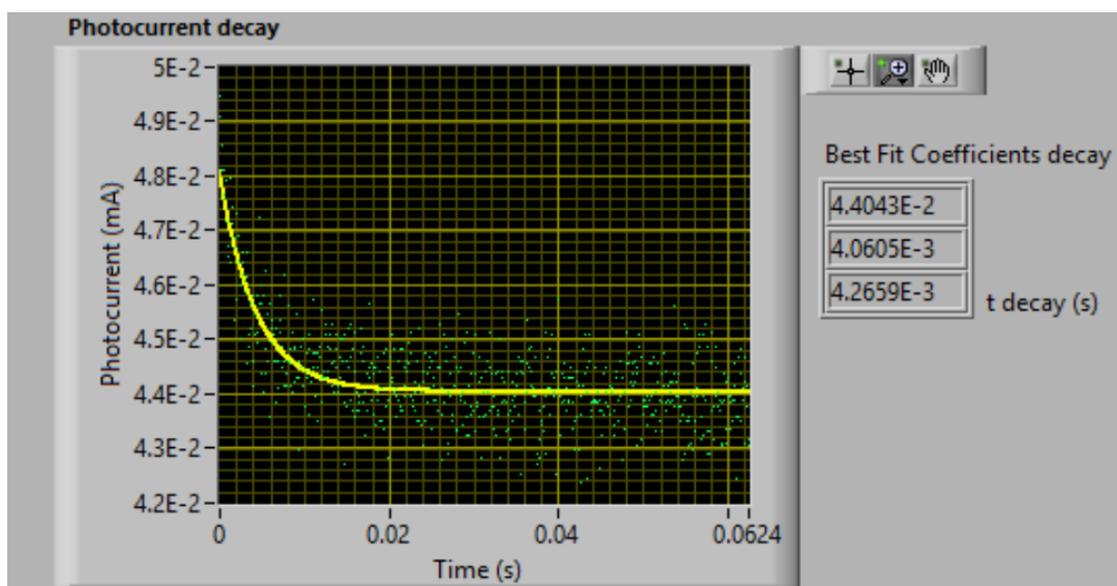


Fig. 3.7. Gráfica de los datos discretos (puntos verdes) y del ajuste continuo (línea amarilla) del transitorio de fotocorriente obtenido mediante la modulación de onda cuadrada de la intensidad de la luz incidente.

La medición del transporte de electrones se realiza para analizar la conducción de los electrones en el semiconductor poroso. La medición se realiza durante una modulación de la luz mientras se registra la respuesta de fotocorriente. Normalmente, la medición se realiza en modo de cortocircuito. Las perturbaciones se realizan con un método de resolución de frecuencia denominado espectroscopia de fotocorriente de intensidad

modulada. Los transitorios típicos de la fotocorriente tienen la forma mostrada en la figura 3.7.

Los transitorios de fotocorriente y los de fotovoltaje tienen perfiles similares, la diferencia radica en su magnitud. Para obtener información sobre el transporte y la recombinación, las respuestas de corriente y voltaje se ajustan a funciones exponenciales de primer orden expresadas en las ecuaciones (4.11) y (4.12), respectivamente [113].

$$J_{SC} = J_{SC,0} + \Delta J e^{-\frac{t}{t_{tr}}} \quad (3.10)$$

$$V_{OC} = V_{OC,0} + \Delta V e^{-\frac{t}{t_n}} \quad (3.11)$$

Las constantes $J_{SC,0}$ y $V_{OC,0}$ representan a los términos J_{SC} y V_{OC} sin modulación, ΔJ y ΔV son las magnitudes de modulación y, t_{tr} y t_n , son las constantes de tiempo para el transporte y recombinación, respectivamente.

3.3.2. Coeficiente de difusión química

El análisis de las mediciones de fotocorriente y fotovoltaje evaluadas en el tiempo proporcionan información sobre el coeficiente efectivo de difusión de electrones, D_n , un parámetro que depende de la concentración de electrones n en el semiconductor y que representa la facilidad con que las cargas se mueven a través de la película. Este coeficiente tiene su origen en la primera ley de Fick que relaciona a la densidad de corriente, j , que atraviesa la película semiconductor con el gradiente de concentración de electrones perpendicular al sustrato [70].

$$j = -qD_n \frac{dn}{dx} \quad (3.12)$$

Se ha demostrado que la corriente que fluye fuera de la CSSC en condiciones de corto circuito varía de forma no lineal con la concentración de electrones en el dispositivo [114], [115]. Esta relación no lineal se debería a una distribución de carga atrapada en el dispositivo lo cual es consistente con un modelo de captura múltiple en donde sólo una pequeña fracción de la población total de electrones es espacialmente móvil en la banda de conducción [72].

El coeficiente de difusión química D_n puede ser calculado a partir del tiempo de transporte t_{tr} utilizando la siguiente ecuación [116], [117]:

$$D_n = \frac{d^2}{C\tau_{tr}} \quad (3.13)$$

donde d es el espesor de la película mesoporosa de TiO_2 y C es una constante cuyo valor depende ligeramente del coeficiente de absorción de la película y la dirección de iluminación. Los valores reportados son de 2.35 [117], [118], 2.47 [119] y 2.77 [120]. Para los cálculos de este trabajo se tomará el valor promedio de 2.5.

3.3.4. Extracción de Carga

Las medidas de extracción de carga son usadas para estimar la concentración total de electrones en la película mesoporosa de TiO_2 bajo condiciones de operación de la celda solar. En un determinado momento, la luz incidente es apagada y toda la carga restante que se queda en la película es extraída en forma de corriente durante un periodo relativamente largo. Esto corresponde simplemente a la integración de la fotocorriente transitoria registrada luego de que la luz es apagada (ver Ec. 4.16) [119]. Para este fin, se debe partir con la celda bajo condiciones de circuito abierto, luego la conexión de la celda tiene que cambiar a condiciones de corto circuito simultáneamente con el apagado de la luz.

$$Q_{ext} = - \int_0^{\infty} j dt \quad (3.14)$$

Se debe tener en cuenta, cuando se utilizan las medidas de extracción de carga, que no todos los electrones serán extraídos debido a las pérdidas de recombinación y a las limitaciones en el tiempo de extracción (el transporte de los electrones se vuelve muy lento a bajas concentraciones de electrones). Aproximadamente, la concentración electrónica en la película mesoporosa de TiO_2 bajo condiciones de operación (1 sol) se encuentra en el orden de 10^{18} a 10^{19} cm^{-3} [121], [122] correspondiente a alrededor de 4-40 electrones por partícula de TiO_2 , asumiendo partículas esféricas de 20 nm de diámetro.

3.4. TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

3.4.1. Espectroscopia UV-Visible

Se denomina espectrometría a la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación. La absorción de radiación ultravioleta o visible proviene de la excitación de los electrones enlazantes y como consecuencia las longitudes de onda de los picos de absorción

pueden correlacionarse con los tipos de enlaces existentes en la muestra. Sin embargo, son más importantes las aplicaciones de la espectroscopia UV-Visible para la determinación cuantitativa de los compuestos que contienen grupos absorbentes o también llamados cromóforos. La gran utilidad de esta técnica radica en la alta sensibilidad, la sencillez de la medida y el hecho de hacerse en disolución.

Los espectros electrónicos se representan normalmente como una gráfica de la absorbancia o densidad óptica frente a la longitud de onda de la radiación incidente, frecuentemente expresada en nm. Dos parámetros caracterizan una determinada banda espectral, la posición del máximo, λ_{max} , y su intensidad. En la Figura 3.8 se muestra un haz de radiación paralela, antes y después de que ha pasado una capa de solución. Como consecuencia de la interacción entre los fotones y las partículas absorbentes, la potencia P_0 del haz incidente es atenuada. Los datos de la potencia P de salida son tomados para luego procesarlos y representar el espectro correspondiente.

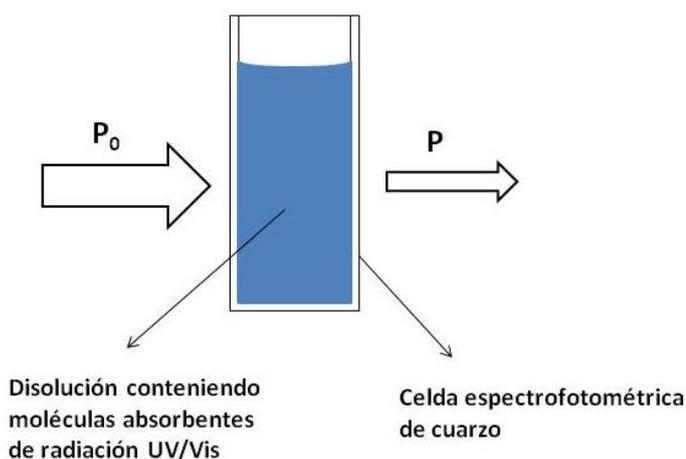


Fig. 3.8. Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente.

Para hacer las determinaciones cuantitativas se elige, por lo general, la longitud de onda correspondiente a un máximo, pues el error de medición es mínimo y la sensibilidad máxima. Luego, se realiza una curva de calibración que consiste en graficar la absorbancia en función de la concentración. Esto es posible ya que las soluciones deben verificar el cumplimiento de la Ley de Beer que está expresada en la siguiente relación empírica:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha.l.c = A \quad (3.15)$$

donde I_0 , I son las intensidades entrante y saliente, respectivamente, A es la absorbancia, α es el coeficiente de absorción, l es la longitud atravesada por la luz en el

medio y b es la concentración del absorbente en el medio. Para realizar la curva de calibración se preparan soluciones de la sustancia de concentraciones conocidas y se mide la absorbancia a la longitud de onda elegida. Si es válida la ley de Beer, para esa sustancia a esas concentraciones, la relación debe ser una recta.

3.4.2 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja se basa en la absorción de la luz infrarroja (desde 4000 a 400 cm^{-1}) por parte de las moléculas. Esta absorción produce la excitación de los estados vibracionales, estiramientos y balanceos y estados rotacionales de algunas moléculas que poseen una frecuencia de vibración en el rango infrarrojo del espectro electromagnético, como las de vapor de agua. Los espectros infrarrojos presentaran entonces, bandas debidas a las vibraciones correspondientes a los estiramientos, que ocurren a alta energía y bandas debidas a vibraciones correspondientes al balanceo de los enlaces que ocurren a baja energía. Las absorciones observadas corresponden a los tipos de movimientos mostrados en la Figura 3.9, entre átomos que forman parte de un enlace químico polar.

En suma, esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales. El equipo dotado de una sonda con fibra óptica permite el análisis directo de la superficie del objeto de estudio.

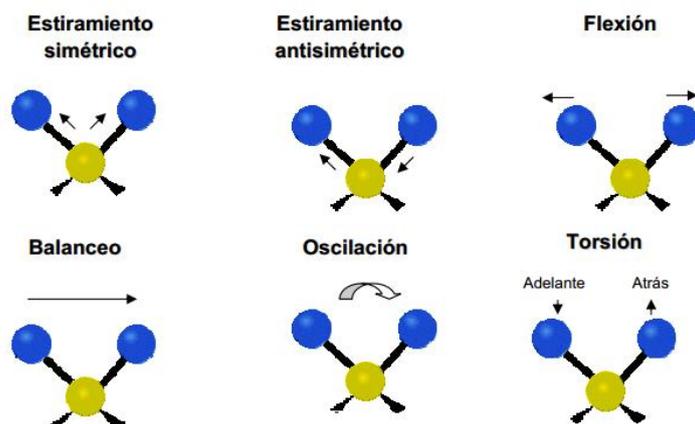


Fig. 3.9. Movimientos producidos por la absorción de luz infrarroja en la molécula de agua.

4. METODOS COMPUTACIONALES PARA EL MODELAMIENTO Y ESTUDIO DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS

El desarrollo de las computadoras de alta velocidad ha cooperado con la investigación en ciencia e ingeniería al insertar un elemento significativo entre la teoría y el experimento: la simulación computacional. La teoría combina métodos matemáticos con leyes fundamentales de la física para formular el comportamiento de la materia a escala atómica. En las simulaciones por computadora, los modelos son proporcionados por la teoría, mientras que los cálculos los realiza la máquina utilizando un algoritmo implementado en un lenguaje de programación adecuado.

Los cálculos teóricos computacionales son de gran ayuda en el estudio de los sensibilizadores de las CSSC puesto que proporcionan una comprensión profunda y elemental del carácter de los estados excitados involucrados en los procesos de absorción e inyección electrónica. El modelado efectivo de las estructuras electrónicas de las moléculas de colorante y de sus propiedades ópticas permite evaluar la alineación de los estados excitados del colorante con la banda de conducción del dióxido de titanio. Por otro lado, mediante la simulación teórica del sistema combinado colorante/TiO₂, es posible investigar el modo de absorción del colorante y los efectos de las modificaciones en la superficie del semiconductor.

Este capítulo proporcionará una introducción de los fundamentos teóricos básicos de los métodos computacionales aplicados y de las herramientas usadas para los cálculos y visualización de resultados. Los métodos empleados en este trabajo de tesis son la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), DFT dependiente del tiempo (TD-DFT) y la Simulación Dinámica Molecular. Estos métodos exploran una serie de propiedades

moleculares de los colorantes naturales que son de suma importancia para cumplir con su rol de sensibilizadores en CSSC.

4.1. CÁLCULOS ENERGÉTICOS PARA LAS MOLÉCULAS

4.1.1. Ecuación De Schrödinger Independiente Del Tiempo

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es la ecuación fundamental empleada para obtener las funciones de onda de partículas atómicas y está expresado por:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

donde \hat{H} representa el operador Hamiltoniano, Ψ representa la función de onda y E es el valor propio de energía para el sistema. El operador Hamiltoniano viene dado por la suma de los operadores de energía cinética \hat{T} y potencial \hat{V} :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (4.2)$$

Sea R y r el conjunto de coordenadas nucleares y electrónicas, respectivamente, para un sistema de M núcleos y N electrones. El operador de energía cinética consta de los términos de energía cinética de los núcleos ($\hat{T}_N(R)$) y de los electrones ($\hat{T}_e(r)$), mientras que el operador de energía potencial contiene tres términos, estos son, repulsión nuclear-nuclear ($\hat{V}_{NN}(R)$), atracción núcleo-electrón ($\hat{V}_{eN}(r, R)$) y repulsión electrón-electrón ($\hat{V}_{ee}(r)$):

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e(\mathbf{r})} - \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\hat{T}_N(\mathbf{R})} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{iA}}}_{\hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R})} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})} + \underbrace{\sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{V}_{NN}(\mathbf{R})} \quad (4.3)$$

Para obtener la energía y función de onda, el Hamiltoniano de la ecuación (4.3) debe ser insertado en la ecuación (4.1). La ecuación de Schrödinger resultante es una ecuación diferencial parcial de autovalores con un gran número de variables (variables de las coordenadas espaciales de los núcleos y electrones). En otras palabras, la función de onda de una molécula que contiene muchos electrones ($\Psi(R, r)$), es una función de las coordenadas de todos los núcleos (R) y de todos los electrones (r). Esta ecuación resultante es, de hecho, intratable y no puede ser resuelto de una manera exacta para la mayoría de sistemas moleculares que contienen más de un electrón

[123], [124]. Es necesario por tanto realizar varias aproximaciones a fin de simplificar dicha ecuación.

4.1.2. Aproximación Born-Oppenheimer

El término $\hat{V}_{eN}(r, R)$ de la ecuación (4.3) nos impide plantear la función de onda como el producto de dos componentes por separado, una parte electrónica y otra nuclear. Pero la aproximación Born-Oppenheimer (BO) hace posible romper los componentes nucleares y electrónicos de la función de onda. Como resultado, el cálculo se hace menos complicado.

La aproximación BO se basa en la alta diferencia que existe entre las masas nucleares y electrónicas. Es bien sabido que los núcleos son mucho más pesados que los electrones por lo que se mueven mucho más lentamente que los electrones. Como resultado, los núcleos pueden considerarse estacionarios con respecto a los electrones y los electrones pueden adaptar sus posiciones instantáneamente a medida que los núcleos cambian de posición. Esto implica que los electrones se están moviendo en un campo de núcleos fijos dentro de una molécula. Como resultado, es posible "fijar" la configuración nuclear y entonces la función de onda dependerá paramétricamente sólo de las posiciones nucleares R. Basándonos en esta aproximación la función de onda total estaría expresado por:

$$\Psi_{total} = \Phi_{el}(r; R) \times \Phi_N(R) \quad (4.4)$$

La aproximación BO consta de dos pasos. En el primer paso, para una configuración nuclear fija, el término $\hat{T}_N(R)$ en la ecuación (4.3) puede ser despreciado y $\hat{V}_{NN}(R)$ se convierte en una constante. De esta forma, el Hamiltoniano electrónico (\hat{H}_{el}) vendría dado por:

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.5)$$

que describe el movimiento de N electrones en un campo de cargas puntuales M, de modo que la ecuación de Schrödinger se convierte en:

$$\hat{H}_{el} \Phi_{el}(r; R) = E_{el} \Phi_{el}(r; R) \quad (4.6)$$

Las soluciones del Hamiltoniano electrónico (\hat{H}_{el}) son las funciones de onda electrónica (Φ_{el}). Estos describen el movimiento de los electrones para una configuración nuclear

fija. Cabe señalar que el valor propio de la energía electrónica (E_{el}) en la ecuación (4.6) no es una constante y depende paramétricamente de la configuración nuclear elegida. Al variar repetidamente las configuraciones nucleares en pequeños pasos para un rango de R y resolver la ecuación de Schrödinger electrónica, se obtiene $E_{el}(R)$ que generalmente se denomina como superficie de energía potencial. Esto debido a que la dependencia de la energía electrónica con la posición de los núcleos (configuración nuclear) desempeña el papel de "energía potencial" en la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear. Esto implica que los núcleos se mueven en una superficie de energía potencial ((\mathbf{R})):

$$U(R) = E_{el} + \hat{V}_{NN} \quad (4.7)$$

Una vez obtenida la superficie de energía potencial, es posible resolver el segundo paso de la aproximación BO que consiste en resolver la ecuación de Schrödinger para el movimiento de los núcleos:

$$\hat{H}_N = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + U(R) \quad (4.8)$$

$$\hat{H}_N \Phi_N(R) = E_N \Phi_N(R) \quad (4.9)$$

Como se observa en la ecuación (4.8), se reintroduce el término de energía cinética nuclear, $\hat{T}_N(R)$, que contiene derivadas parciales con respecto a los componentes de R . A continuación, la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear, ecuación (4.9), se resuelve para obtener la función de onda nuclear $\Phi_N(R)$ que contiene toda la información sobre la vibración, rotación y traslación de la molécula.

4.1.3. Teoría Hartree-Fock

Como se mencionó anteriormente en la sección 4.2, las soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger solo se pueden encontrar para sistemas de un electrón. Aunque la aproximación BO simplifica la solución, no prescribe ninguna solución para la ecuación electrónica de Schrödinger. En otras palabras, el principal obstáculo con los sistemas de más de un electrón es la interacción de repulsión entre electrones ($\hat{V}_{ee}(r)$), que aún permanece intratable y sin resolver para la ecuación electrónica de Schrödinger. El método de Hartree-Fock (HF) se emplea para abordar este problema mediante una serie de suposiciones y simplificaciones. Este método se aproxima a la verdadera función de onda mediante un solo determinante de N orbitales de espín, donde cada electrón ocupa un orbital.

En el método HF, la interacción de repulsión electrón-electrón no es considerado explícitamente. En cambio, se toma en cuenta el efecto promedio de la repulsión. Como resultado, el método HF hace posible dividir la ecuación de Schrödinger de muchos electrones en un número de ecuaciones de un electrón que son más fáciles de resolver. El primer supuesto del método de HF es que la función de onda se puede escribir como un producto de Hartree (HP) de la siguiente manera:

$$\Psi_{HP}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (4.10)$$

donde las funciones de onda individuales, ψ_i , se denominan orbitales moleculares.

En la ecuación (4.10), $\psi_i(r_i)$, denominados orbitales espaciales, son funciones de las coordenadas espaciales de un sólo electrón. Sin embargo, un electrón es un fermión que tiene no solo tres coordenadas espaciales, sino también una coordenada de espín. Al incluir el conjunto completo de coordenadas de "espacio-spin", el HP se convierte en:

$$\Psi_{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2) \dots \chi_N(x_N) \quad (4.11)$$

donde $x = \{r, w\}$ es el set de coordenadas espacio-spin y w es la variable spin. $\chi(x)$ es un orbital spin y es una función del espacio y de la coordenada spin de un solo electrón.

Otro postulado de la mecánica cuántica aplicada a los fermiones se relaciona con el principio de antisimetría. Este principio establece que "para un sistema de fermiones, la función de onda debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de todas las coordenadas (espacio y giro) de un fermión con las de otro" [125]. Una consecuencia directa de este principio es el principio de exclusión de Pauli que establece que los fermiones idénticos (dos o más) no pueden ocupar el mismo estado cuántico simultáneamente [126]. La descripción matemática de una función de onda antisimétrica es:

$$\Psi(x_1, \dots, x_k, \dots, x_l, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, \dots, x_l, \dots, x_k, \dots, x_N) \quad (4.12)$$

la cual no se cumple para la función de onda general de HP dada en la ecuación (4.11).

Para satisfacer el requerimiento antisimétrico se puede construir una solución antisimétrica introduciendo el siguiente determinante de orbitales espín, también conocido como determinante de Slater [127]:

$$\Psi_{SD}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (4.13)$$

Cabe señalar que una sola instancia del determinante de Slater (Φ_i) sólo representa un estado propio único del sistema en general. Por tanto, un sistema será descrito por un conjunto completo de determinantes de Slater según:

$$\Psi_{el} = \sum_i d_i \Phi_i = d_0 \Phi_0 + d_1 \Phi_1 + \dots \quad (4.14)$$

Sin embargo, no es factible tener el conjunto de todos los posibles determinantes de Slater. El enfoque de Hartree-Fock asume entonces que el sistema está en el estado electrónico básico en términos de un solo determinante Slater (Φ_0) de los N orbitales de espín más bajos como una presunción inicial adecuada para aplicar el principio variacional. Basado en el teorema variacional, la energía obtenida de cualquier función de onda aproximada es siempre mayor que (o igual a) la energía de la función de onda exacta (verdadera). De esta manera el método de HF intenta encontrar el mejor determinante de Slater, que es el que proporciona la energía de HF más baja posible. Como resultado, se debe emplear un procedimiento iterativo para encontrar el conjunto óptimo de orbitales moleculares, que representa un único determinante para Φ_0 . Este enfoque iterativo también se conoce como cálculo de campo de autoconsistencia (SCF).

4.1.4. Teoría Funcional De La Densidad (DFT)

El método *ab initio* de Hartree-Fock que se trató en la sección 4.2.3 se basa en la función de onda electrónica. Aunque la función de onda abarca toda la información de un sistema en un estado determinado, su complejidad es abrumadora. Una función de onda para un sistema de N_{el} electrones depende de las tres coordenadas espaciales y del spin de cada electrón, y su complejidad aumenta exponencialmente con el número de electrones. La teoría funcional de la densidad (DFT) es otra aproximación a la estructura electrónica de la materia, en la que las propiedades de interés se calculan en función de la densidad electrónica del estado fundamental, en lugar de la función de onda. La ventaja de la densidad electrónica es que es independiente del número de electrones (es decir, es una función de solo 3 variables) y, por lo tanto, es menos complicada. El

término “funcional” proviene del uso de funcionales de la densidad electrónica para determinar las propiedades de un sistema de muchos electrones. Un funcional es una regla matemática que actúa sobre una función como entrada y la transforma en un número como salida, es decir, la función de las funciones.

El empleo de la distribución de densidad electrónica para encontrar la energía electrónica se introdujo por primera vez en la teoría de Thomas-Fermi (TF) [128], [129], poco después de la introducción de la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, el método TF no pudo describir el enlace molecular y siguió siendo inapropiado para la mayoría de aplicaciones. La teoría funcional de la densidad, como se conoce hoy, se estableció sobre la base de los teoremas de Hohenberg-Kohn (HK). El primer teorema establece que: “Para cualquier sistema de partículas que interactúan en un potencial externo $V_{ext}(r)$, el potencial se determina de forma única, excepto por una constante, por la densidad de partículas del estado fundamental $\rho_0(r)$.” [104]. El corolario de este teorema es que todas las propiedades del sistema, como la energía electrónica total (E_{el}) están completamente determinadas, dada únicamente la densidad del estado fundamental ($\rho_0(r)$) [130], [131]. El potencial externo $V_{ext}(r)$ es la energía de atracción nuclear del Hamiltoniano electrónico. Se llama externo debido a la aproximación de Born Oppenheimer que asume que los núcleos son objetos fijos que ejercen su potencial de Coulomb a los electrones. Como resultado, la energía electrónica total se puede escribir como [131]:

$$E_{el}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{Ne}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ex}(r)\rho(r)dr \quad (4.15)$$

donde $F_{HK}[\rho]$ es una función universal (es decir, no depende del potencial externo), que contiene la energía cinética electrónica, $T[\rho]$, y la energía potencial de repulsión de electrones $V_{ee}[\rho]$. La atracción núcleo-electrón $V_{Ne}[\rho]$ se expresa en términos de potencial externo.

De acuerdo al segundo teorema, “se puede definir una función universal para la energía total $E[\rho]$ en términos de la densidad $\rho(r)$, válida para cualquier potencial externo $V_{ex}(r)$. Para cualquier $V_{ex}(r)$ en particular, el estado fundamental exacto del sistema es el valor mínimo global de esta función, y la densidad $\rho(r)$ que minimiza la funcionalidad es la densidad exacta del estado fundamental $\rho_0(r)$ ” [130]. El segundo teorema establece un principio variacional para la teoría de la densidad funcional. Basado en este teorema, cualquier función de densidad electrónica de prueba dará como resultado una energía mayor que (o igual a) la energía del estado fundamental verdadero

El gran avance en el desarrollo de la teoría funcional de la densidad moderna fue resultado del trabajo de Kohn y Sham (KS) [132]. Ellos asumieron que el sistema original de muchos cuerpos puede ser reemplazado por la construcción de un conjunto ficticio de electrones no interactivos que tienen la misma densidad que el sistema original por definición [133]. Existe una expresión exacta para la energía cinética de los electrones no interactuantes en términos de los orbitales moleculares, en lugar de la densidad. En el enfoque de KS se reintroducen los orbitales de partículas individuales (que es un tipo especial de funciones de onda que describen las partículas que no interactúan). En este sentido, el modelo KS está estrechamente relacionado con el método HF. El funcional $F_{HK}[\rho]$ de la ecuación (4.15) puede entonces ser escrito como:

$$F_{HK}[\rho] = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N_{el}}{2}} \int \psi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(r) dr + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4.16)$$

donde $E_{xc}[\rho]$ contiene todos los efectos no clásicos, así como la diferencia en la energía cinética entre el sistema real (que interactúa) y el sistema de referencia (no interactuante).

El problema clave con la teoría DFT es que no se conoce ningún funcional para la correlación de intercambio, $E_{xc}[\rho]$, y se deben buscar aproximaciones para este término de energía. La aproximación de densidad local (LDA), las aproximaciones de gradiente generalizadas (GGA), meta-GGA (MGGA) y las funcionales híbridas son las principales aproximaciones realizadas para esta entidad [134]. La aproximación más simple es la LDA, que se basa en el supuesto de un modelo uniforme de gas de electrones. La energía de correlación de intercambio en LDA puede simplemente descomponerse en términos de intercambio y correlación, de forma lineal (es decir, $E_{xc} = E_x + E_c$). La energía de correlación (E_c) no se conoce analíticamente y debe ser aproximada. La energía de intercambio (E_x) es conocida analíticamente y sólo depende del valor de la densidad en determinado punto. Los resultados de la LDA pueden ser mejorados por la incorporación del gradiente de la densidad. Este enfoque es conocido como aproximación de gradiente generalizada (GGA). Consecuentemente, en el enfoque meta-GGA, el Laplaciano de la densidad también es incorporado para mejorar los resultados.

La clase de funcionales más importante y más utilizada, son los funcionales híbridos [135]. La idea principal de la hibridación es combinar la teoría de Hartree – Fock (HF) con la LDA. De esta manera, los funcionales híbridos incorporan una parte del

intercambio exacto de la teoría de HF pero utilizando los orbitales moleculares de Kohn-Sham, con el intercambio y la correlación de otras fuentes (funcionales LDA, GGA o meta-GGA). El miembro más representativo de esta familia de funcionales híbridos, es el B3LYP (“Becke threeparameter Lee-Yang-Parr funcional”) [135]–[137] y es, con mucho, la representación más utilizada para la energía de intercambio-correlación, hasta el punto de que se considera la opción estándar para los problemas de la química cuántica promedio.

4.1.6. DFT Dependiente Del Tiempo (TD-DFT)

La teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) es una extensión de la teoría funcional de la densidad (DFT) para estudiar las propiedades moleculares que surgen de los dominios dependientes del tiempo, como los campos de potencial eléctrico o magnético. El hecho de que la DFT sea una teoría del estado fundamental para investigar las propiedades de un sistema en equilibrio lo hace inadecuado para estudiar propiedades tales como las energías de excitación o los espectros de foto-absorción. Sin embargo, la eficiencia de la DFT, es decir, explotar la variable de densidad que es menos compleja que la función de onda, se ha empleado para desarrollar la teoría TD-DFT. En principio, la TD-DFT puede verse como una reformulación de la mecánica cuántica dependiente del tiempo, donde la variable fundamental es la densidad en lugar de la función de onda compleja [138].

La base formal para la TD-DFT es proporcionada por el teorema de Runge-Gross [139], que es análogo al teorema de Hohenberg-Kohn (HK) para la versión dependiente del tiempo de la ecuación de Schrödinger, dada (en unidades atómicas) como:

$$\hat{H}\Psi = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (4.15)$$

donde el Hamiltoniano y la función de onda son funciones de las coordenadas espaciales y del tiempo. Dado un estado cuántico del sistema en un tiempo inicial t_0 , la función de onda en cualquier otro tiempo t puede ser calculada a partir de la ecuación (4.15).

El teorema de Runge-Gross demuestra que para un sistema dependiente del tiempo que evoluciona desde un estado inicial dado de muchos cuerpos, Ψ_0 , existe una correspondencia uno a uno entre el potencial externo y la densidad electrónica [140], [141]. De ello se deduce que la densidad dependiente del tiempo es suficiente para obtener todo el observable de un sistema de muchos electrones dependiente del tiempo

[142].

Una de las aplicaciones más populares de la TD-DFT es el cálculo de propiedades de estados excitados y espectros ópticos utilizando la teoría de respuesta lineal [143], [144]. La teoría de la respuesta lineal se puede usar si el potencial dependiente del tiempo es débil para que no destruya completamente la estructura del estado fundamental del sistema. Este es el caso de la perturbación débil de la disposición molecular como respuesta a un campo óptico bastante débil de longitudes de onda largas (por ejemplo, el rango UV-Vis) [145]. Dentro del régimen de respuesta lineal, se supone que el sistema está inicialmente en el estado fundamental y luego se aplica una perturbación externa débil dependiente del tiempo. La respuesta lineal de la densidad (es decir, el cambio inducido en la densidad como resultado de la perturbación) se obtendrá de una "función de respuesta", que es la cantidad central de la teoría de la respuesta lineal.

4.1.7. Superficie De Energía Potencial Y Optimización De La Geometría

La mayoría de los estudios computacionales de propiedades moleculares comienzan con la optimización de la geometría. Existe una relación establecida entre las propiedades moleculares y la geometría molecular. Por ello, es importante obtener una geometría molecular precisa antes de que se realicen otros cálculos. Este paso inicial tiene como objetivo explorar la superficie de energía potencial (PES) para ubicar la estructura de energía mínima. La razón es que la estructura más estable de un sistema es la estructura de energía mínima. La superficie de energía potencial, definido como la relación entre la energía de una molécula y su geometría, es quizás el concepto más fundamental y central para el estudio computacional de la estructura molecular [146], [147]. Esta relación surge naturalmente del hecho de que la energía de un sistema molecular varía incluso con pequeños cambios en su estructura (como se muestra en la aproximación de Born-Oppenheimer).

Los cálculos de optimización de geometría generalmente comienzan estableciendo una estructura inicial de la molécula a un algoritmo de computadora que cambia sistemáticamente la geometría hasta que encuentra un punto estacionario en la superficie de potencial. Cada estructura molecular (es decir, un conjunto geométrico) corresponde a un valor de energía y la colección de dichos puntos se denomina superficie de energía potencial. La estructura de energía mínima determina las longitudes de los enlaces moleculares, los ángulos de enlace y los ángulos diédricos.

4.1.8. Efectos Del Solvente

Es importante incluir los efectos de la solvatación en los cálculos de las propiedades moleculares, ya que muchas mediciones experimentales tienen lugar en soluciones. Idealmente, los efectos de la solvatación deberían calcularse mediante la inclusión explícita de las moléculas de los solventes. Sin embargo, este enfoque es una tarea computacionalmente exigente y se limita a solutos muy pequeños [148], [149].

Los métodos de solvatación continuos tales como el PCM [150], C-PCM [151], [152] y SMD [153] son empleados para simular las propiedades moleculares en las soluciones. Se trata de métodos de solvatación implícitos en los se trata al solvente como un medio dieléctrico sin estructura con tensión superficial en el límite soluto-solvente. El modelo PCM convencional, trata el continuo del solvente como un dieléctrico polarizable, mientras que el modelo C-PCM trata el continuo como un medio similar a un conductor. Finalmente, el método SMD modela la densidad de carga mecánica cuántica (es decir, la densidad completa de electrones sin definir cargas atómicas parciales) de la molécula de soluto que interactúa con una descripción continua del solvente [153].

4.2. SIMULACION DINAMICA MOLECULAR

4.2.1. Principios Básicos de la Dinámica Molecular

La dinámica molecular (DM) es una técnica de simulación computacional en la que se puede seguir la evolución temporal de un conjunto de átomos interactivos mediante la integración de sus ecuaciones de movimiento [154], [155]. Utilizando este método, las leyes de la mecánica clásica, en particular el formalismo newtoniano:

$$F_i = m_i a_i \quad (4.16)$$

se siguen para cada átomo i en un sistema con N átomos. Aquí, m_i es la masa de cada átomo, a_i es su aceleración dada por d^2r_i/dt^2 y F_i es la fuerza que actúa sobre cada átomo debido a la interacción con los otros átomos. Las fuerzas que actúan sobre los átomos generalmente se obtienen a partir de potenciales interatómicos clásicos o de cálculos *ab initio* de mecánica cuántica [156], [157]. Estos dos enfoques se denominan dinámica molecular clásica y cuántica.

Las simulaciones de dinámica molecular generan información a nivel microscópico, incluidas las posiciones y velocidades atómicas. La conversión de esta información microscópica a observables macroscópicos, como la presión, la energía, etc., requiere

una mecánica estadística.

El estado termodinámico de un sistema se define por un pequeño conjunto de parámetros, la temperatura T , la presión P y el número de partículas N_{part} . El estado microscópico del sistema se define por las posiciones atómicas (coordenadas del átomo) y las velocidades. Estos existen en un espacio multidimensional llamado *espacio de fase*. En un sistema de N_{part} partículas, el espacio de fase tiene $6N_{part}$ dimensiones. Un punto único en el espacio de fase se denota por τ el cual describe el estado del sistema. Un *conjunto* es una colección de puntos en el espacio de fase que satisfacen las condiciones de un estado termodinámico particular. Las simulaciones dinámicas generan una secuencia de puntos en el espacio de fase en función del tiempo que pertenece al mismo conjunto. Estos corresponden a diferentes conformaciones del sistema.

4.2.2. Conjuntos Dinámicos Moleculares

4.3.2.1. Conjunto Microcanónico (NVE)

En el conjunto microcanónico, el sistema está aislado de los cambios en el número de partículas (N), volumen (V) y energía (E). Corresponde a un proceso adiabático sin intercambio de calor. Una trayectoria de dinámica molecular microcanónica puede verse como un intercambio de energía potencial y cinética, conservando la energía total. Para un sistema de N partículas con coordenadas X y velocidades V , pueden escribirse, en la notación de Newton, el siguiente par de ecuaciones diferenciales de primer orden:

$$F(X) = -\nabla U(X) = M\dot{V}(t) \quad (4.17)$$

$$V(t) = \dot{X}(t) \quad (4.18)$$

La función de energía potencial $U(X)$ del sistema es una función de las coordenadas de partículas X . Se le conoce simplemente como el potencial o campo de fuerza. La primera ecuación viene de las leyes del movimiento de Newton; la fuerza F que actúa sobre cada partícula en el sistema puede calcularse como el gradiente negativo de $U(X)$.

Para cada paso de tiempo, la posición de cada partícula X y la velocidad V se pueden integrar con un método de integrador simpléctico como la integración de Verlet [158]. La evolución temporal de X y V se denomina trayectoria. Dadas las posiciones iniciales (por ejemplo, del conocimiento teórico) y las velocidades, podemos calcular todas las posiciones y velocidades futuras (o pasadas).

Una fuente frecuente de confusión es el significado de la temperatura en la DM. Comúnmente tenemos experiencia con temperaturas macroscópicas, que involucran una gran cantidad de partículas. Pero la temperatura es una cantidad estadística. Si hay un número suficientemente grande de átomos, la temperatura estadística se puede estimar a partir de la temperatura instantánea, que se encuentra al igualar la energía cinética del sistema a $nk_{\beta}T/2$, donde n es el número de grados de libertad del sistema.

4.3.2.2. Conjunto Canónico (NVT)

En el conjunto canónico, la cantidad de partículas (N), el volumen (V) y la temperatura (T) se conservan. A veces también se le llama dinámica molecular a temperatura constante (CTMD). En NVT, la energía de los procesos endotérmicos y exotérmicos se intercambia con un “termostato”. Existe una variedad de algoritmos termostatos disponibles para agregar y eliminar energía de los límites de una simulación MD de una manera más o menos realista, aproximándose al conjunto canónico. Los métodos populares para controlar la temperatura incluyen el termostato Nosé-Hoover [159], el termostato Berendsen [160], el termostato Andersen [161] y la dinámica de Langevin [162]. La obtención de una distribución canónica utilizando estos algoritmos no es para nada trivial. La forma en que esto depende del tamaño del sistema, la elección del termostato, los parámetros del termostato, el paso del tiempo y el integrador es el tema de muchos trabajos de investigación en el campo.

4.2.3. Potenciales en Simulaciones de Dinámica Molecular

Una simulación de dinámica molecular requiere la definición de una función potencial, o una descripción de los términos por los cuales las partículas interactuarán en la simulación. Los potenciales usados en química son denominados con frecuencia como campos de fuerza, mientras que los que se usan en física de materiales se llaman potenciales interatómicos. La mayoría de los campos de fuerza en química son empíricos y consisten en una suma de fuerzas unidas asociadas con enlaces químicos, ángulos de enlace y diedros de enlace, y fuerzas no unidas asociadas con las fuerzas de van der Waals y la carga electrostática. Los potenciales empíricos representan efectos mecánicos cuánticos de forma limitada a través de aproximaciones funcionales ad-hoc. Estos potenciales contienen parámetros libres, como la carga atómica, los parámetros de van der Waals que reflejan las estimaciones del radio atómico, y la longitud, el ángulo y el diedro del enlace de equilibrio; Estos se obtienen ajustándolos a cálculos electrónicos detallados (simulaciones químicas cuánticas) o propiedades físicas experimentales, como constantes elásticas, parámetros de red y mediciones

espectroscópicas.

Los campos de fuerza química comúnmente emplean arreglos de enlace preestablecidos, y por lo tanto son incapaces de modelar el proceso de ruptura de enlaces químicos y reacciones de manera explícita. Por otro lado, muchos de los potenciales utilizados en la física pueden describir varias coordinaciones diferentes de un sistema y la ruptura de enlaces [163], [164]. Los ejemplos de tales potenciales incluyen el potencial de Brenner [165] para los hidrocarburos y sus desarrollos adicionales para los sistemas C-Si-H [166] y C-O-H [167].

4.2.4. Potencial ReaxFF

El potencial ReaxFF [168] puede considerarse como un híbrido completamente reactivo entre los potenciales de orden de enlace y los campos de fuerza química. Para los potenciales ReaxFF, no hay discontinuidad en la energía o las fuerzas, incluso durante las reacciones. Por lo tanto, ReaxFF puede describir la formación y disociación de los enlaces químicos. Además, este campo de fuerza incluye las interacciones de van der Waals y Coulomb que desempeñan papeles importantes en las predicciones de estructuras y propiedades. ReaxFF también puede describir los sistemas compuestos por una variedad de moléculas grandes. Por lo tanto, ReaxFF cierra la brecha entre la química cuántica y los campos de fuerza empíricos no reactivos basados en métodos de simulación molecular.

La energía general del sistema en ReaxFF se puede describir mediante la Ecuación (4.19) [168].

$$E_{system} = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{tors} + E_{conj} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} \quad (4.19)$$

donde E_{bond} es la energía de enlace, E_{over} es la penalización de energía para los átomos excesivamente coordinados, E_{under} es la contribución de energía para los átomos no coordinados, E_{val} es la contribución de energía del ángulo de valencia, E_{pen} es la energía de penalización adicional causada por dos enlaces dobles que comparten un átomo en un ángulo de valencia, E_{tors} es la energía para las barreras de rotación de torsión, E_{conj} es la contribución de los efectos de conjugación a la energía molecular, $E_{vdWaals}$ es para las interacciones de van der Waals y $E_{Coulomb}$ es para las interacciones de Coulomb. El sistema global de energía, E_{system} , contiene todos los elementos de energía relativa con los que se puede describir con precisión los procesos químicos.

5. PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo describe los detalles experimentales relevantes para la fabricación, caracterización y análisis de las CSSC usadas en este trabajo. En la primera parte, se describen los detalles de los sustratos de vidrio, la película de dióxido de titanio, los colorantes, los electrolitos y los contraelectrodos, así como el procedimiento del montaje de todo el dispositivo. Los parámetros para la fabricación de las celdas solares fueron previamente optimizados para cada caso particular de colorante con el fin de obtener las mejores eficiencias posibles. En la segunda parte, se explican las configuraciones de los métodos de caracterización tanto de los colorantes como de la celda solar. Adicionalmente se describen los detalles computacionales del modelamiento de los colorantes y de las simulaciones realizadas para los análisis de este trabajo.

5.1. FABRICACION DE LA CELDA SOLAR

5.1.1. Sustratos

Los sustratos utilizados para la fabricación de las celdas solares son vidrios conductores TEC7 de dimensiones 1.5 cm x 1.9 cm, con un espesor aproximado de 2.1 mm. La película conductora de este sustrato está compuesta de óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$), ó FTO. Cuenta con una resistencia de 7ohm/sq y una transmitancia total del 82%, lo que favorece la absorción de luz y garantiza la transferencia rápida de cargas.

La limpieza del sustrato es un proceso clave que influye en el rendimiento final de los dispositivos. Se puede observar un efecto significativo en el comportamiento del fotovoltaje experimental dependiendo del grado de limpieza. Por esta razón, los sustratos de FTO son limpiados a fondo antes de la deposición de la película. El protocolo de limpieza de los vidrios fue el siguiente:

- Lavado y enjuague de los sustratos en agua MilliQ.

- Sonicación en agua MilliQ durante 15 minutos y posterior enjuague con agua Milli Q.
- Sonicación en etanol durante 15 minutos.
- Los sustratos son almacenados en solución etanólica de HCl 0.1M para la conservación de la limpieza.

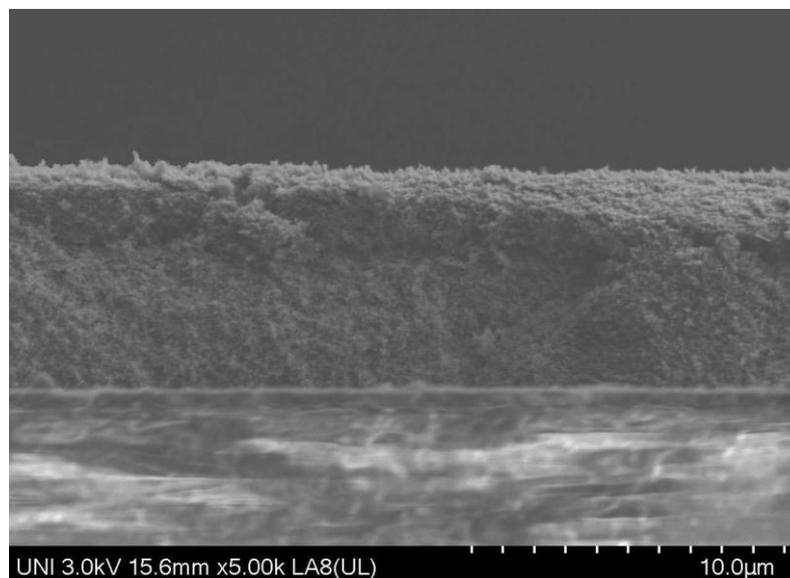
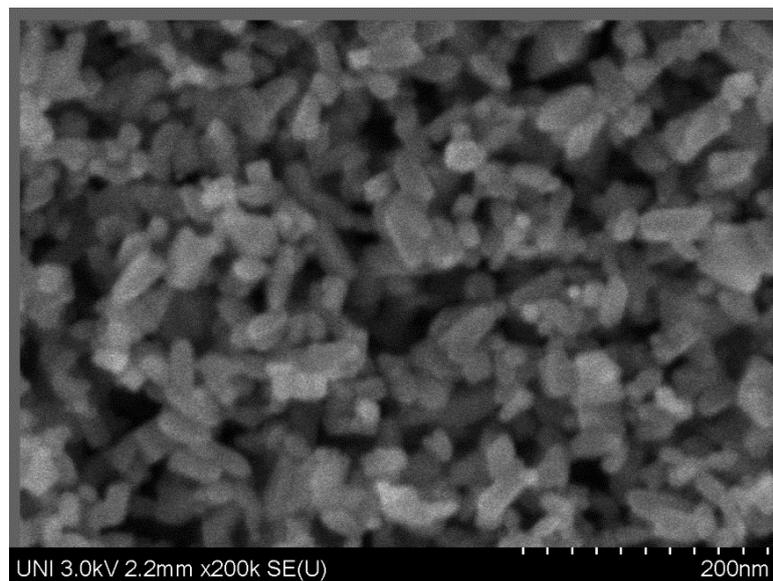


Fig. 5.1. Imágenes SEM de la vista frontal (arriba) y lateral (abajo) de una película de TiO_2 preparada con el método Doctor Blade.

5.1.2. Deposición de la película de TiO₂.

Sobre el sustrato conductor se depositó una pasta de nanopartículas de dióxido de Titanio DSL 30NR-D, proporcionada por la Compañía Solaronix, en un área cuadrada de dimensiones 0.5 cm x 0.5 cm delimitada con cinta adhesiva Scotch. La pasta es depositada y esparcida con ayuda de una varilla de vidrio cuidando de cubrir toda el área delimitada. Luego de unos minutos, la cinta es removida cuidadosamente y el electrodo es consolidado mediante un tratamiento térmico a 450 °C por 45 min.

Este es el método más utilizado para la fabricación de las CSSC a escala de laboratorio y es conocido como deposición “*Doctor Blade*”. El nombre del método deriva de “ductor blade”, que se refiere a una cuchilla utilizada en impresiones de rotograbado. Después del tratamiento térmico se deja al electrodo en enfriamiento hasta una temperatura aproximada de 70 °C. Entonces, el electrodo es sumergido en una solución de colorante para su sensibilización. La figura 5.1 muestra imágenes SEM de una de las películas preparadas con este método. Las películas están compuestas por partículas cuyos tamaños van desde los 20 a los 50 nanómetros aproximadamente. El espesor de las películas observadas por las imágenes SEM se encuentra en el rango de 7 a 9 micrómetros.

5.1.3. Extracción de los Colorantes Naturales

Cada producto natural pasó por un procedimiento particular para la extracción de sus colorantes:

Zea Mays. En primer lugar, el maíz morado fue desgranado y deshidrató a 80 °C durante toda una noche para hacer uso únicamente de la coronta del maíz. Luego, la coronta fue rayada para obtener los flóculos de la capa superficial, las cuales fueron seguidamente trituradas con un mortero hasta lograr un polvo fino. 100 mg del producto obtenido fue diluido en 50 mL de una mezcla de agua y etanol en una proporción de 1:3. Después de una hora de agitación a temperatura ambiente, la solución resultante fue centrifugada y filtrada repetidas veces para eliminar los residuos sólidos.

Bixa Orellana. Las semillas de Achiote fueron deshidratadas y molidas con ayuda de un mortero. El polvo obtenido fue diluido en acetonitrilo en una proporción de 1:100 en peso. Después de treinta minutos de agitación vigorosa a temperatura ambiente, la solución fue centrifugada y filtrada.

5.2.4. Sensibilización del Electrodo de Trabajo

Antes de su inmersión en las soluciones de colorante, las películas fueron secadas a 80 °C para minimizar la cantidad de vapor contenido en los poros de la película. La sensibilización fue llevada a cabo siempre a temperatura ambiente y los tiempos de inmersión variaron según el tipo de colorante. Las películas estuvieron sumergidas 36 horas para el caso del Zea Mays y 24 horas para el caso de la Bixa Orellana. Estos tiempos fueron previamente optimizados. Después de la sensibilización, los electrodos fueron lavados con los mismos solventes empleados en cada solución. La figura 5.2 muestra un resumen de todo el proceso de fabricación del electrodo de trabajo.

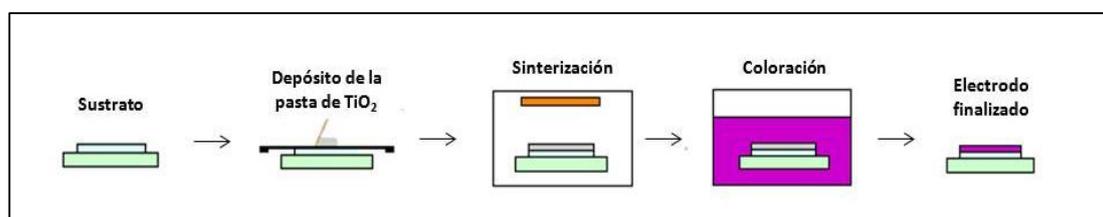


Fig. 5.2. Esquema resumido de la fabricación del electrodo de trabajo.

5.1.5. Preparación del Contraelectrodo

El recubrimiento para el caso del contraelectrodo se realizó por el método de *spin coating*. El método consiste en aplicar una pequeña cantidad de solución precursora en el centro del sustrato, el cual seguidamente es rotado a alta velocidad para esparcir la solución en toda el área del sustrato de manera uniforme. La solución precursora del Platino estuvo compuesto de ácido hexacloroplatínico(IV) hexahidratado con una concentración de 5mM en etanol. Luego de aplicar la solución por *spin coating*, el sustrato se dejó secar en aire por 1min y posteriormente fue sometido a un tratamiento térmico a 450°C por 15min.

5.1.6. Preparación del Electrolito

El electrolito usado en este estudio está compuesto de 4-tert-butylpyridina 0.6M, I₂ 0.05M y LiI 0.10M disueltos en Acetonitrilo. La mezcla fue agitada durante un aproximado de tres horas dando como resultado un electrolito estándar basado en la dupla redox yoduro I⁻ y triyoduro I₃⁻. El electrolito fue recubierto para mantenerlo en oscuridad y almacenado a temperatura ambiente hasta el momento de su uso.

5.1.7. Ensamble de la Celda Solar

El electrodo de trabajo, el contraelectrodo y el electrolito líquido deben estar listos al momento de configurar toda la celda. El sellado se realizó utilizando pequeñas cantidades de Surlyn® (60 μm), un sellador termoplástico especial, el cual se aplicó en las zonas alrededor del área activa del electrodo dejando dos pequeñas aberturas opuestas para el ingreso del electrolito. El electrodo es elevado a una temperatura de 120 °C para conseguir la dilatación del Surlyn y de inmediato montar el contraelectrodo. Con ayuda de una pipeta, se introduce una pequeña cantidad de electrolito a través de las aberturas dejadas por el Surlyn, los cuales también fueron finalmente sellados. La figura 5.3 muestra un grupo de celdas ensambladas mediante el proceso descrito anteriormente.

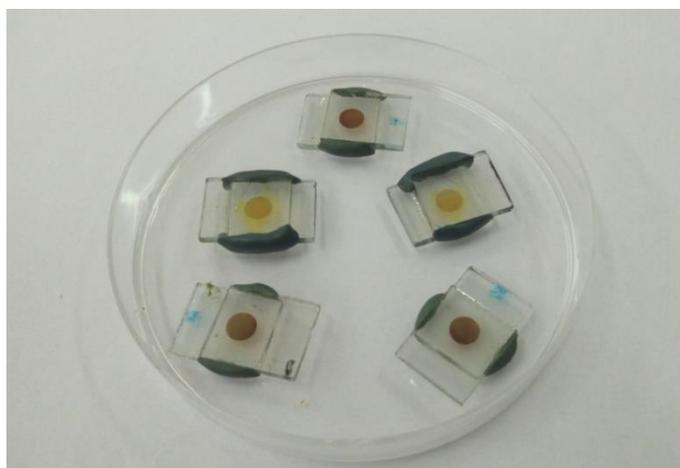


Fig. 5.3. Celdas solares al término del proceso de fabricación.

5.2. CARACTERIZACION DE LA CELDA SOLAR

5.2.1. Toolbox

Se trata de un equipo desarrollado por la empresa DYENAMO para el análisis detallado de CSSCs con un área activa de 1 cm^2 o menos. La fuente de luz estándar es un diodo emisor de luz LED (Seoul Semiconductors, Natural White, S42182H, rango de emisión de 450 nm a 750 nm) cuya intensidad simula la luz blanca. El toolbox está diseñado para tres funciones principales:

- Registrar las curvas estándar I-V a diferentes intensidades de luz.
- Realizar mediciones transitorias de pequeña modulación para la determinación rápida de los tiempos de vida y de transporte de los electrones.

- Determinar la acumulación de electrones en el electrodo mesoporoso mediante mediciones de extracción de carga.

El sistema del equipo está esquematizado en la Figura 5.4. La celda es colocada dentro de la cámara oscura de manera frontal a la fuente de luz LED. El equipo controla la fuente de luz y proporciona circuitos de conmutación adecuados que otorga varias funciones para registrar la información de los parámetros de la CSSC. El amplificador Thorlabs PDA200C es usado para el registro de la corriente y para la conversión de las señales de corriente a señales de voltaje. La comunicación entre la electrónica del equipo y la computadora se da por medio de un tablero adquisidor de datos (DAQ) de National Instruments, el cual también está encargado de realizar las mediciones. La computadora contiene programas de software desarrollados para cada función particular del sistema.

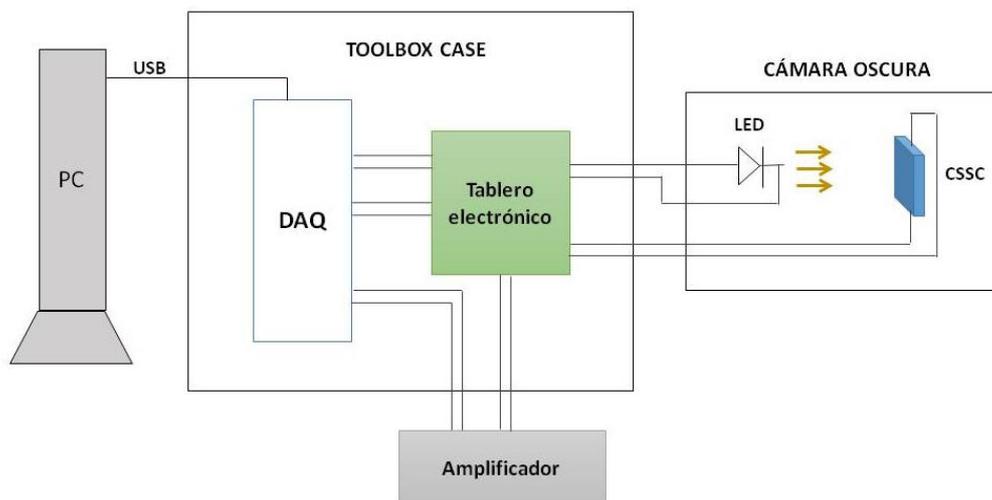


Fig. 5.4. Resumen esquemático del Toolbox. El equipo está conformado por un case que incluye la electrónica y la unidad adquisidora de datos (DAQ), una cámara de oscuridad que contiene la fuente de luz LED y un sistema para posicionar la CSSC para su medición, un amplificador de corriente y una computadora en donde se visualizan los resultados.

El voltaje de circuito abierto y la corriente de corto circuito, pueden ser inicialmente determinados de forma separada por el equipo. Esto permitió seleccionar rangos de voltajes adecuados para registrar las curvas de corriente-voltaje de cada dispositivo en particular y a una intensidad LED determinada. Parámetros importantes como la eficiencia y el factor de forma fueron calculados automáticamente al final de cada medición.

Las medidas transitorias se tomaron en un régimen de pequeña modulación (intensidad de modulación menor al 10% de la intensidad de corriente de polarización). Las señales de respuesta tanto para la corriente de corto circuito como para el voltaje de circuito abierto fueron monitoreadas para estimar el tiempo de transporte y el tiempo de vida del electrón, respectivamente. Las constantes de tiempo de aumento y decaimiento de la fotocorriente y el fotovoltaje fueron calculados ajustando las curvas obtenidas con la ayuda del algoritmo de Levenberg-Marquard. Los valores finales fueron obtenidos promediando los tiempos de aumento y decaimiento para cada medida.

La extracción de la carga fue medida para distintos valores de voltaje de circuito abierto gracias al control programado del LED. El LED se enciende durante 1 segundo de iluminación, luego se apaga durante 10 segundos con un interruptor simultáneo que lo lleva a condiciones de corto circuito mientras se monitorea la corriente. La carga total extraída se calcula integrando la corriente medida en el tiempo. Para obtener la cantidad de carga de conducción presente en la película semiconductor de TiO_2 la celda solar fue mantenida en condiciones de corto circuito en todo momento. La corriente, una vez apagado el LED, fue integrada para obtener Q_{sc} .

5.2.2. IPCE

El sistema IPCE utilizado, desarrollado por DYENAMO, está conformado por una lámpara de xenón de 175 W, un monocromador, una rueda de filtros, un conjunto de lentes instalados sobre un riel óptico y un adquisidor de datos. El sistema realiza mediciones de pequeñas corrientes originadas por la luz monocromada para registrar los espectros IPCE de los dispositivos. Las partes ópticas permanecen cerradas a oscuras durante las mediciones para obtener resultados precisos. Un esquema del sistema completo del IPCE se muestra en la figura 5.5.

La longitud de onda es fijada por el monocromador. La rueda de filtros selecciona el filtro apropiado para impedir el pase de luz de órdenes superiores que hayan podido salir del monocromador. La luz monocromada es dividida en dos, una pequeña parte de la luz es dirigida a un fotodiodo de referencia, su función es realizar el seguimiento de la intensidad de la luz, mientras que la mayoría de la luz es dirigida a una apertura en donde se encuentra montada la celda solar. La fotocorriente es registrada para cada longitud de onda y comparada con la fotocorriente de un fotodiodo de Silicio utilizado como referencia. De este modo, el IPCE es calculado utilizando la expresión:

$$IPCE_{celda\ solar} = \frac{J_{SC,celda\ solar}(\lambda)}{J_{SC,si}(\lambda)} \times IPCE_{Si}(\lambda) \quad (5.1)$$

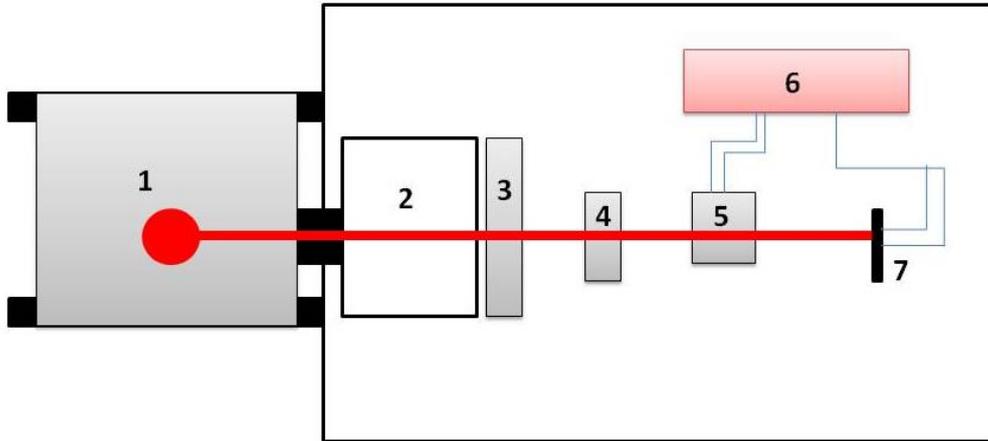


Fig. 5.5. Vista esquemática del sistema IPCE. 1. Fuente de luz. 2. Monocromador. 3. Rueda de Filtro. 4. Lentes. 5. Divisor del haz de luz con diodo de referencia ensamblado. 6. Tablero de adquisición de datos. 7. Posición de la celda solar.

5.2.3. Impedancia Electroquímica

Las mediciones de impedancia electroquímica se llevaron a cabo sobre la celda completa finalizada utilizando un potencióstato PG580 de Uniscan Instruments, estando estas iluminadas con 0.1 sol de intensidad y con un voltaje de polarización fijado a los correspondientes valores de voltaje de circuito abierto. El rango de frecuencias fue de los 10 mHz a los 100 kHz.

5.2.4. Medidas espectroscópicas

Los espectros de absorbancia de las soluciones de colorante para las distintas muestras fueron obtenidos por un espectrofotómetro UV VISIBLE LAMBDA 25 de Perkin Elmer. Los espectros FTIR fueron obtenidos usando un espectrómetro de Thermo Fisher en su versión Nicolet iS10. Las muestras utilizadas fueron los colorantes extraídos en polvo y las películas sensibilizadas.

6. INTERACCIÓN MOLECULAR DE LOS SENSIBILIZADORES NATURALES CON EL ELECTRODO NANOCRISTALINO DE TiO₂

Las propiedades moleculares del sensibilizador juegan un rol importante en la dinámica de transferencia de carga en la interfaz del semiconductor. Estas propiedades han sido ampliamente estudiadas durante las últimas tres décadas para el caso de los sensibilizadores convencionales, en especial los complejos basados en Rutenio. Por otra parte, los sensibilizadores naturales han ocupado recientemente el área de las celdas solares sensibilizadas y aún hay mucho camino por explorar. Considerando su diversidad y complejidad, además de los resultados experimentales, se hace necesario la utilización de cálculos teóricos mediante herramientas computacionales para analizar las propiedades electrónicas fundamentales del sensibilizador y de las interacciones que ocurren en la interfaz con el semiconductor.

En esta sección, utilizamos métodos computacionales basados en el análisis teórico TD-DFT para obtener una mejor comprensión de la estructura electrónica de las moléculas sensibilizadoras de los colorantes naturales y esclarecer su idoneidad para su aplicación en CSSC. El correcto anclaje del colorante en los electrodos de TiO₂ es otro aspecto importante a analizar. Es por ello que también se incluye en esta sección el estudio de la interacción de cada molécula de colorante aislado con el TiO₂ a nivel molecular mediante Simulación Dinámica Molecular.

6.1. ESTRUCTURAS ELECTRÓNICAS DE LAS MOLECULAS SENSIBILIZADORAS

Dentro del conjunto de antocianinas presentes en el maíz morado, se ha reportado a la

cianidina-3-glucósida (C3G) como la principal y de mayor concentración [50]. Mientras que el principal componente del polvo de Achiote, extraído del pericarpio de las semillas, es el carotenoide *Bixina*, el cual representa más del 80% de los pigmentos presentes [169]. Las estructuras moleculares del C3G y de la Bixina se muestran en la Tabla 6.1. Las geometrías del estado fundamental de las moléculas fueron optimizadas según el método DFT empleando un código GAMESS [170] con un conjunto de bases 6-31+G(d). El funcional utilizado para el C3G fue el B3LYP, mientras que para la Bixina se utilizó el M05-2X; la elección se basó en la evidencia encontrada en la literatura siendo estas funcionales las mejores para cada molécula correspondiente [171], [172]. La evaluación teórica de las densidades energética en los orbitales moleculares de los sensibilizadores y las excitaciones electrónicas verticales se calcularon utilizando el método TD-DFT [173] empleando el funcional B3LYP y el mismo conjunto de bases mencionado anteriormente. Los cálculos TD-DFT consideran el efecto solvente en las estructuras de las moléculas usando el Modelo PCM.

Tabla 6.1. Estructura molecular de los principales componentes de los colorantes naturales utilizados en este trabajo.

Nombre del Compuesto	Estructura
Cianidina-3-glucosida.	
Bixina	

Los niveles energéticos de los principales orbitales moleculares (OM) del C3G y la Bixina, calculados mediante el método TD-DFT, se muestran en la Fig. 6.1. En el mismo esquema podemos encontrar los niveles de la banda de conducción del TiO₂ y el potencial redox del I⁻/I₃⁻. Un requisito termodinámico importante en las CSSC es que el OM desocupado más bajo (LUMO) del colorante debe ser lo suficientemente alto en energía para una inyección de carga eficiente en el TiO₂, y el OM ocupado más alto (HOMO) debe ser lo suficientemente bajo en energía para una regeneración eficiente del colorante oxidado por la pareja redox [174]. Los niveles HOMO calculados para ambas moléculas se encuentran aproximadamente a -6.07 eV. Por otra parte, el nivel LUMO para el C3G se encuentra a -3,24 eV, mientras que para la Bixina se encuentra a -1,93 eV. Al comparar estos niveles energéticos en el diagrama notamos que, en efecto, ambas moléculas cumplen con esta importante condición para llevar a cabo el papel de sensibilizador en la CSSC.

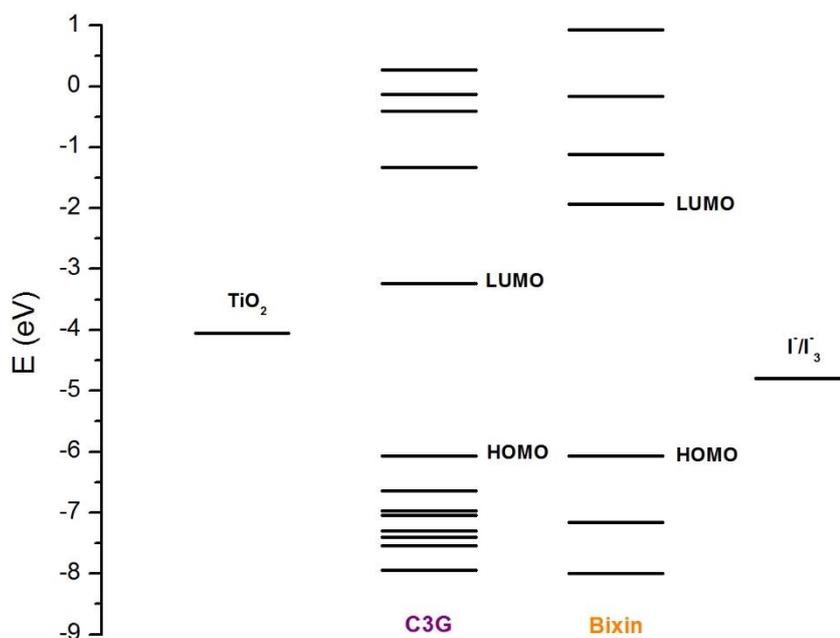
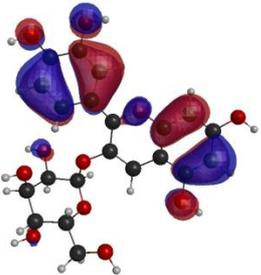
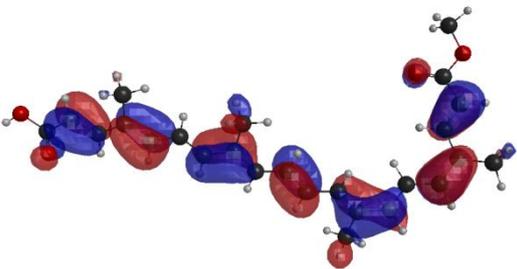
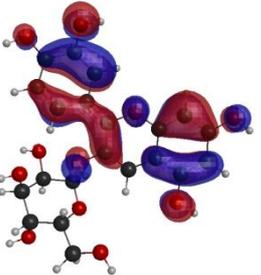
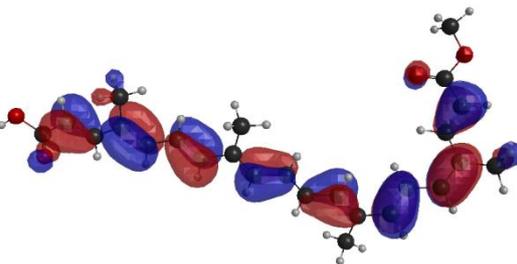
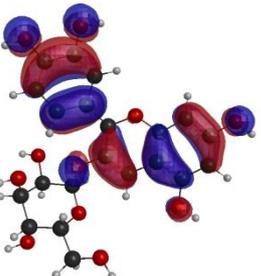
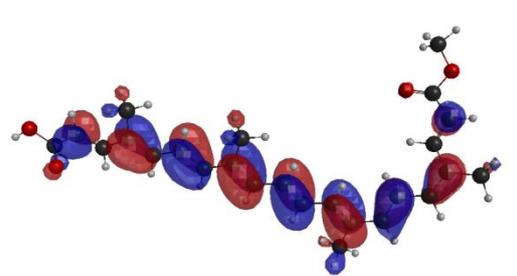
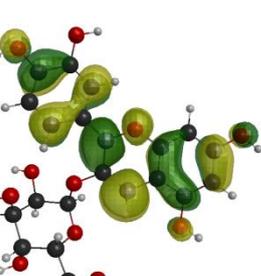
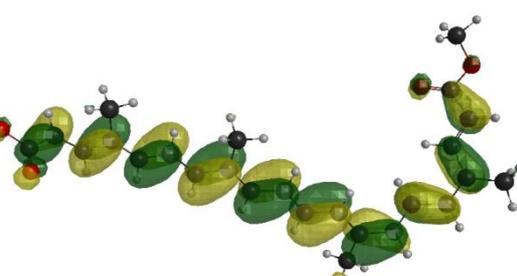


Fig. 6.1. Niveles energéticos de los orbitales moleculares del C3G y la Bixina. Los niveles energéticos del par redox I⁻/I₃⁻ (-4,9 eV) y de la banca de conducción del TiO₂ (-4,0 eV) también se muestran en el esquema.

La figura 6.2. muestra los gráficos de isodensidad de los OM de frontera. Para el C3G, los niveles de energía del estado fundamental (HOMO, HOMO - 1, HOMO - 2) son orbitales π deslocalizados sobre toda la molécula, excepto en la rama glucósida. En el nivel HOMO - 2, el orbital molecular se localiza principalmente en la unidad del bencendiol. El LUMO del C3G es del tipo π* y el orbital molecular se deslocaliza sobre toda la

molécula, excepto en la rama glucósida y en el grupo hidroxilo H2 (ver Tabla 6.1). Después de la absorción de la luz solar, la molécula del C3G debe generar corriente inyectando electrones desde su estado excitado a la banda de conducción del semiconductor. Esta inyección es más probable desde el orbital molecular más denso en el estado π^* . Por lo tanto, se deduce que los grupos de anclaje de la molécula C3G que pueden inyectar electrones de manera eficiente al TiO_2 son los grupos hidroxilo H1, H3 y H4.

MOs	C3G	Bixin
H-2		
H-1		
HOMO		
LUMO		

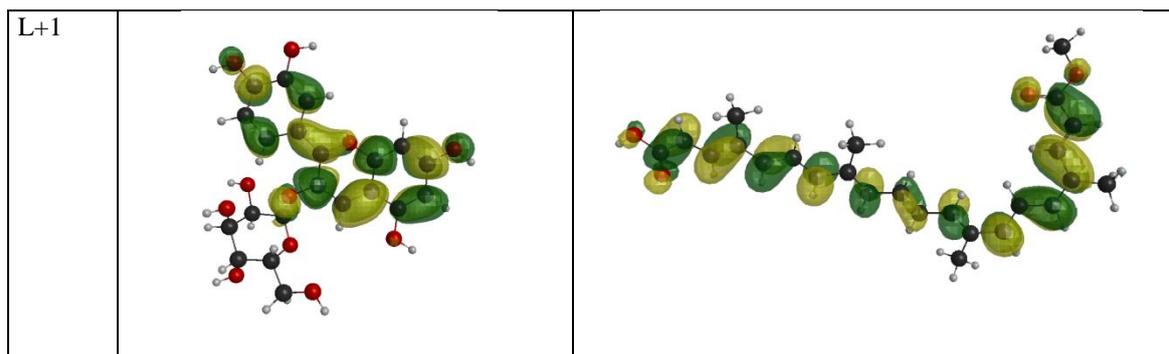


Fig. 6.2. Gráficos isopotenciales de los niveles de energía de los orbitales moleculares del C3G y de la Bixina.

La distribución electrónica del nivel HOMO de la Bixina revela una conjugación a través de la cadena del polieno, a excepción de los sustituyentes terminales carboxilo y metilo. La distribución electrónica de LUMO y LUMO +1 indica una mayor densidad de orbitales moleculares llegando a cubrir al terminal carboxílico. De ello se deduce que la excitación electrónica haría que la distribución electrónica se moviera desde el centro de la molécula hacia los terminales, favoreciendo principalmente la inyección a través del terminal carboxílico.

6.2. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS COLORANTES

La Tabla 6.2 muestra los valores calculados mediante el método TD-DFT de las longitudes de onda de absorción máxima (λ_{Max}), las energías de excitación, las transiciones singlete-singlete en las bandas de absorción y las correspondientes fuerzas oscilatorias. Las Figuras 6.3 y 6.4 muestran los espectros de absorción teóricos de las moléculas en comparación con los espectros experimentales de los colorantes naturales.

Tabla 6.2. Principales parámetros teóricos para las transiciones electrónicas en las moléculas del C3G y la Bixina obtenidos mediante TD-DFT.

Molécula	Estado Excitado	λ_{Max}	Configuración	Energía de Excitación	Fuerza de oscilación
C3G	1	486.1	H \rightarrow L (0.968)	2.551	0.609
	3	394.4	H-2 \rightarrow L (0.967), H \rightarrow L (-0.229)	3.144	0.235
	10	282.3	H \rightarrow L+1 (-0.804); H-1 \rightarrow L+1 (0.270)	4.392	0.104
Bixina	1	468.1	H \rightarrow L (-0.969), H-1 \rightarrow L + 1(-0.226)	2.649	2.565
	2	341.3	H \rightarrow L+1 (-0.965), H-1 \rightarrow L + 2 (-0.215)	3.633	0.329
	3	322.0	H - 1 \rightarrow L (0.963), H - 2 \rightarrow L+1 (0.228)	3.851	0.316

Los picos de absorción en la región visible a 510 nm y el pico de la región UV a 280 nm

que se muestra en el espectro de la solución de Zea Mays (Fig. 6.3), están asociados a los grupos cinamoilo (anillo A) y benzoilo (anillo C), respectivamente [175], [176]. El análisis teórico del C3G encontró que el pico de absorción principal se encuentra a 486,1 nm y que se ve afectado principalmente por la configuración $H \rightarrow L$, mientras que el segundo pico teórico se encuentra a 394,4 nm y se ve afectado principalmente por la configuración $H - 2 \rightarrow L$. Como se observa en la Figura 6.2, las deslocalizaciones HOMO - 2 están ocupando los grupos benzoilo, por lo tanto, podemos asociar esta banda de absorción teórica con la banda experimental que está en la región UV (280 nm). Se puede observar también que las bandas de absorción experimentales del colorante adsorbido sobre la película de TiO_2 se amplían y sus correspondientes máximos se desplazan al rojo. La banda de absorción visible puede cambiar a una energía más baja debido a la formación de complejos con iones metálicos [177] y la ampliación es una indicación de una interacción de transferencia de carga [178]. En base a lo anterior, la transferencia de carga se llevaría a cabo a través de enlaces con cualquiera de los grupos hidroxilo de los anillos A o C del C3G.

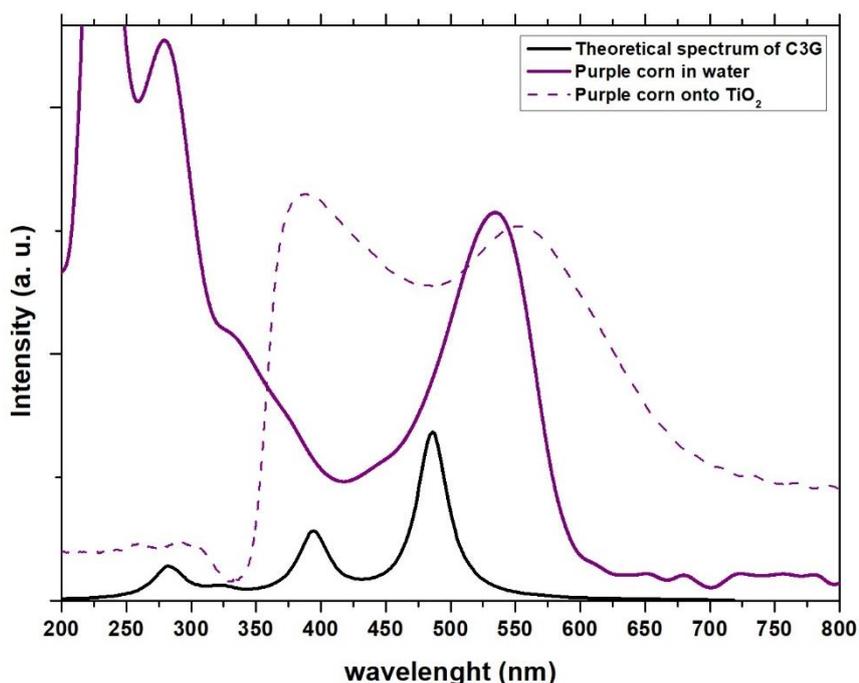


Fig. 6.3. Espectros de absorción experimentales del colorante obtenido del Zea Mays en solución y adheridos al TiO_2 confrontados con el espectro teórico obtenido para el C3G.

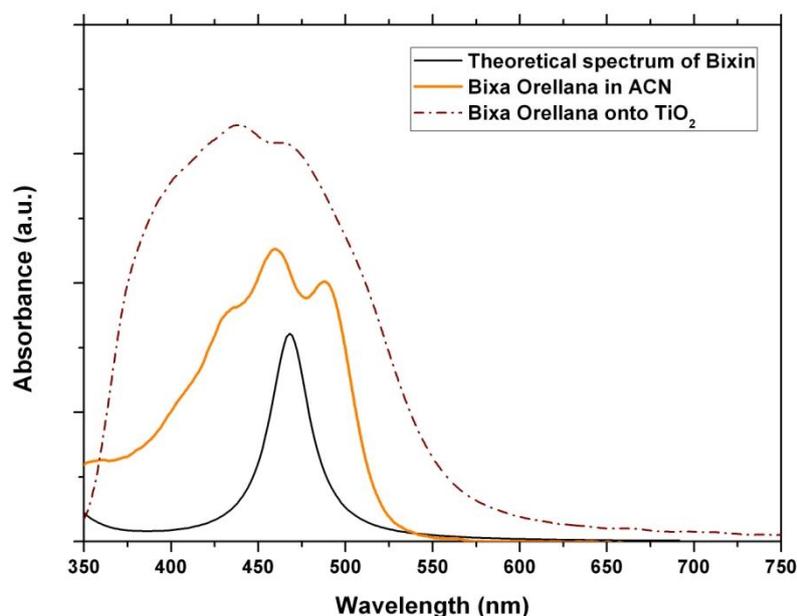


Fig. 6.4. Espectros de absorción experimentales del colorante obtenido de la Bixa Orellana en solución y adheridos al TiO_2 confrontados con el espectro teórico obtenido para la Bixina.

El sistema de doble enlace conjugado de la bixina, el cual constituye el cromóforo de la molécula, da como resultado una fuerte banda de absorción entre 420 y 510 nm que se observa en la Figura 6.4 [179]. La forma típica de los tres picos de la banda de absorción principal surge de las transiciones del nivel vibratorio más bajo del estado fundamental electrónico a los niveles vibratorios más bajos de los estados excitados electrónicos [180]. Los métodos de resolución vibratoria permiten obtener espectros precisos de la Bixina pero no es el objetivo principal de este estudio. En el cálculo teórico, la banda de absorción principal de la Bixina se origina principalmente por una sola transición HOMO \rightarrow LUMO calculada a 468,1 nm, que está cerca del valor experimental (460 nm). Una vez adherido a la superficie del TiO_2 , el espectro de absorción es más amplio y aumenta la intensidad de los picos de absorción indicando una fuerte interacción entre la Bixina y la superficie de TiO_2 [181]. Esta interacción se da a través de un enlace con el grupo carboxílico ubicado en el terminal de la molécula debido a que en él se pueden encontrar estados π^* deslocalizados. Se puede observar, además, que los picos se han desplazados hacia el azul en los espectros de la Bixina absorbidos sobre el TiO_2 . Esto se atribuye a la formación de agregados y/o al desarreglo de las moléculas de colorantes en la superficie de la película de TiO_2 [182].

6.3. SIMULACIÓN DINÁMICA MOLECULAR

La simulación dinámica molecular de los complejos colorante/TiO₂ se llevaron a cabo con una separación inicial de 5.0 Å entre ellos. El grupo de TiO₂ corresponde a la configuración de anatasa y consta de dos celdas unitarias, lo que resulta en un pequeño grupo de 12 átomos. La estructura inicial de los complejos se equilibró durante el tiempo de simulación de 8 ns, mientras que el componente individual se equilibró durante 4 ns. El campo de fuerza utilizado es el Reax FF para todas las simulaciones de dinámica molecular [183] que permite el estudio de entornos reactivos. Durante el cálculo, el equilibrio de carga se conserva en todo el sistema molecular. El conjunto utilizado es el NVT a 300 K; lo que permite mantener el sistema a temperatura constante en condiciones ambientales con conservación de masa. La energía del sistema molecular se calcula resolviendo el potencial y la energía cinética.

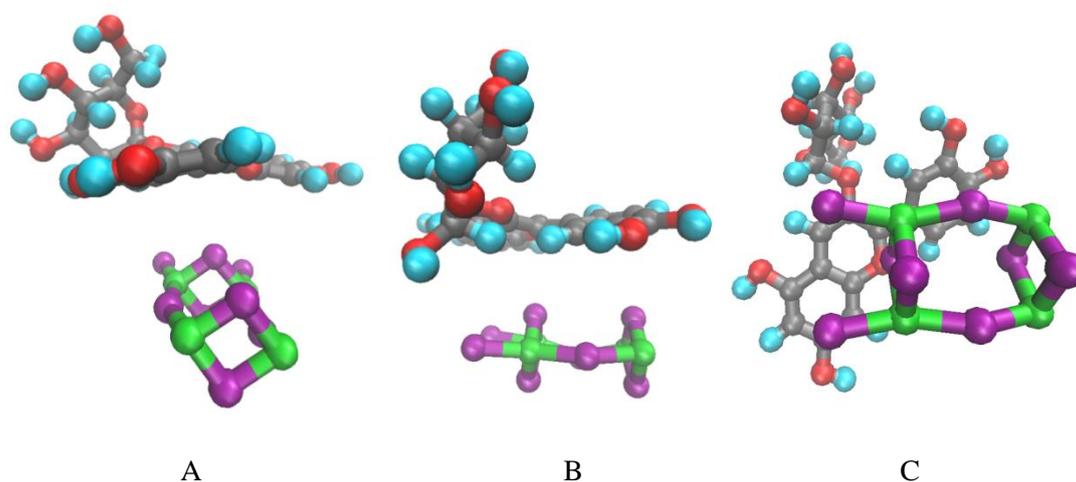


Fig. 6.5. Estructura inicial del complejo C3G/TiO₂. A) Vista lateral, B) vista trasera y C) vista de abajo hacia arriba. Código de colores: los oxígenos del TiO₂ son verdes y el titanio es morado; los oxígenos del C3G son rojos, los carbonos son grises y los hidrógenos celestes.

En el sistema inicial, el C3G está ubicado sobre el grupo de la cianidina a una distancia de 5 Å (Fig. 6.5). La Figura 6.6 muestra la progresión de la simulación dinámica del complejo TiO₂-C3G a través de instantáneas de los eventos más relevantes. Se observa que el primer hidrógeno perdido del grupo OH de la parte glucósida C2' ocurre a 5 ps, este protón se dirige al TiO₂ sobre el oxígeno de la superficie. A 16 ps, el oxígeno de OH en C4' de la cianidina está cerca del átomo de titanio a 1.93 Å. A 21 ps, un enlace de hidrógeno intramolecular entre el oxígeno del grupo OH de la cianidina C3' y el hidrógeno del glucósido en C2' conduce a la transferencia de protones. A 23.6 ps el

oxígeno en C4' de la cianidina se acerca aún más al titanio del cluster a una distancia de 1.83 Å. Luego de 27.5 ps, el segundo hidrógeno de C6' del glucósido se pierde y pasa a formar parte de la superficie de TiO₂. El hidrógeno, que formaba el enlace de hidrógeno entre la cianidina y la glucosa, se transfiere al lado de la glucosa a 29 ps. A 545.5 ps, el C6' de la cianidina está cerca del oxígeno del TiO₂ a 1.67 Å, y finalmente a 859.5 ps el glucósido obtiene estabilidad con el TiO₂ mediante enlaces de hidrógeno. La transferencia constante de hidrógeno entre la glucosa (C2') y la cianidina (C3') se estabiliza cuando se forma el enlace OH en la cianidina en C3' luego de haberse perdido el hidrógeno en C4' a 1.8 ns. El tercer hidrógeno perdido proviene del OH de la glucosa en C4' a 3.2 ns. Luego de 7ns, el complejo se estabiliza después de que el colorante ha perdido tres hidrógenos y luego de haberse formado un enlace Ti-O y dos enlaces de hidrógeno.

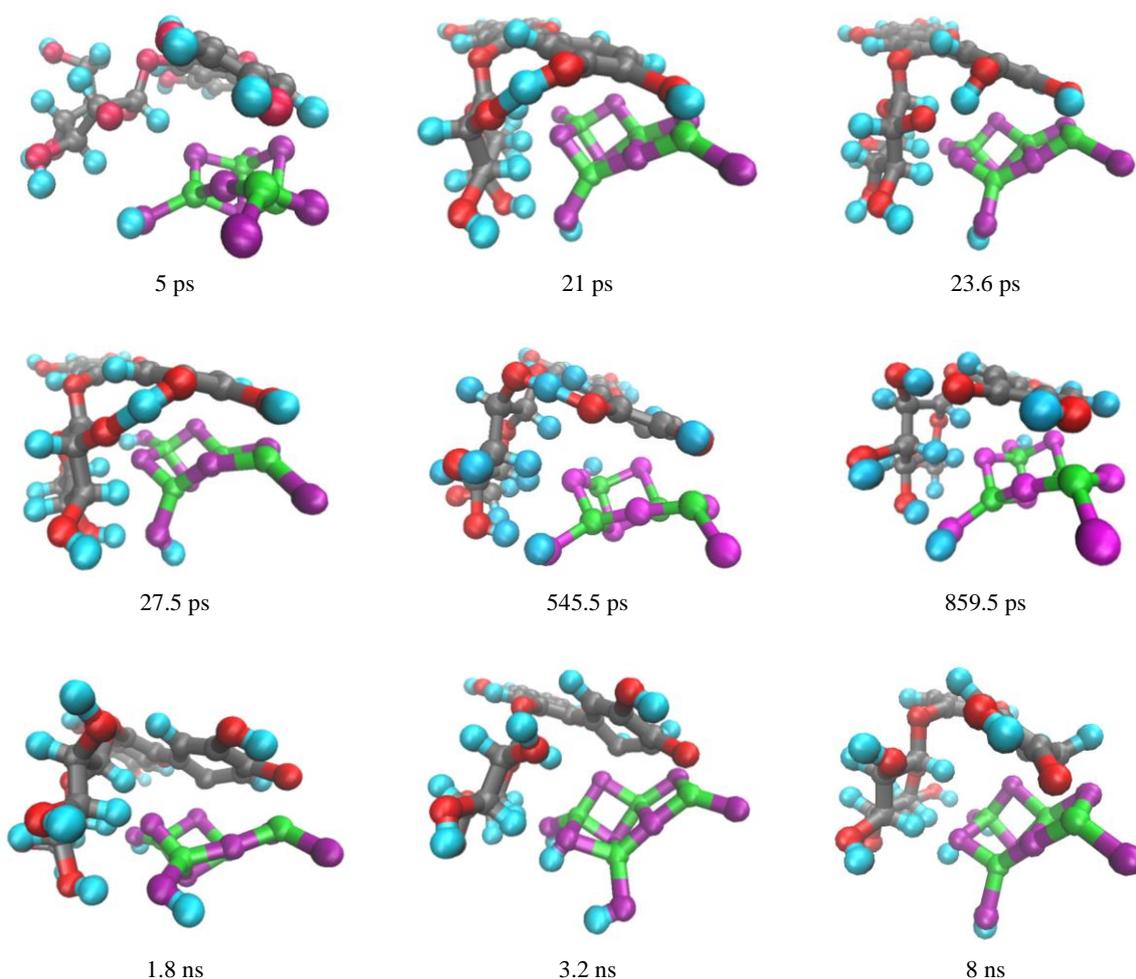


Fig. 6.6. Instantáneas de la simulación dinámica de la interacción entre el C3G y el clúster de TiO₂.

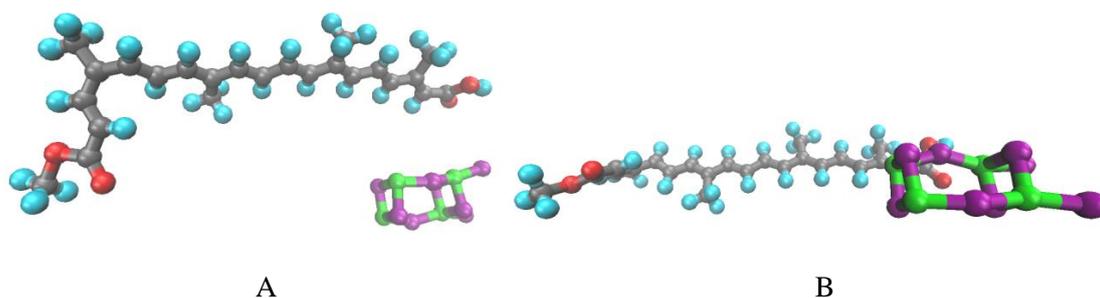
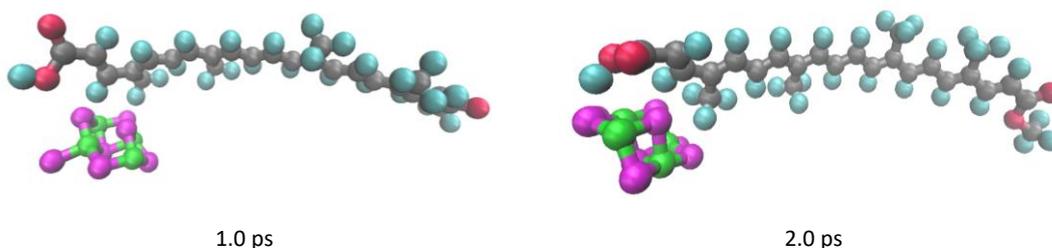


Fig. 6.7. Estructura inicial del complejo Bixina/TiO₂. A) Vista frontal, B) vista de abajo hacia arriba. Código de colores: los oxígenos del TiO₂ son verdes y el titanio es morado; los oxígenos de la Bixina son rojos, los carbonos son grises y los hidrógenos celestes.

La Figura 6.7 muestra la configuración inicial del complejo Bixina - TiO₂ manteniendo una separación de 5 Å, la molécula de Bixina se encuentra sobre el TiO₂ por el lado del grupo COOH. La Figura 6.8 muestra la progresión de la simulación dinámica a través de instantáneas de los principales eventos. A 1.0 ps, se forman enlaces de hidrógeno en C8 y CH3 19 con átomos de oxígeno del cluster de TiO₂. A 2,0 ps se forma un nuevo enlace de hidrógeno entre el hidrógeno del COOH y el oxígeno del TiO₂. Se produce una pérdida de hidrógeno del COOH a 3,0 ps. A 4 ps, se forma el enlace Ti-O y la quimisorción entre el tinte y el clúster de TiO₂ se vuelve más fuerte (1.8 Å). La segunda pérdida de hidrógeno ocurre en el hidrógeno CH3 19 a 15,7 ps, y posteriormente el hidrógeno del CH3 19 restante forma un enlace de hidrógeno con el TiO₂ a 15,8 ps. Luego, la molécula migra hacia el clúster y se forma un nuevo enlace de hidrógeno en CH3 20' a 685 ps. El átomo de hidrógeno de C11 'se pierde y se une al oxígeno de TiO₂ a 1.918 ns, formando un alquino en C11'. Posteriormente, la molécula envuelve al clúster de TiO₂ a 1.944 ns aumentando el área de contacto entre ellos. A 3.632 ns la molécula se estabiliza plegándose completamente sobre el clúster de TiO₂. Finalmente, a los 8 ns la interacción consiste en un enlace Ti-O y tres enlaces de hidrógeno, con tres hidrógenos pasivando el clúster de TiO₂.



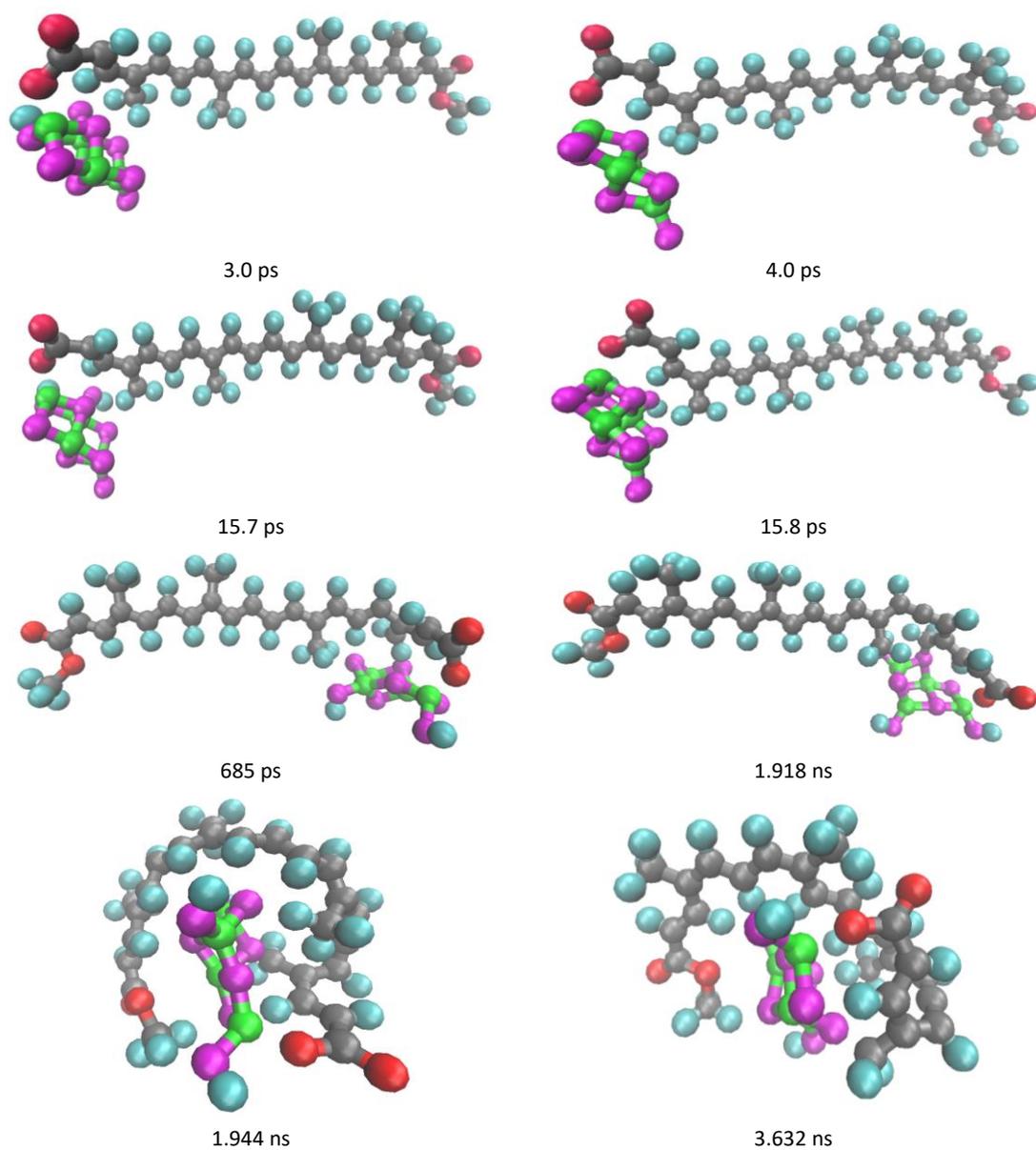


Fig. 6.8. Instantáneas de la simulación dinámica de la interacción entre la Bixina y el clúster de TiO_2 .

La Figura 6.9 muestra el resumen de los principales eventos que ocurrieron en la simulación dinámica durante los primeros 8 ns para ambos complejos ($\text{C3G}/\text{TiO}_2$ y $\text{Bixina}/\text{TiO}_2$), presentando la numeración correspondiente de las moléculas C3G y Bixina para identificar la progresión de la trayectoria de los átomos.

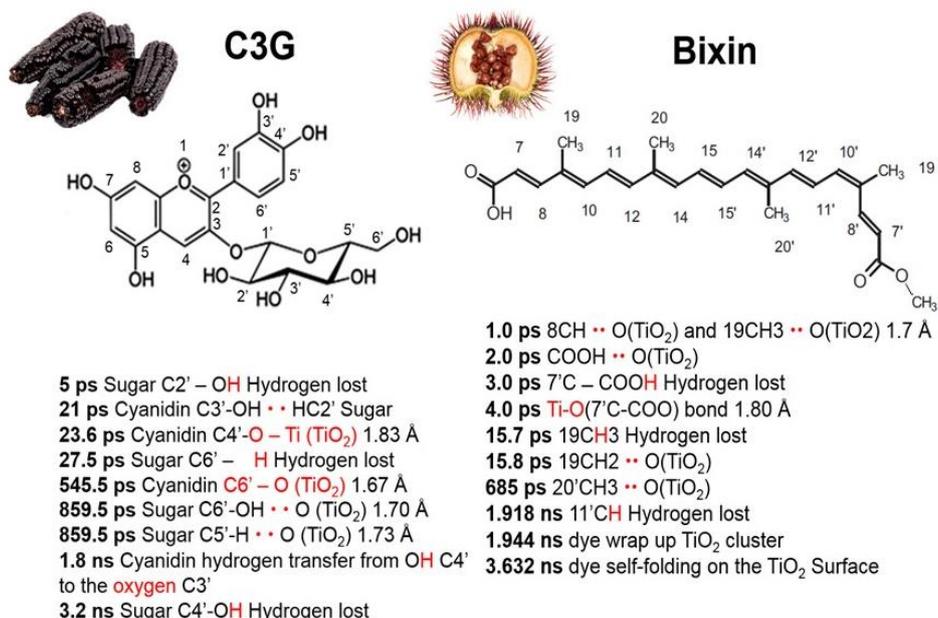


Fig. 6.9. Resumen y numeración de la simulación dinámica molecular de la interacción entre el C3G y la Bixina y el clúster de TiO₂.

6.4. ENERGÍA DE ENLACE DE LOS COMPLEJOS COLORANTE/TiO₂ Y DIMEROS MOLECULARES

El cálculo de las energías de enlace de los colorantes (C3G y Bixina) con el clúster de TiO₂ se realizó con el objetivo de comprender mejor el efecto de la interacción colorante/electrodo en la fotocorriente generada en las CSSCs. Además, debido a la sospecha de un evento de agregación durante la interacción Bixina/TiO₂, que causa el desplazamiento al azul en los espectros UV-Vis, se realizaron los cálculos de las energías de unión de los dímeros de ambas moléculas. Para obtener estos resultados, se optimizó cada elemento de forma aislada. La Figura 6.10 muestra la configuración estable del pequeño clúster de anatasa TiO₂, que ocurre cuando todos los átomos de titanio tienen el número de coordinación igual a 4. También muestra que para la Bixina aislada, la configuración estable es casi lineal, en otras palabras, intrínsecamente no prefiere doblarse sobre ella. La configuración aislada del C3G es casi idéntica a la mostrada cuando se encuentra en interacción con el TiO₂.

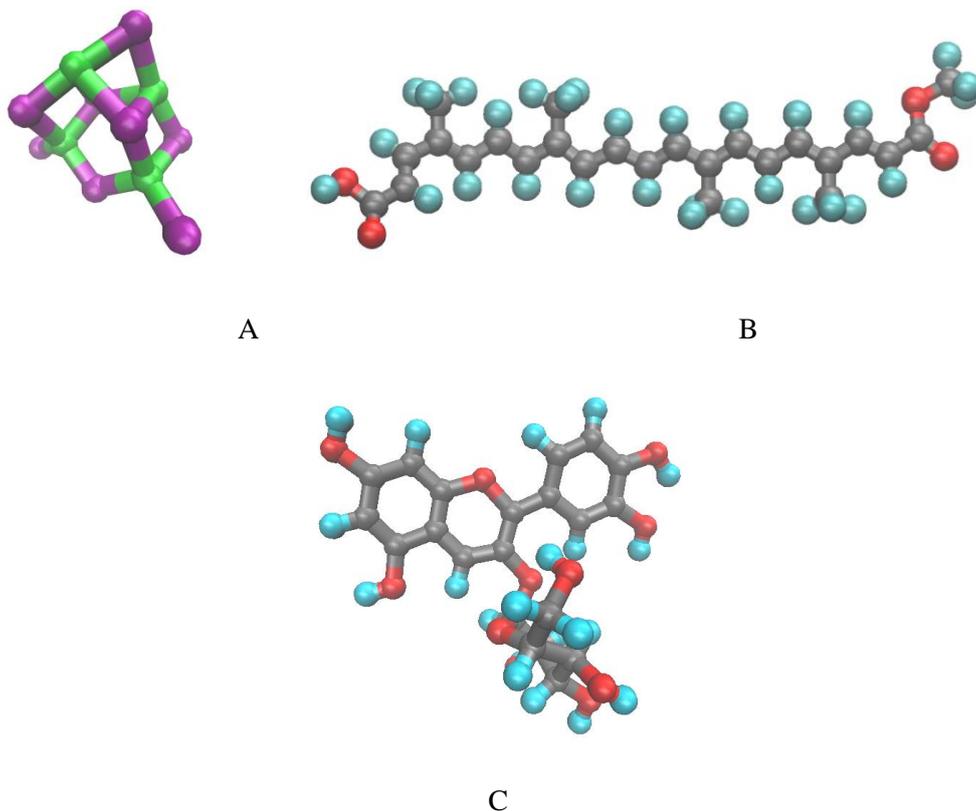


Fig. 6.10. Moléculas optimizadas de TiO_2 (clúster $n=12$) (A), Bixina (B), y C3G (C).

La Figura 6.11 muestra los dímeros de las moléculas optimizadas después de una simulación dinámica molecular de 8 ns a 300 K. Se observa que para el dímero de C3G los anillos de benceno se superponen y se acercan a $3,5 \text{ \AA}$, formando un tipo de apilamiento π - π , mientras que los enlaces de hidrógeno entre los grupos OH de la parte glucósida estabilizan el resto del complejo. Por otro lado, en el dímero de la Bixina, la distancia entre los sitios alifáticos es de 3.2 \AA . Las cadenas cromóforas se orientan de lado a lado configurando agregados tipo H. Este tipo de agregación provoca corrimientos al azul en los espectros UV [184], tal como se ha observado en la Figura 6.4. La Tabla 6.3 muestra los valores de energía de enlace al clúster de TiO_2 y de los dímeros de cada molécula. La bixina presenta una menor energía de enlace con el TiO_2 ($-18,67 \text{ Kcal/mol}$) con respecto al C3G (-0.19 Kcal/mol). Sin embargo, son los dímeros quienes presentan menores energías de enlace, siendo el dímero de la Bixina (-35.92 Kcal/mol) más estable con respecto al dímero del C3G (-34.45 Kcal/mol) hablando en términos energéticos.

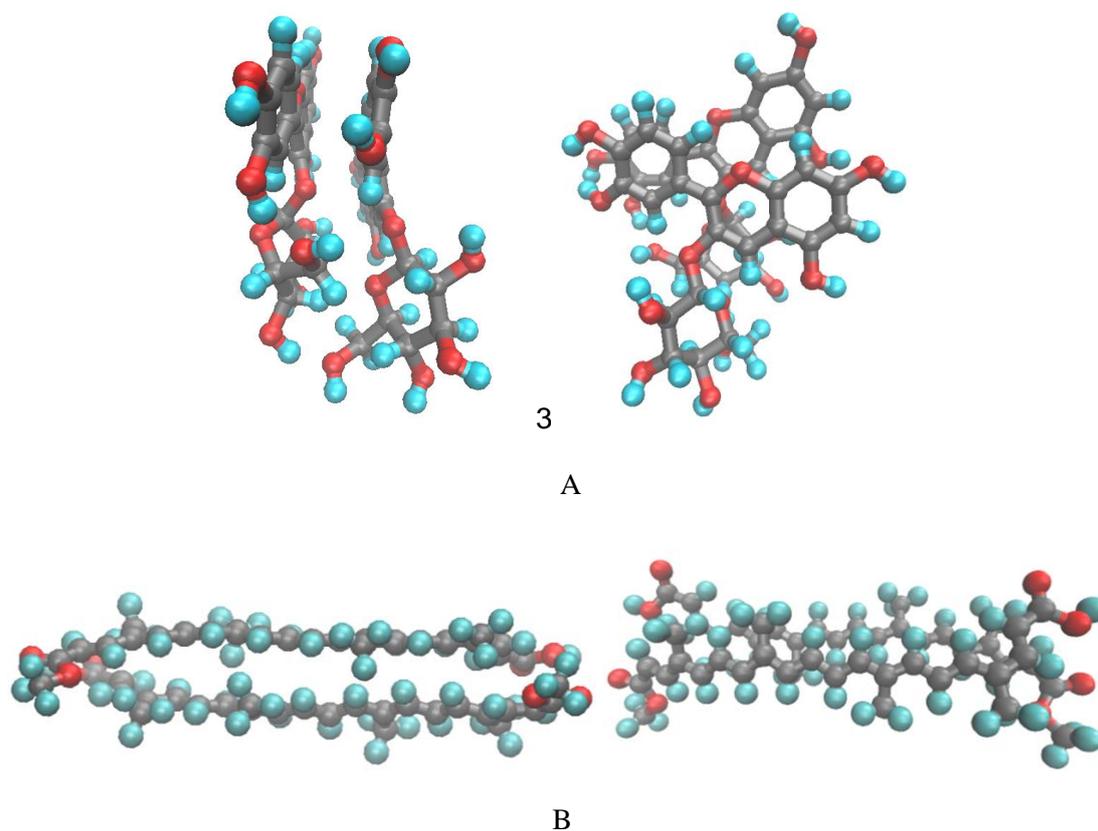


Fig. 6.11. Estructuras optimizadas de los dímeros de C3G (A), y Bixina (B).

Tabla 6.3. Energía de enlace de los complejos colorante/ TiO_2 y de los dímeros de C3G y de la Bixina.

Complejos	Energía de enlace (Kcal/mol)
C3G- TiO_2 cluster	-0.19
C3G dimer	-34.45
Bixin- TiO_2 cluster	-18.67
Bixin dimer	-35.92

6.5. ESPECTROSCOPIA FT-IR DE LOS COLORANTES NATURALES

Los espectros FT-IR de los colorantes naturales nos pueden brindar una verificación experimental de algunas hipótesis planteadas a lo largo de este capítulo. Es por ello que confrontamos las medidas tomadas a las muestras de colorante antes y después de la sensibilización. Así pues, para el caso del Zea Mays (Fig. 6.12), se puede apreciar que

el pico correspondiente a los enlaces O-H libres (3600 cm^{-1}) en la muestra en polvo [185], desaparecen luego de la sensibilización, pasando a conformarse una única banda para los enlaces -H que incluyen las interacciones inter e intramoleculares [186]. Esto confirma lo predicho en la simulación dinámica en donde se pudo observar la desprotonación, principalmente en los grupos -OH, y la formación de enlaces de hidrógeno, incluso dentro de la propia molécula. La disminución del pico correspondiente a los enlaces C-H (2910 cm^{-1}) del anillo bencénico es un indicio de una mayor interacción entre las moléculas de C3G que se da principalmente en esta parte de la molécula. La evidencia del enlace Ti-O puede encontrarse en el pico a 559 cm^{-1} [187].

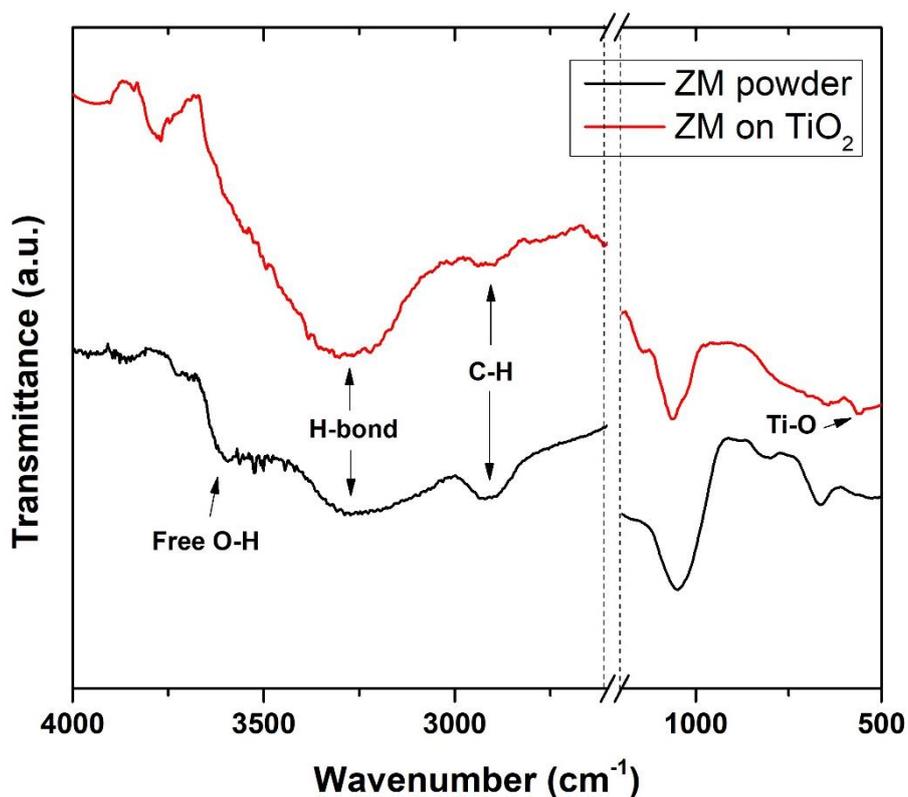


Fig. 6.12. Espectros FT-IR del colorante extraído del Zea Mays en polvo y luego de su absorción sobre la película de TiO_2 .

Por otra parte, puede observarse, en los espectros FT-IR de la Bixa Orellana (Fig. 6.13), una disminución del pico correspondiente al grupo carboxilo (1713 cm^{-1}). Típicamente, este pico desaparece luego de la coordinación de la molécula por medio de este grupo con la superficie del TiO_2 [188]. El hecho de que no desaparezca del todo hace suponer la presencia de moléculas sobre la superficie que se encuentran apiladas (stacking). Se puede observar también un ensanchamiento de la banda asignada al enlace alqueno

C=C (1642 cm^{-1}), que sugiere la presencia de macroagregados lo que confirmaría el efecto antes mencionado [189]. El pico asignado al grupo metilo también se ve aplazado (de 1371 a 1365 cm^{-1}) debido a la interacción con la superficie de TiO_2 . Por último, se puede asignar el pico en 560 cm^{-1} a la formación del enlace Ti-O que confirma el anclaje de la molécula [187]. Estos resultados confirman lo predicho por las simulaciones teóricas con respecto a los enlaces formados por medio del grupo carbonilo y la fuerte afinidad que tiene la Bixina para formar dímeros, contribuyendo a formar aglomeraciones.

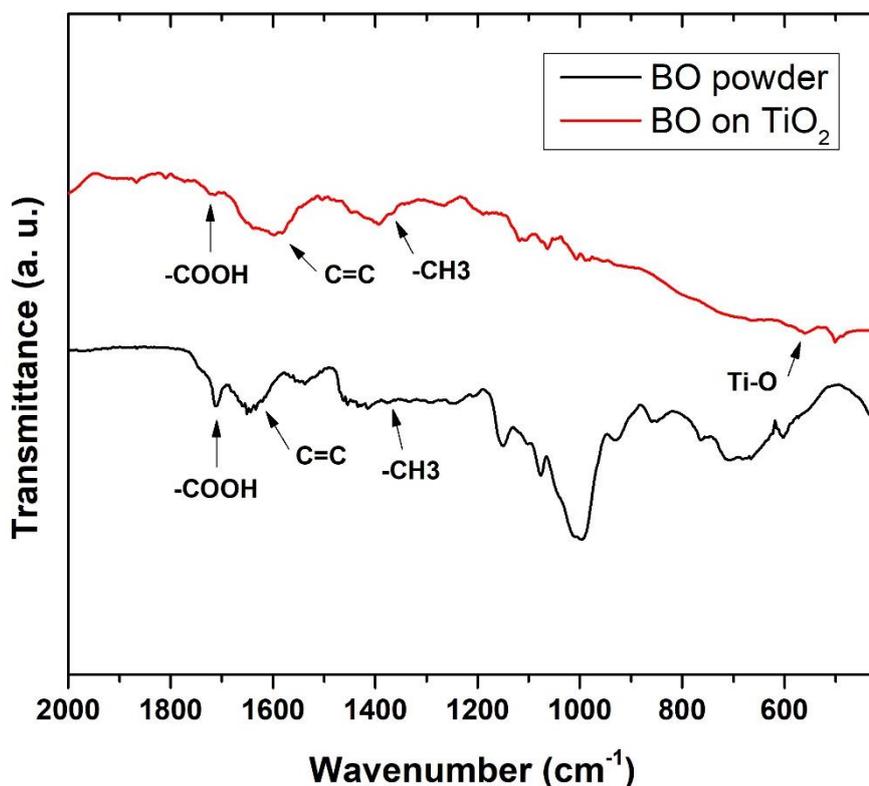


Fig. 6.13. Espectros FT-IR del colorante extraído de la Bixa Orellana en polvo y luego de su absorción sobre la película de TiO_2 .

7. ESTUDIO DEL TRANSPORTE Y RECOMBINACIÓN DE LOS PORTADORES DE CARGA EN LA CSSC.

Las curvas características de corriente-voltaje, que evalúan la eficiencia del dispositivo completo para la conversión de energía solar a eléctrica, y los espectros IPCE que caracterizan a los colorantes naturales en su labor de sensibilizadores, son las principales medidas que se realizan sobre las CSSC y vienen a ser la carta de presentación de este tipo de dispositivos solares puesto que te brindan un primer panorama acerca de cómo es que está trabajando el dispositivo. Sin embargo, para obtener un conocimiento más profundo de un dispositivo tan complejo, se requieren realizar análisis más específicos dirigidos a los diferentes procesos de transferencia electrónica. Es por ello que se han desarrollado varios métodos de análisis no destructivos que, en su conjunto, conforman el denominado "ToolBox" de las CSSCs. Los principales objetivos de estos métodos son:

- Medir los procesos internos que ocurren en el dispositivo completo en condiciones normales de iluminación solar.
- Explorar y verificar los modelos teóricos desarrollados para describir los diferentes procesos de transferencia y transporte de electrones,
- Optimizar nuevos componentes utilizados en la celda solar y analizar los problemas asociados a su inclusión.

Los métodos utilizados para para este trabajo fueron las medidas transitorias, las medidas de extracción de cargas y la espectroscopía de impedancias. Tal como se mencionó en la sección 4, las medidas transitorias de las señales eléctricas (voltaje o corriente) obtenidas de la CSSC después de una perturbación óptica permite obtener información acerca de la concentración, transporte y recombinación electrónica

basándose principalmente en el modelo de trampas continuas múltiples que describen a los electrones en el semiconductor con una distribución exponencial de estados trampa [72]. De las mediciones transitorias se derivarán los principales parámetros de análisis como son el coeficiente de difusión, coeficientes de recombinación, eficiencia de recolección de electrones y cambios en la banda de conducción. Por otra parte, las medidas de extracción de carga, proporcionar información sobre la concentración de carga almacenada en la película en condiciones operativas [110], [111]. La información obtenida a partir de las mediciones transitorias tienen mucha similitud con la información que proporciona el análisis de la Espectroscopia de Impedancias [104], [190]. Los resultados obtenidos mediante esta técnica permiten corroborar los resultados obtenidos previamente mediante las mediciones transitorias y de extracción de carga. De esta manera podemos llegar a una comprensión más profunda de lo ocurrido en las principales etapas del proceso electrónico durante la operación del dispositivo cuyos efectos se ven reflejado en el desempeño total que se mostrará al principio de la sección mediante las curvas de Corriente-Voltaje.

7.1. RESPUESTA FOTOELÉCTRICA DE LAS CELDAS SOLARES FABRICADAS CON COLORANTES NATURALES.

Las curvas características de corriente-voltaje de los dispositivos fabricados con los colorantes naturales obtenidas bajo iluminación estándar AM 1.5 (1000 W/m^2), se muestran en la Figura 7.1. Los principales parámetros calculados a partir de estas curvas se resumen en la Tabla 7.1. Aquí puede observarse que la celda fabricada con Bixa Orellana es la que presenta los valores más altos, lo que se ve traducido en una mayor eficiencia. La Figura 7.2 muestra los espectros IPCE de las celdas fabricadas con los colorantes naturales. Se observa que los valores comienzan a aumentar a partir de los 650 nm para el caso del Zea Mays y de los 550 nm para la Bixa Orellana, guardando concordancia con los espectros de absorción UV visible de las películas sensibilizadas. Las mayores eficiencias en el espectro de la Bixa Orellana también van en concordancia con la mayor fotocorriente lograda en las curvas de corriente - voltaje.

Tabla 7.1. Parámetros característicos de las curvas de corriente-voltaje

Colorante	$J_{sc}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF	$\% \eta$
Zea Mays	0.885 ± 0.003	0.586 ± 0.009	0.592 ± 0.014	0.307 ± 0.003
Bixa Orellana	0.993 ± 0.132	0.600 ± 0.078	0.611 ± 0.021	0.357 ± 0.003

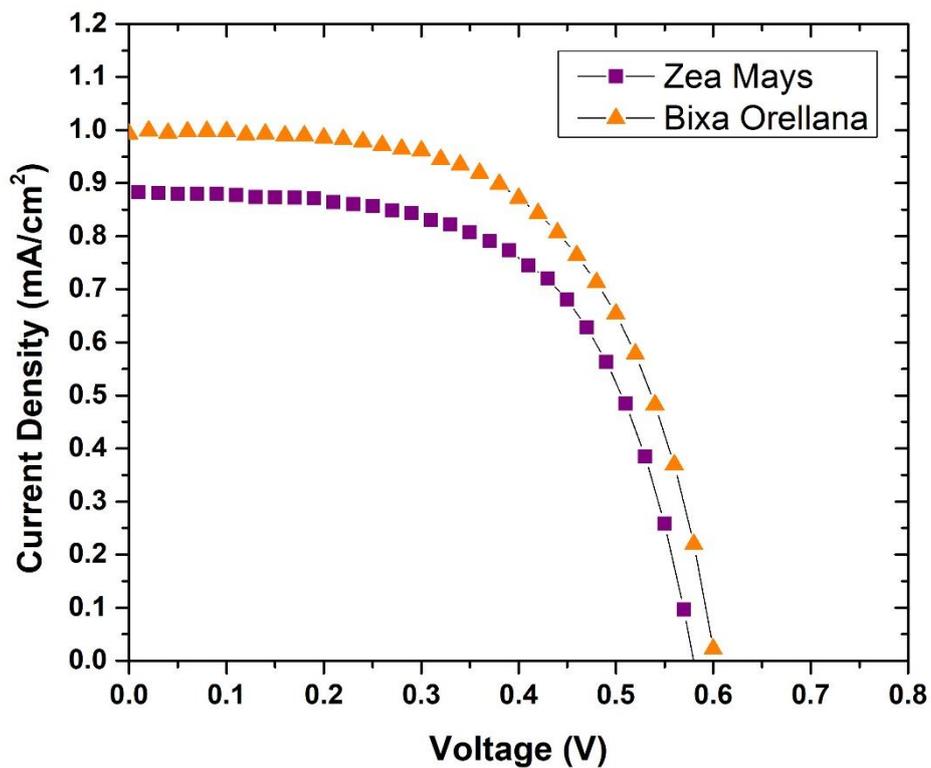


Fig. 7.1. Curvas de Corriente – Voltaje de los dispositivos fabricados con Zea Mays y Bixa Orellana.

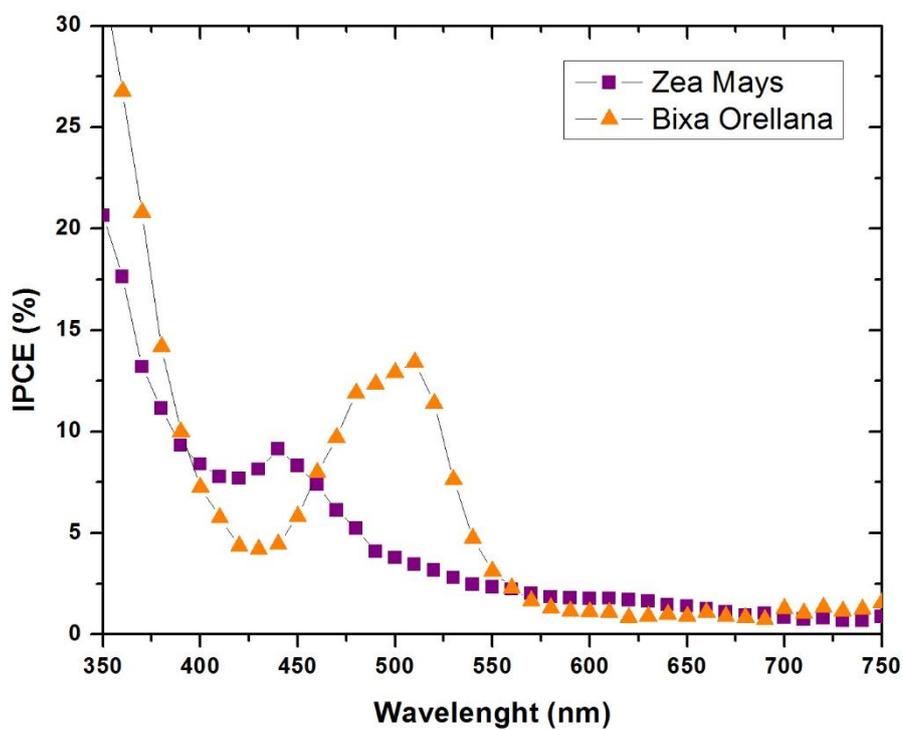


Fig. 7.2. Espectros IPCE de los dispositivos fabricados con Zea Mays y Bixa Orellana.

7.2. TIEMPO DE VIDA DEL ELECTRÓN Y DISTRIBUCIÓN DE ESTADOS TRAMPA DE LA PELICULA SENSIBILIZADA

La figura 7.3 muestra los tiempos de vida del electrón en escala logarítmica en función del fotovoltaje para las celdas fabricadas con Zea Mays y Bixa Orellana. Se trata de las constantes de tiempo para el cual el sistema recupera el equilibrio, luego de una pequeña perturbación del estado estable, removiendo el exceso de portadores de carga mediante recombinación hacia los aceptores del electrolito. Si bien las medidas muestran una mayor rapidez para la recombinación de electrones por parte de la celda fabricada con Zea Mays, los valores de las constantes de tiempo son muy similares cuando se acercan al valor de voltaje de circuito abierto correspondientes a las condiciones normales de operación de las celdas (0.586 V para el Zea Mays y 0.635V para la Bixa Orellana). La tendencia en ambos casos es la disminución de la constante de tiempo a medida que aumenta el voltaje de circuito abierto provocado por una mayor intensidad de luz. El decrecimiento del tiempo de vida es explicado mediante un modelo de trampas múltiples localizadas debajo de la banda de conducción [191]. Este mismo modelo puede explicar la diferencia entre las pendientes de ambas gráficas, las cuales están relacionadas a la forma en que se encuentran distribuidas estos estados trampa.

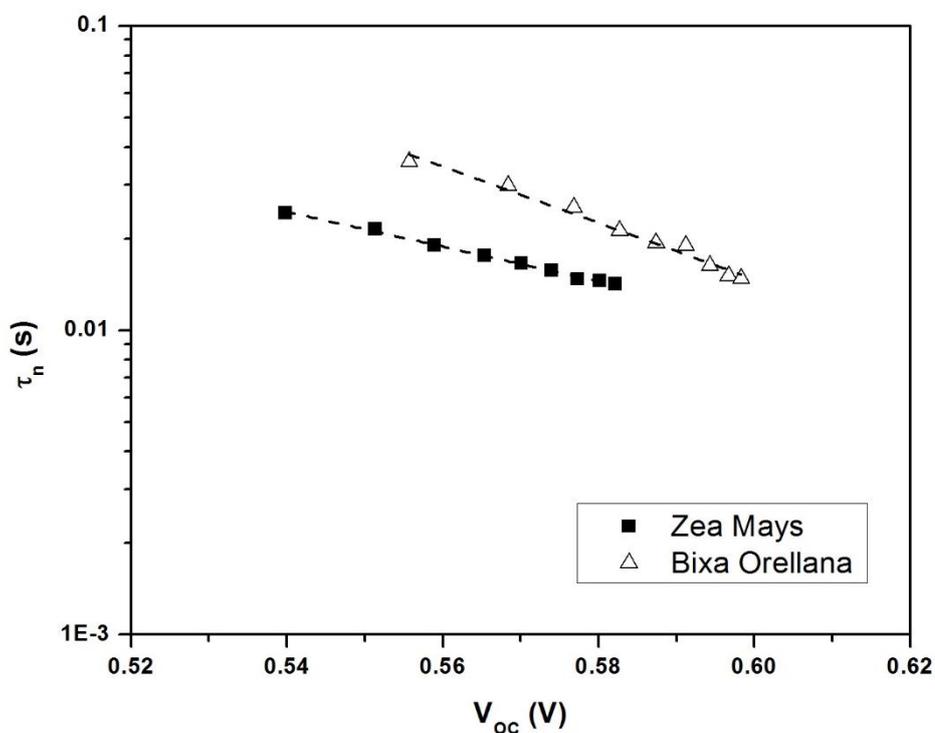


Fig. 7.3. Tiempo de vida del electrón en función del potencial de circuito abierto para los dispositivos fabricados con Zea Mays y Bixa Orellana.

La figura 7.4 muestra la relación entre la carga extraída y el potencial de circuito abierto de las celdas fabricadas con ambos colorantes. Las curvas características de carga extraída – voltaje de las CSSCs son atribuidos a los electrones “atrapados” en la distribución de estados trampa. Se puede observar que la carga extraída de la celda con Zea Mays es claramente mayor a la carga extraída de la celda con Bixa Orellana. Sin embargo, esta mayor carga no contribuye a la conducción electrónica, puesto que se trata de cargas atrapadas, sino más bien a la recombinación con los aceptores del electrolito. Esto está en concordancia con los menores tiempos de vida presentados en la celda con Zea Mays.

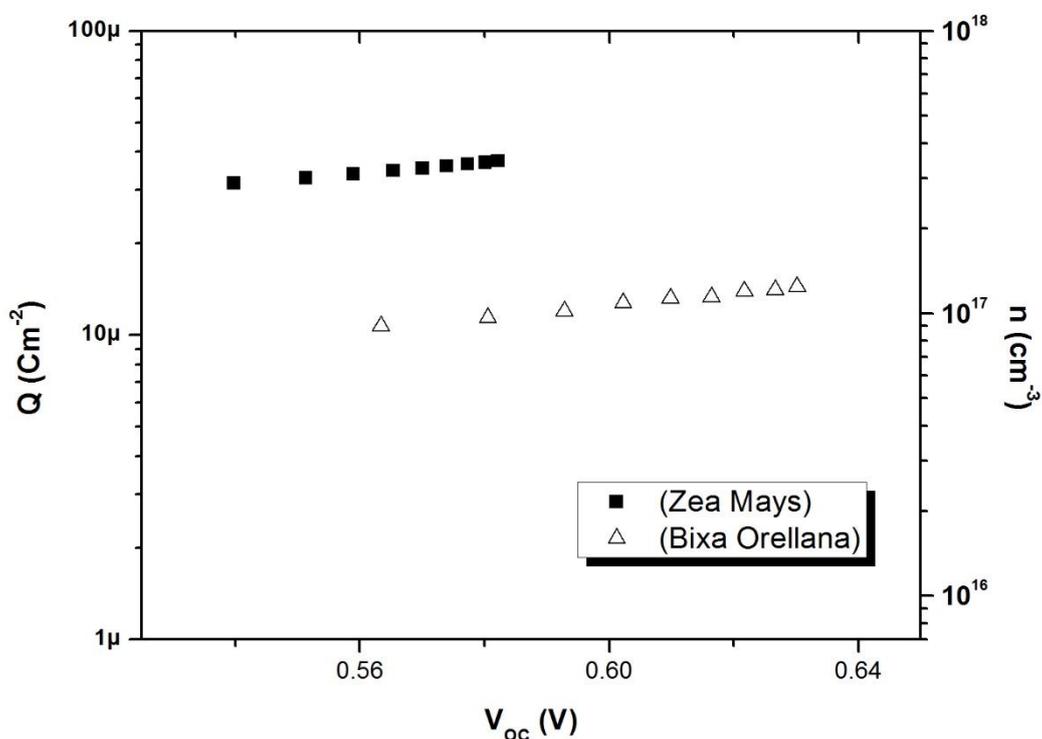


Fig. 7.4. Carga extraída y densidad electrónica obtenida en función del voltaje de circuito abierto en las celdas fabricada con Zea Mays y Bixa Orellana

La densidad electrónica en el TiO_2 , mostrada en la parte derecha del eje y, fue calculada a partir de la carga extraída y del espesor de la película de TiO_2 . La estimación de la densidad de electrones obtenido por el método de extracción de carga permite obtener información sobre la densidad total de estados trampa N_L deslocalizados debajo de la banda de conducción del TiO_2 [118]. El perfil de la concentración de electrones atrapados se puede obtener a partir de una distribución exponencial de densidad de

estados $g_T(E_T)$ de la forma [111], [192]:

$$g_T(E_T) = \frac{N_L}{k_B T_0} \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{k_B T_0}\right) \quad (7.1)$$

donde E_C es la energía de la banda de conducción, k_B es la constante de Boltzmann, y T_0 es la temperatura característica de los estados trampa. Mediante una integración que va desde la energía de Fermi redox $E_{F,redox}$ del electrolito hasta la energía de Fermi del semiconductor E_F , obtenemos la concentración aproximada de electrones atrapados n_L :

$$n_L = \int_{E_{F,redox}}^{E_F} g_T(E_T) dE \quad (7.2)$$

$$n_L = N_L \exp\left(-\frac{E_C - E_{F,redox}}{k_B T_0}\right) \left[\exp\left(\frac{qV_{OC}}{k_B T_0}\right) - 1 \right] \quad (7.3)$$

Los datos obtenidos de la concentración electrónica en función del voltaje de circuito abierto pueden ser ajustados a curvas exponenciales de la forma de la ecuación 7.3 tal como se observa en la Figura 7.5. Los parámetros a evaluar son la temperatura característica (T_0), la densidad de estados trampa (N_L) y el nivel de la banda de conducción (E_C). Mientras que T_0 puede ser calculado directamente del ajuste, el valor de E_C debe ser aproximado a partir del intercepto de la gráfica de la densidad de estados (DOS) en función de la energía (Fig. 7.6), con lo cual obtenemos también el valor de N_L . La Tabla 7.2 muestra los valores obtenidos utilizando el procedimiento antes mencionado.

Tabla 7.2. Valores para la temperatura característica (T_0), densidad de estados trampa (N_L) y energía de la banda de conducción (E_C) del TiO₂ obtenidos a partir de los datos de carga extraída de las celdas.

	T_0	N_L	E_C
<i>Zea Mays</i>	3414.6K	$9.14 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	-4.05eV
<i>Bixa Orellana</i>	2791.6K	$4.79 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	-3.96eV

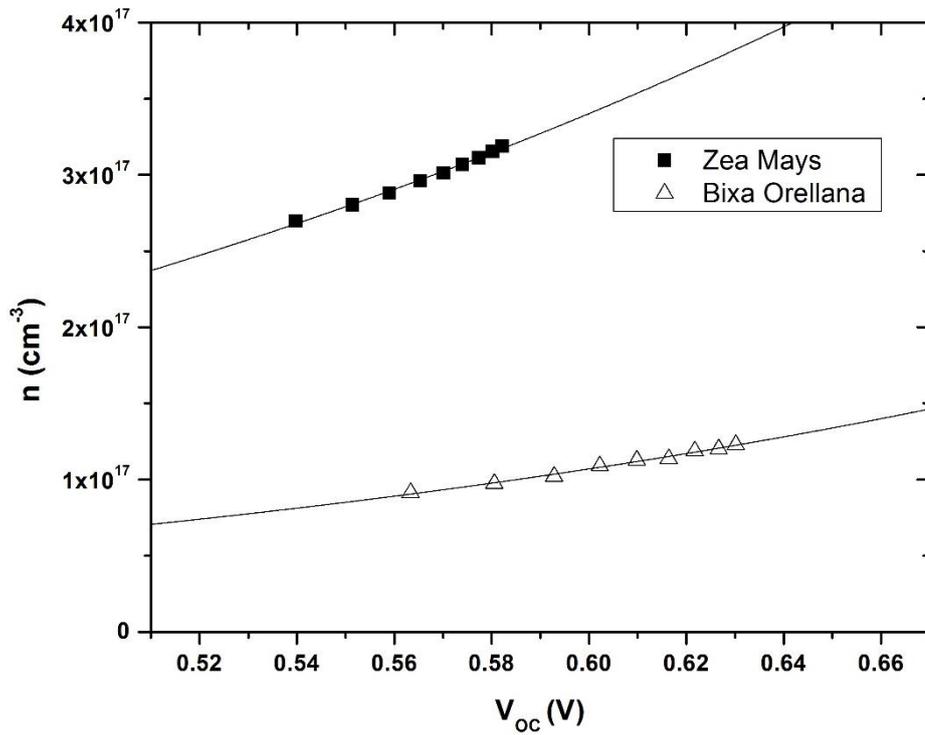


Fig. 7.5. Densidad electrónica extraída en función del voltaje de circuito abierto con sus correspondientes curvas de ajuste según la ecuación 7.3.

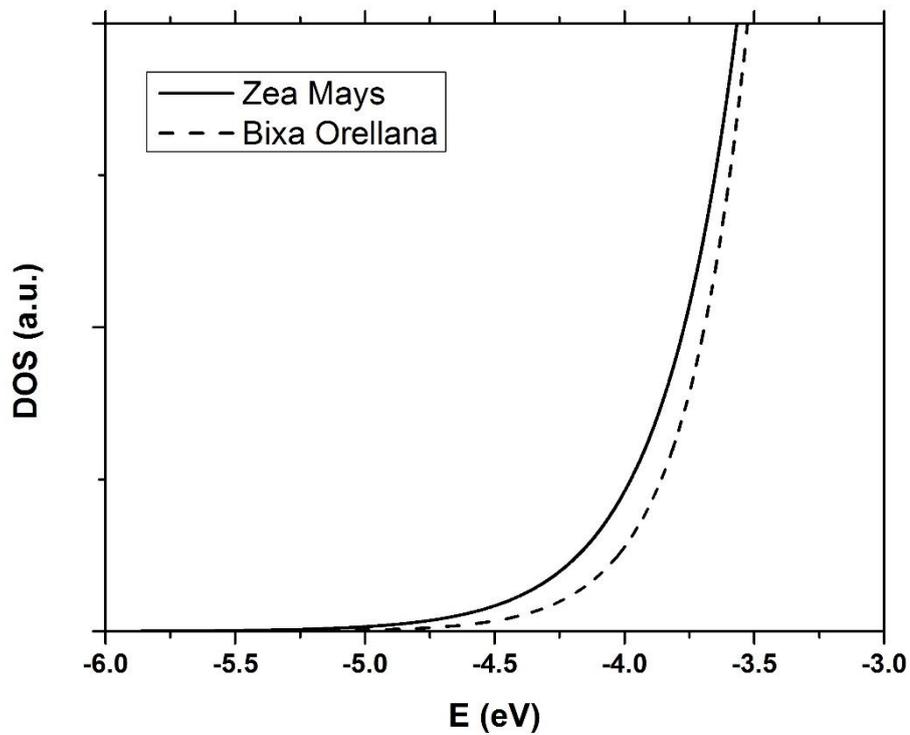


Fig. 7.6. Distribución de la densidad de estados trampa del TiO₂ en las celdas fabricadas con Zea Mays y Bixa Orellana.

Los resultados muestran que hay una mayor densidad de estados trampa en el caso del Zea Mays, y que además estos no están distribuidos de la misma forma que en el caso de la Bixa Orellana dado que tiene una temperatura característica diferente. Otro aspecto importante que se puede observar es que los niveles de la banda de conducción difieren aproximadamente en 0.09 eV entre un caso y otro. El cambio en el nivel de la banda de conducción es un efecto que acompaña al proceso de sensibilización debido a las modificaciones en la superficie del TiO_2 [193]. La mayor cercanía de la banda de conducción al nivel de Fermi Redox se puede traducir también en un menor voltaje de circuito abierto. Mientras que, una mayor densidad de estados trampa, involucraría menos carga disponible para la conducción obteniendo menores valores para la fotocorriente. Estas observaciones están en concordancia con los valores obtenidos para estos parámetros en las curvas de corriente – voltaje.

7.3. TRANSPORTE Y DIFUSIÓN ELECTRÓNICA

La figura 7.7 muestra la concentración electrónica extraída bajo condiciones de corto circuito en función de la intensidad de iluminación en escala logarítmica para ambos ejes. La carga aumenta conforme aumenta la intensidad de iluminación y, en general, las cargas son mayores para el caso de la celda fabricada con Zea Mays. Hay que precisar que estas medidas de carga tienen precisión limitada. El periodo de integración que se realiza para el cálculo de la carga está limitado y no toma en cuenta la totalidad de electrones extraídos. Además, se debe tener en cuenta la recombinación de una parte de los electrones antes de llegar al sustrato. Por tanto, los resultados subestiman el verdadero valor de las concentraciones electrónicas extraídas. Para el análisis del transporte electrónico en la película de la celda solar se recurrió al método de la fotocorriente transitoria en el que se registra la respuesta a una pequeña modulación de onda cuadrada de la luz. Los tiempos de transporte resultantes, mostrados en la Figura 7.8, son utilizados luego para la obtención de los coeficientes de difusión al relacionarlos con el cuadrado del espesor de la película mediante la ecuación 3.13. Los resultados se muestran en la Figura 7.9.

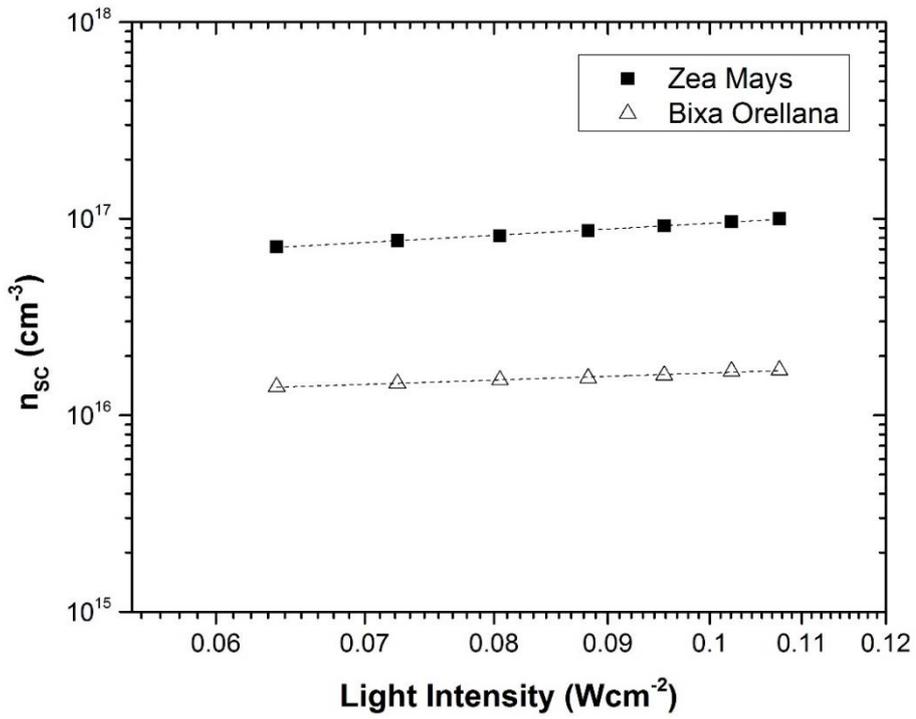


Fig. 7.7. Carga extraída en condiciones de corto circuito en función de la intensidad de iluminación para las celdas fabricadas con Zea Mays y Bixa Orellana.

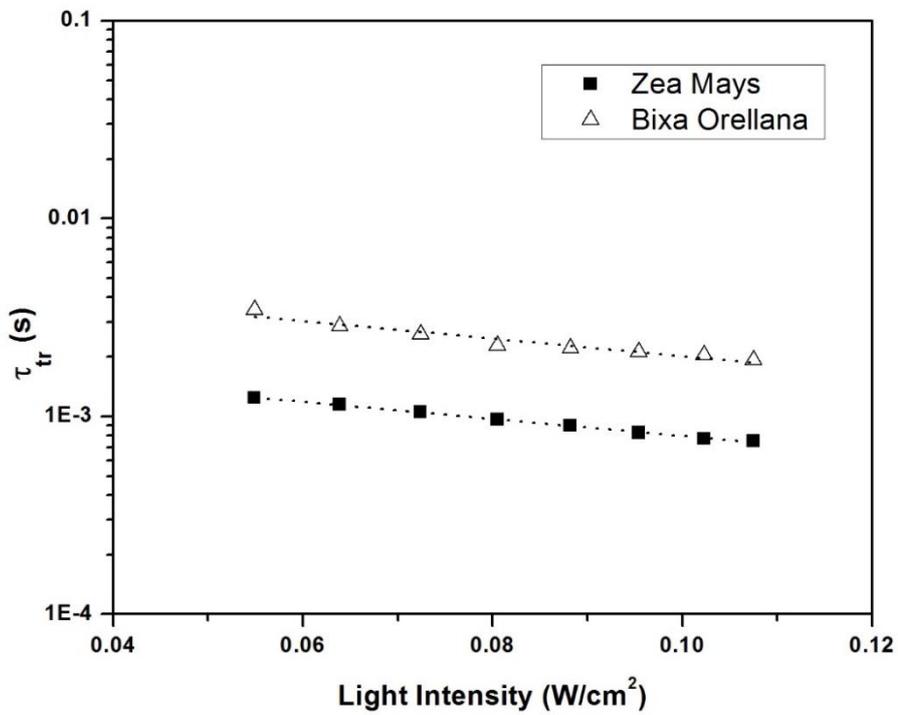


Fig. 7.8. Tiempo de transporte electrónico en función de la intensidad de iluminación de los dispositivos fabricados con Zea Mays y Bixa Orellana.

La tendencia del coeficiente de difusión que se observa en la Figura 7.9 no corresponde con el modelo de transporte electrónico simple planteado por la Ley de Fick en el que la difusión de electrones de la banda de conducción es representada con un coeficiente de difusión constante en un medio efectivo, D_0 (ver sección 4.3.2.), sino que se trata de un coeficiente D_n dependiente de la concentración de electrones denominado coeficiente de difusión química aparente [191], [194]. El modelo de trampas múltiples permite ajustarnos a los datos experimentales mediante una consideración de equilibrio denominado “asunción quasi-estática” (véase el Apéndice), llegándose a la ecuación 7.4. A partir de esta expresión y con la ayuda de los datos de extracción de carga, se obtiene que el coeficiente efectivo de difusión es de $1.53 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ para el caso de la celda con Zea Mays y de $2.65 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ para el caso de la celda con Bixa Orellana. Es decir, que hay mayor fluidez de cargas en el segundo caso, lo cual es consistente con la mayor densidad de corriente observada en las curvas de corriente-voltaje.

$$D_n = \frac{\partial n_c}{\partial n_L} D_0 \quad (7.4)$$

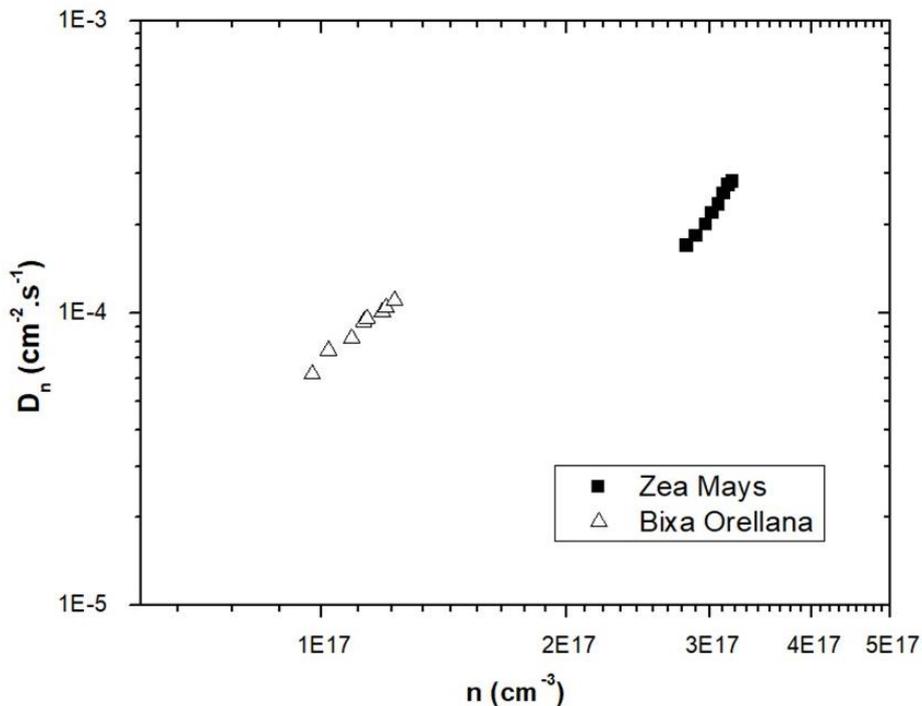


Fig. 7.9. Coeficiente de difusión química aparente en función de la concentración electrónica correspondientes a las celdas fabricadas con Zea Mays y Bixa Orellana.

Los procesos competitivos de recombinación y difusión pueden describirse convenientemente mediante el parámetro de la longitud de difusión, $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$, que es la distancia promedio (normal al plano de la película) que un electrón inyectado puede viajar a través de la película antes de su recombinación. Si $L_n > d$, (donde d es el espesor de la película de TiO_2), solo se perderá una pequeña fracción de la carga inyectada antes de que sea recolectada, lo que hace que sean deseables obtener longitudes de difusión largas. Las figuras 7.10 y 7.11 confrontan los parámetros del tiempo de vida del electrón y del coeficiente de difusión, obtenidos experimentalmente, para estimar los valores de la longitud de difusión de las celdas sensibilizadas en función del voltaje de circuito abierto. En promedio, los resultados obtenidos son de $19.4 \mu\text{m}$ para el caso del Zea Mays, y de $13.1 \mu\text{m}$ para el caso de la Bixa Orellana, teniendo la curva de ajuste una pendiente positiva para el primer caso y una pendiente negativa para el segundo. Estos valores, frente a las $7.3 \mu\text{m}$ de espesor que tiene la capa activa de la película en promedio, son lo suficientemente mayores para lograr la formación de la fotocorriente pero no son valores tan alejados por lo que aún hay pérdidas considerables, y esto puede verse reflejado en las eficiencias obtenidas. Ahora bien, no se pueden realizar comparaciones de forma directa entre un colorante y otro en base a estos valores de longitud de difusión debido a que son valores todavía cercanos al espesor de la película, lo que hace que sea más complicado recurrir a algún modelo simplificado de la difusión [195].

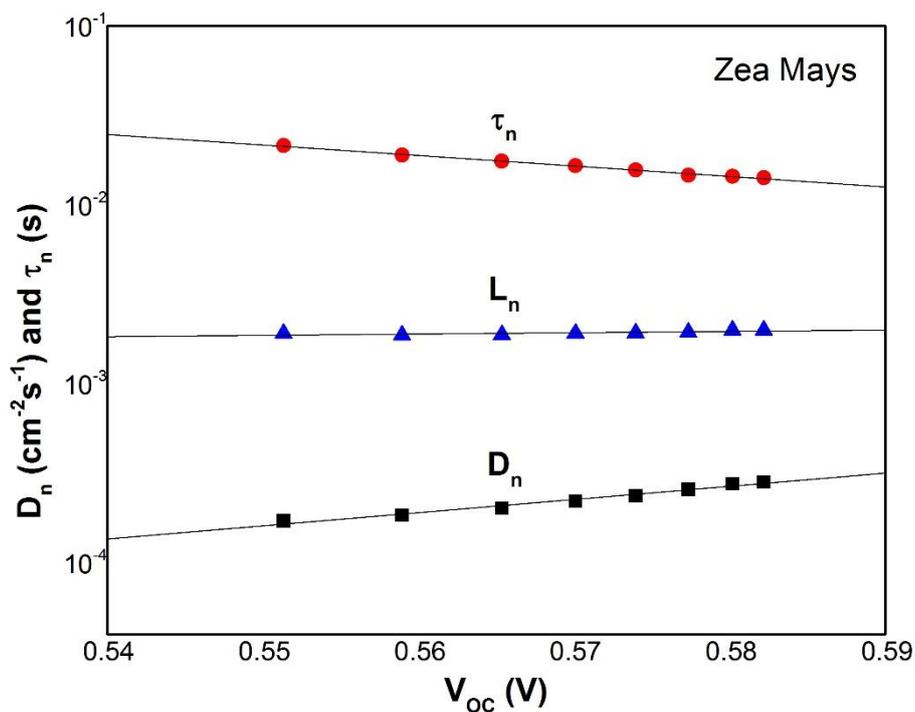


Fig. 7.10. Longitud de difusión calculada a partir del tiempo de vida del electrón y del coeficiente de difusión químico de la celda solar preparada con Zea Mays.

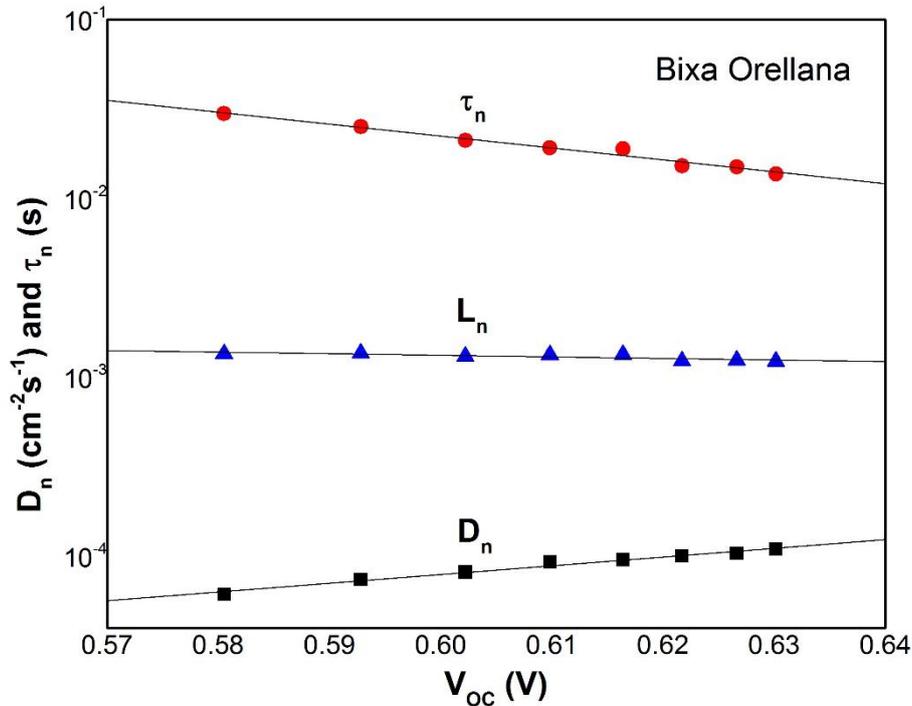


Fig. 7.11. Longitud de difusión calculada a partir del tiempo de vida del electrón y del coeficiente de difusión químico de la celda solar preparada con Bixa Orellana.

7.4. MEDIDAS DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Las medidas de Impedancia Electroquímica se utilizan comúnmente para obtener información similar a los que se puede obtener a partir de las medidas transitorias, así como información sobre otros componentes de la celda solar. La medición de impedancia implica la aplicación de una pequeña perturbación de voltaje periódico al dispositivo manteniéndolo en condiciones de estado estable. La fase y la amplitud de respuesta de la corriente resultante se miden para dar un espectro de impedancia. Los datos fueron analizados ajustándolos al modelo descrito en la Figura 7.12. El modelo considera la resistencia del sustrato (R_s), la resistencia al transporte electrónico en la interfaz del contraelectrodo (R_{ct_EE} , CPE_CE), un elemento Warburg para la difusión electrolítica (W) y el corazón del modelo que es la línea de transmisión (TL_PE) que

representa la interacción electrónica en la interfaz $\text{TiO}_2/\text{electrolito}$ basado en los trabajos de Bisquert y col. [196], [197]. Aquí se incluye la resistencia de recombinación, R_{rec} , (o transferencia de carga), la resistencia de transporte (o difusión) de cargas, R_{trans} , y la capacitancia química, C_{TiO_2} , de la película de TiO_2 . Los elementos capacitivos se sustituyen por elementos de fase constante para dar cuenta de la dispersión observada en este tipo de mediciones. [111], [190]. Teniendo en cuenta una distribución aproximadamente exponencial de las cargas atrapadas (ecuación A.8), los parámetros del modelo están relacionados con el tiempo de relajación de pequeña perturbación, o constantes de tiempo, y el coeficiente de difusión mediante las expresiones 7.5 y 7.6. Mientras que la longitud de difusión del electrón viene dada por la expresión 7.7.

$$R_{rec}C_{\text{TiO}_2} = \tau_n \quad (7.5)$$

$$R_{trans}C_{\text{TiO}_2} = \tau_{trans} = \frac{d^2}{D_n} \quad (7.6)$$

$$L_n = d \sqrt{\frac{R_{rec}}{R_{trans}}} \quad (7.7)$$

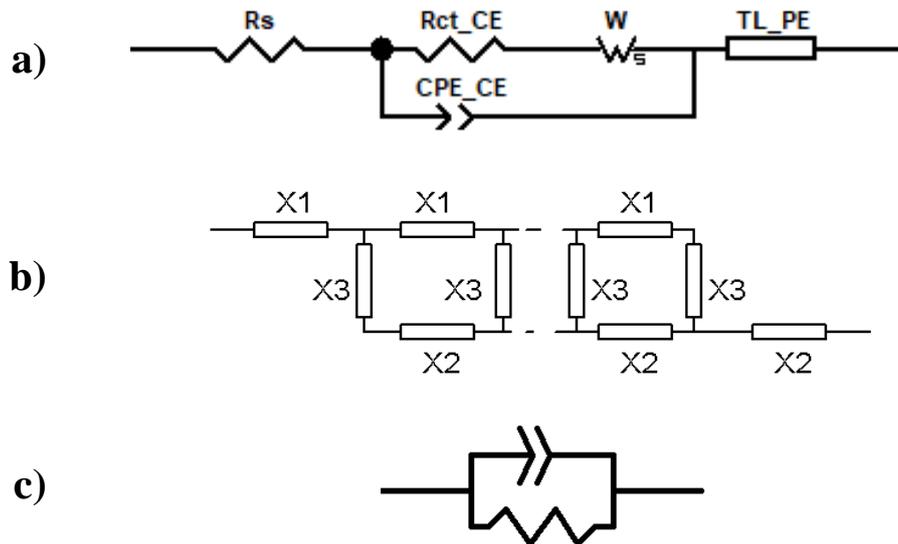


Fig. 7.12. a) Circuito equivalente utilizado para ajustar los espectros de impedancia de las CSSC fabricadas. La línea de transmisión TL_PE sigue el esquema mostrado en b), en donde cada elemento X1, X2 y X3 viene a ser un resistor y un elemento de fase en paralelo, tal como se muestra en c).

La Figura 7.13 presenta los espectros de impedancias de las celdas fabricadas con Zea Mays y Bixa Orellana. La Tabla 7.3 muestra los parámetros obtenidos a partir de estos espectros por medio del circuito equivalente descrito anteriormente. Los resultados muestran una buena concordancia con los valores obtenidos mediante las medidas de señales transitorias para los casos de los tiempos de recombinación y de transporte, así como también para el coeficiente de difusión química. Sin embargo, ahora se puede observar una diferencia considerable entre las longitudes de difusión. Si bien los valores de L_n pueden estar sobreestimados debido a que las medidas de impedancia no cuantifican la recolección de cargas (las cuales sí son consideradas en las medidas transitorias), ya se puede afirmar que la celda preparada con Bixa Orellana presenta una mayor longitud de difusión.

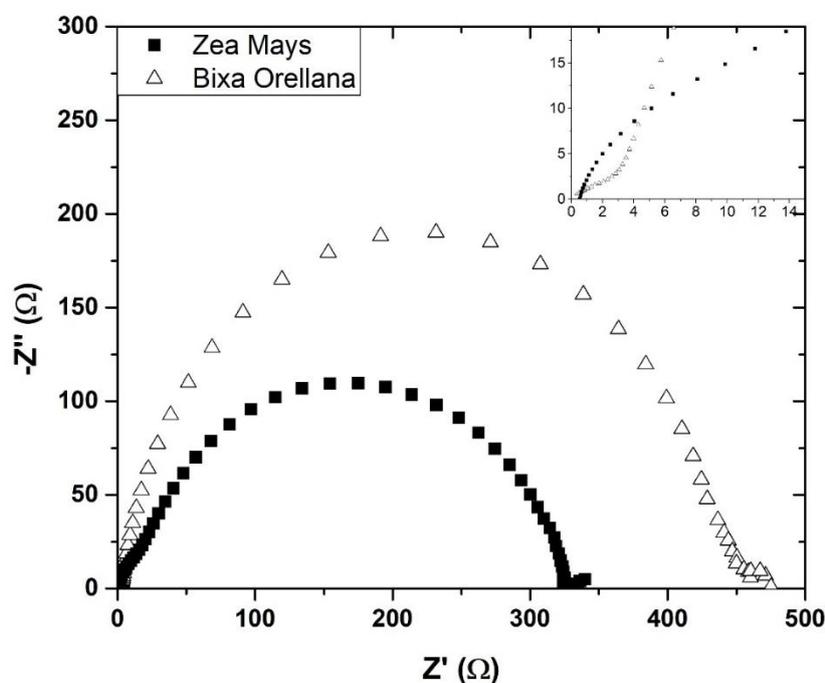


Fig. 7.13. Gráficas de plano complejo de las impedancias obtenidas de las celdas fabricadas con Zea Mays y Bixa Orellana.

Tabla 7.3. Parámetros obtenidos a partir del ajuste de las gráficas de la Figura 7.13 utilizando el modelo descrito en la Figura 7.12.

<i>Colorante</i>	<i>Zea Mays</i>	<i>Bixa Orellana</i>
τ_n	0.0167s	0.0604 s
τ_{tr}	0.0003 s	0.0006 s
D_n	$1.94 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$8.51 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
L_n	56.8 μm	71.3 μm

8. DISCUSION Y CONCLUSIONES

8.1. DISCUSIÓN

La discusión de los resultados obtenidos y mostrados a lo largo de esta tesis estará dividida en dos partes. La primera tocará el tema de la sensibilización de los colorantes naturales en base a los resultados de las simulaciones computacionales y espectroscopía óptica reportados en la sección 6. Mientras que en la segunda parte profundizaremos en el transporte y recombinación electrónica de las celdas solares refiriéndonos a los resultados de las técnicas de señales transitorias, extracción de carga e impedancia electroquímica reportados en la sección 7.

8.1.1. Sensibilización de la película de TiO_2 por parte de los colorantes naturales

Las estructuras moleculares de los principales componentes de los colorantes naturales en estudio, como son el C3G y la Bixina, presentan características que de antemano nos hacen suponer que pueden ser utilizados como sensibilizadores. Esto debido a la presencia de los grupos de anclaje como el hidroxilo y carbonilo. Sus características ópticas también hablan bien de estas moléculas ya que absorben en el rango de la luz visible y se prevé que pueden trabajar muy bien con semiconductores de bandgap amplio como el TiO_2 . En efecto, los espectros UV-Visible de los colorantes luego del proceso de sensibilización presentan características propias de una transferencia de carga entre el colorante y el TiO_2 . El análisis teórico TD-DFT realizado sobre estas moléculas revelaron niveles energéticos adecuados para permitir tanto la inyección como la regeneración electrónica dentro del ciclo de la celda solar. Además, los espectros teóricos obtenidos a partir de estos resultados mostraron buena concordancia con los resultados experimentales. Si bien los resultados TD-DFT pudieron brindar

pistas acerca de los mecanismos de la sensibilización, fue necesario recurrir a la SDM para poder tener mejores evidencias teóricas acerca de lo que ocurre durante la interacción entre la molécula y el TiO_2 .

Comencemos analizando los resultados para la molécula de C3G. La topología de la distribución electrónica de los niveles HOMO y LUMO de la molécula revelaron una alta probabilidad de que la transición electrónica hacia el TiO_2 se daría mediante los grupos hidroxilos principalmente los rotulados como H1, H3 y H4 (véase la Tabla 6.1). La SDM, por su parte, brindó más detalles acerca de los efectos de la interacción entre la molécula y la superficie de TiO_2 . Los resultados confirman un enlace mediante la rama H1 y desestima que esta pueda ocurrir mediante las otras ramas de la cianidina. Observando la estructura del C3G, lo ideal sería que éste se ancle al TiO_2 mediante los dos grupos hidroxilos del benceno-diol de la molécula [198] siguiendo el mecanismo bidentado de las típicas moléculas basadas en rutenio [199]. Sin embargo, según lo reportado en la SDM, el C3G no logra este tipo de configuración. Únicamente llegó a concretarse un solo enlace con el Ti mediante el grupo hidroxilo H1 y, además, se produjo la formación de enlaces de hidrógeno entre dos de las ramas de la parte glucósida con el TiO_2 . Se debe mencionar también que durante la simulación hubo una repetida interacción entre el hidroxilo H2 y una de las ramas de la parte glucósida mediante intercambio de protones. Podemos decir entonces que la glucosa del C3G tiene un efecto importante durante la sensibilización y su presencia ha generado que el anclaje con el TiO_2 sea el mostrado en la Figura 8.1. Ahora bien, esta simulación fue realizada con una sola molécula frente al TiO_2 . Lo que ocurre en la sensibilización es que se tienen muchas moléculas sobre la superficie del semiconductor y es posible que esto también tenga sus efectos. Para verificarlo nos remitimos a los espectros FT-IR practicados sobre la película sensibilizada. Aquí se pueden encontrar, en efecto, indicios de la formación de enlaces con el TiO_2 mediante el grupo hidroxilo, y de la pasivación de su superficie debido a la pérdida de los protones de la molécula. Esto último es un punto a favor puesto que a través de la hidrogenización la actividad fotocatalítica del TiO_2 puede ser mejorada para proveer más electrones libres [200].

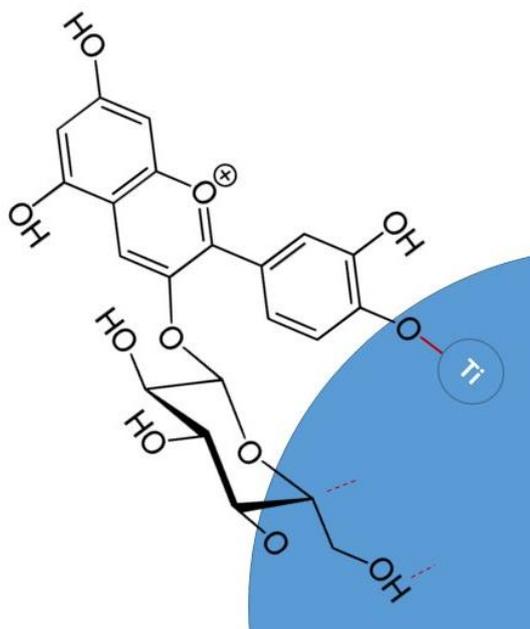


Fig. 8.1. Representación pictórica del anclaje de la cianidina-3-glucósida a la superficie del TiO_2 .

Con respecto a la Bixina, el análisis TD-DFT indicó que los saltos electrónicos van en la dirección del terminal carboxílico que, como ya se ha mencionado antes, es el principal grupo de anclaje de las moléculas sensibilizadoras. La SDM confirma la formación de un enlace con el TiO_2 mediante este grupo (ver Fig. 8.2), y además de ello muestra una mayor afinidad al punto de plegarse completamente sobre lo que en teoría sería la superficie de TiO_2 . Esta forma de interactuar conlleva a tener un gran número de moléculas disponibles para la transferencia electrónica, lo cual se ve corroborado de forma experimental por el aumento de intensidad y ampliación del espectro UV-visible de la bixina luego de adherirse al TiO_2 . Sin embargo, debemos tener en cuenta que la formación de dímeros es energéticamente preferible a la formación de los complejos molécula/ TiO_2 (ver Tabla 6.3). Así que, podemos esperar también un efecto de apilamiento sobre la superficie de TiO_2 . En efecto, los espectros UV-Visible y FT-IR, además de confirmar la coordinación entre la bixina y el TiO_2 , mostraron evidencias de la formación de agregados sobre la superficie de TiO_2 . Esto viene a ser un punto desfavorable para esta molécula en su rol de sensibilizador puesto que los procesos intermoleculares disminuyen el rendimiento de inyección de electrones desde los estados excitados [201].

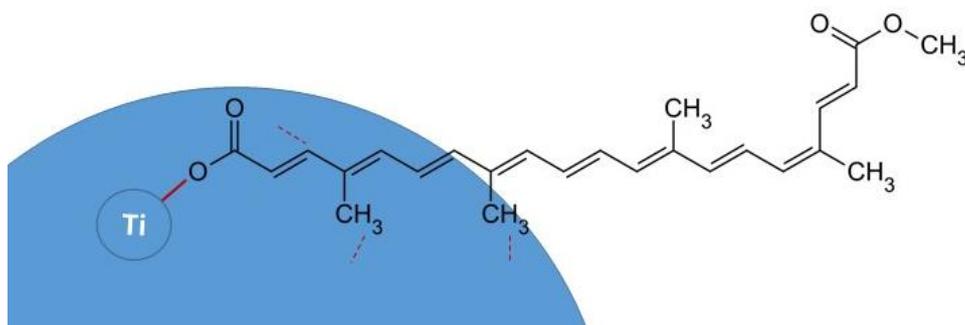


Fig. 8.2. Representación pictórica del anclaje de la Bixina a la superficie del TiO₂.

8.1.2. Transporte y recombinación en la celda solar

El desempeño total de la celda solar no es otra cosa que el producto de las eficiencias de cada transición electrónica ocurrida dentro del dispositivo. Por ello, es importante un análisis profundo tanto del transporte como de la recombinación de cargas ocurridas en las distintas interfaces del dispositivo. Todo el conjunto de medidas optoelectrónicas realizadas persiguió este fin, de manera que podamos tener un mejor conocimiento de los efectos que trae la presencia de los colorantes naturales dentro del sistema orgánico de la celda solar.

El primer impacto de la incorporación de los colorantes naturales en la superficie de TiO₂ se da, desde luego, en la distribución electrónica de la misma. Por ello, los primeros resultados a analizar serán los obtenidos mediante el método de extracción de carga. Conocer la concentración promedio de los electrones dentro del semiconductor nos proporciona información bastante útil acerca de la energética de la celda solar. Así pues, los resultados nos sugieren una distribución de estados trampa para la red cristalina de TiO₂ según lo mostrado en la Figura 8.3. El esquema nos muestra que la sensibilización con el C3G trae consigo una mayor densidad de estados trampa en comparación con la Bixina, además de una mayor cercanía de la banda de conducción al nivel de Fermi redox del electrolito. La posición de la banda de conducción del TiO₂ depende principalmente de la carga superficial y también de las moléculas dipolares absorbidas [100]. La liberación de protones que se produce luego de la absorción de las moléculas de colorante resulta en una pasivación de la superficie para la conducción. Esto provoca un cambio en el potencial dipolar de la superficie disminuyendo el nivel de la banda de conducción con respecto al nivel de Fermi redox [122], [202]. En base a esto, la superficie del TiO₂ estaría más pasivada con las moléculas del C3G que con las de la

Bixina. Siendo esto un indicio de una mejor sensibilización relacionada a un mejor momento dipolar del C3G [203] frente a la tendencia a la agregación que tiene la Bixina debido a su simetría [204]. Sin embargo, la polaridad del C3G genera también una mayor interacción electrostática con los cationes del electrolito provocando la aparición de más estados trampa para el electrón [205], [206].

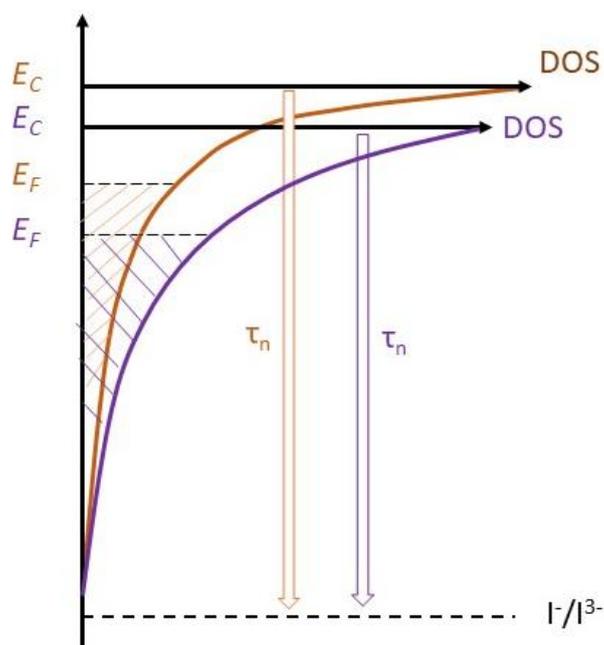


Fig. 8.3. Diagrama esquemático de la distribución de estados trampa de las películas sensibilizadas con los colorantes naturales y su efecto en el tiempo de vida del electrón.

Los electrones que caen en los estados trampa ya no están disponibles para la conducción y terminan recombinándose con las moléculas de colorante oxidadas o con los aceptores en el electrolito debido a que están siempre a una distancia de solo unos pocos nanómetros del interfaz semiconductor/electrolito. Trabajos anteriores mostraron que la cinética de recombinación con el colorante puede verse apenas afectada y que están determinados por encuentros de difusión limitada [207], [208]. Mientras que la gran mayoría de estudios supone de antemano que la recombinación de los electrones ocurre sólo con los aceptores del electrolito, ya que las moléculas de colorante oxidadas se regeneran muy rápidamente. Esta recombinación se estudia principalmente de la forma en que lo realizamos en este trabajo, que es midiendo las respuestas a las perturbaciones transitorias del potencial de la celda mediante una constante de tiempo denominado tiempo de vida del electrón. Los resultados indican que la celda preparada con Zea Mays presenta menores valores para el tiempo de vida del electrón, lo cual implica una mayor recombinación con los aceptores del electrolito. Esto también

conduce a un menor potencial químico, lo que resulta en un menor valor para el V_{oc} observado en las curvas IV.

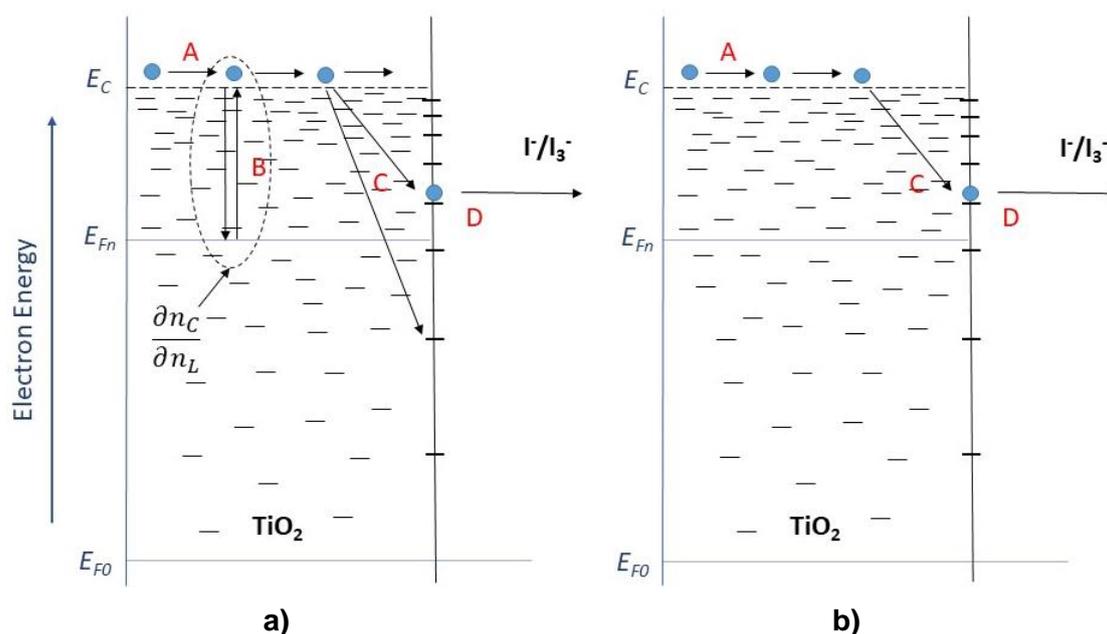
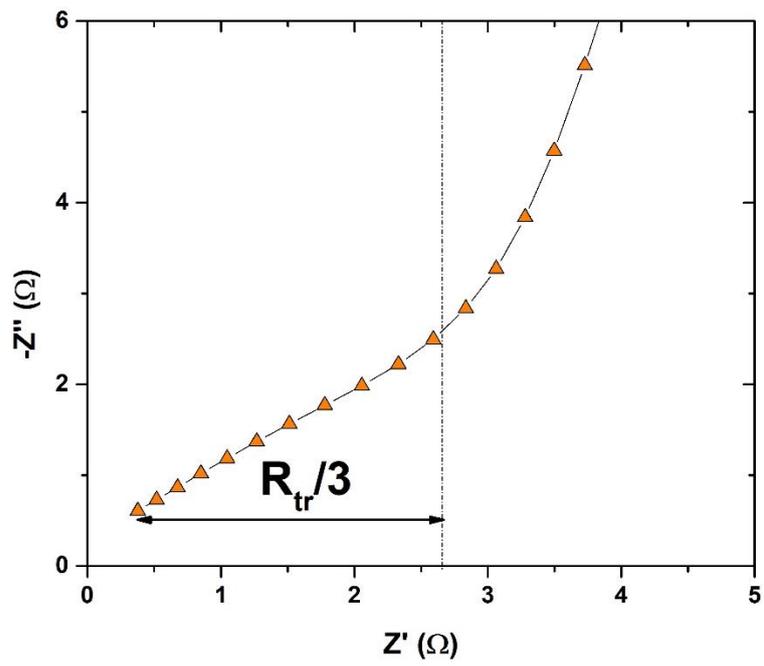
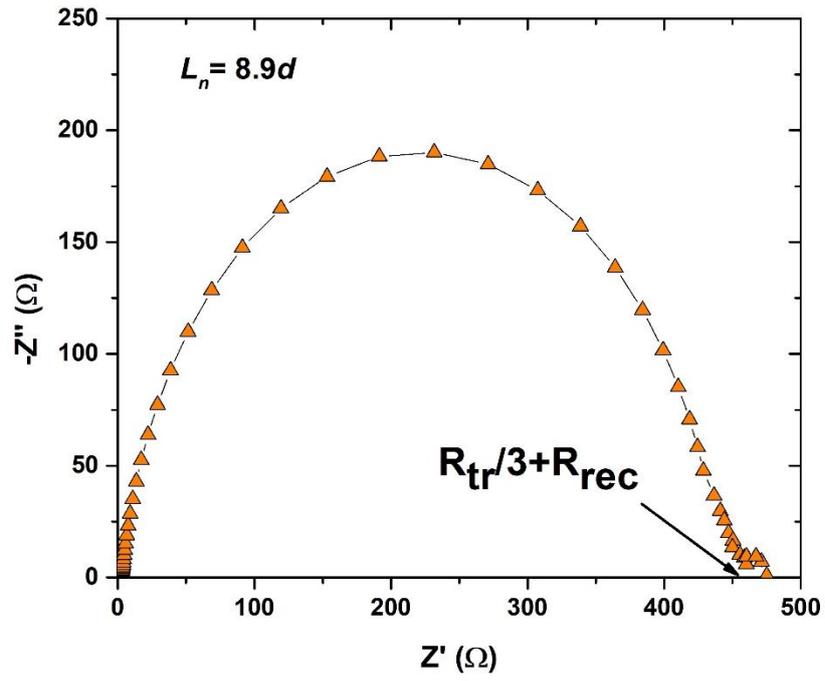


Fig. 8.4. Esquema de los pasos implicados en el transporte y recombinación de los electrones en exceso fotoinducidos (a) y en estado estable (b). Se indican los niveles de la banda de conducción (E_C) y de los niveles de Fermi de los electrones bajo iluminación (E_{Fn}) y en oscuridad (E_{F0}). Se indica también el nivel de Fermi redox ($E_{F_{redox}}$) y el nivel de los estados desocupados (E_{ox}) dentro de la distribución de estados de las especies electrolyticas. A) Transporte de los electrones a través de los estados extendidos (ubicados en el borde inferior de E_C). B) Captura de los electrones y liberación térmica dentro de una distribución exponencial de estados localizados en la banda prohibida. C) Captación del electrón y D) transferencia a través de los estados de superficie hacia los niveles fluctuantes de las especies oxidadas redox.

En la Figura 7.8 podemos observar que el transporte de electrones depende de la intensidad de la luz incidente, volviéndose más rápido a intensidades de luz más altas [209], [210]. Como se mencionó en el apartado correspondiente, esto puede explicarse por un coeficiente de difusión que depende de la concentración de electrones (Fig. 7.9), el cual es consistente con el modelo de trampas múltiples. Debemos diferenciar entre este último, que es denominado coeficiente de difusión química (D_n), y el coeficiente de difusión efectiva de los portadores de carga libres (D_0). El modelo esbozado en la Figura 8.4, proporciona una descripción del desorden que existe en el transporte y recombinación de los electrones del TiO_2 nanoestructurado debido a la distribución de estados trampas que nos ayudara a diferenciar ambos parámetros. El coeficiente de

difusión química determina la rapidez con el cual se restaura el equilibrio en el transporte cuando se inyecta un exceso de portadores de carga (Fig. 8.4 a); mientras que el coeficiente de difusión efectivo determina la rapidez de flujo de los portadores de carga libres en el estado estacionario (Fig. 8.4b). Cabe resaltar que, en este modelo simplificado, se está haciendo la distinción entre trampas internas y estados de superficie, en el que no todas las trampas de electrones actúan como centros de recombinación [191]. Pues bien, refiriéndonos a los resultados para D_n obtenidos de las medidas de señales transitorias, podemos observar que la difusión es mayor para el caso del Zea Mays, es decir, presenta una mejor recuperación de su flujo estable. Esto a pesar de tener mayor densidad de estados trampa. Sin embargo, los valores de D_0 obtenidos mediante el cálculo referido en la ecuación 7.4, nos muestra una mayor difusión de electrones libres para el caso de la Bixa Orellana. Esto nos hace indicar que habría una mayor presencia de estados trampa de superficie en el caso de la película con Zea Mays. Es decir, la sensibilización con el C3G ha provocado una mayor modificación en la superficie del TiO_2 en comparación con la Bixina.

La longitud de difusión se encuentra estrechamente relacionada con la eficiencia de recolección de carga [119], por lo que podríamos correlacionar el hecho de tener una mayor longitud de difusión con la obtención de una mejor fotocorriente. Sin embargo, nos hemos encontrado con una disyuntiva entre los resultados brindados por las medidas de señales transitorias y los de impedancia electroquímica. Analicemos el primer caso en el que las longitudes de difusión de la celda con Zea Mays resultó ser mayor. Si observamos las gráficas de las Figuras 7.10 y 7.11 podremos notar que, en la práctica, la longitud de difusión ha presentado ligeras variaciones con el voltaje, cuando, en teoría, este debe ser un parámetro constante. En el contexto del modelo de trampas múltiples, estas variaciones pueden ser explicadas como consecuencia de un transporte y recombinación no lineal de la población de cargas [211]–[213]. Un aspecto de esta no linealidad, es que normalmente se observa que la longitud de difusión es más corta a bajas concentraciones de electrones [102], [214]. Tal es el caso de la celda con Bixa Orellana que ha presentado menor concentración electrónica con respecto a la celda con Zea Mays, por lo que la longitud de difusión debe encontrarse en realidad subestimada. Se debe mencionar también que los bajos valores de concentración electrónica obtenidos mediante el método de extracción de carga, en el cual se somete a la celda a un breve tiempo de iluminación, es un signo de mayor inestabilidad lo que sería una desventaja para la celda con Bixa Orellana.



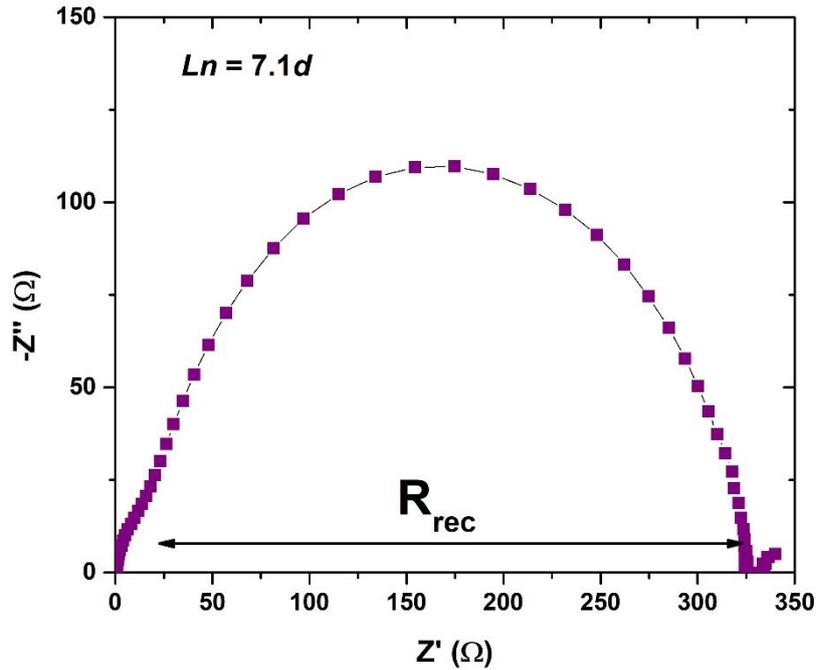


Fig. 8.5. Indicación de los parámetros de resistencia de transporte (R_{tr}) y recombinación (R_{rec}) en los espectros de impedancia de las celdas solares sensibilizadas con los colorantes naturales

Los parámetros obtenidos a partir de los espectros de impedancia electroquímica, dieron como resultado longitudes de difusión mayores a los obtenidos con las técnicas de medidas transitorias, y esta vez la mayor longitud de difusión fue asignada a la celda con Bixa Orellana. Los semicírculos en los espectros de impedancia brindan información acerca de los correspondientes procesos de transferencia de carga. Según cual sea la relación R_{rec} / R_{tr} , obtendremos distintos tipos de espectros [215]. Si $R_{rec} \gg R_{tr}$, como es el caso de la celda con Bixa Orellana, la resistencia de recombinación forma un gran arco a baja frecuencia, y la resistencia de transporte forma una pequeña curva característica de Warburg a alta frecuencia (Fig. 8.5 a y b). Este tipo de espectro permite reconocer inmediatamente a una CSSC con una buena eficiencia de recolección. La celda con Zea Mays también presenta un alto valor de R_{rec} / R_{tr} (Fig. 8.5c) aunque menor que en el caso de la Bixa Orellana.

$$R_{rec} = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial j_{rec}}{\partial V} \right)^{-1} \quad (8.1)$$

Con respecto a la corriente de corto circuito de la curva IV, éste se obtiene a partir de $J_{SC} = J_{gen} - J_{rec}$. Donde, J_{gen} , es la corriente de generación, la cual es constante y

depende de la intensidad de la luz, mientras que, J_{rec} , es la corriente de recombinación. Cabe señalar que la curva IV muestra una variación exponencial cuya caída nos informa acerca de la tasa de recombinación en todas las condiciones de la celda solar [216]. La resistencia de recombinación, R_{rec} , obtenido a partir de las medidas de impedancia, resulta ser una derivada de la corriente en el que se considera la variación con el voltaje [104], [217] (ver ecuación 8.1). Por tanto, R_{rec} , nos da una magnitud que nos permite hacer comparaciones entre una celda y otra, que puede definirse sin ambigüedades, incluso en el caso de recombinación no lineal. En este sentido, la mayor resistencia de recombinación que presenta la celda con Bixa Orellana, confirma el mejor performance obtenido en las curvas IV.

8.2. CONCLUSIONES

Habiéndose analizado todos los resultados reportados, presentamos a continuación las conclusiones finales del presente trabajo:

Los colorantes naturales extraídos del Zea Mays y de la Bixa Orellana cumplieron su rol sensibilizador y dieron lugar a CSSC operativas con eficiencias de conversión de potencia de 0.307% y 0.355%, respectivamente. Los espectros IPCE guardaron concordancia con los espectros de absorción de las películas sensibilizadas y con la corriente de corto circuito obtenidas en las curvas de corriente - voltaje.

Los mecanismos de sensibilización fueron estudiados por medio de espectroscopía óptica de las películas de TiO_2 sensibilizadas y la simulación teórica – computacional del C3G y la Bixina, que son los principales componentes del Zea Mays y de la Bixa Orellana, respectivamente. Los resultados indicaron que la sensibilización del C3G fue por medio de un anclaje monodentado a través de uno de los grupos hidroxilos del benceno-diol de la molécula. Por su parte, la Bixina mostró mayor afinidad con la superficie de TiO_2 plegándose sobre ella y formándose enlaces mediante el grupo carboxílico de la molécula. Sin embargo, muestra también una gran tendencia a la aglomeración llegándose a tener indicios de apilamiento de moléculas sobre la película.

La película sensibilizada con Zea Mays presentó un menor nivel en la banda de conducción como resultado de una mejor pasivación de la superficie de TiO_2 frente a la película con Bixa Orellana que presentó una tendencia a la aglomeración. El mejor momento dipolar del C3G condujo a una sensibilización más efectiva, pero, por otra parte, generó una mayor interacción electrostática con los cationes del electrolito

provocando la aparición de más estados trampa.

Las medidas de señales transitorias reportaron menores tiempos de vida del electrón para la celda sensibilizada con Zea Mays, siendo esto consecuente con la mayor densidad de estados trampa que presentó esta película y con el menor voltaje de circuito abierto observado en las curvas de corriente – voltaje.

La difusión de los portadores de carga libres resultó ser mayor en la película sensibilizada con Bixa Orellana. Por otra parte, los mayores valores de difusión química le correspondieron a la película sensibilizada con Zea Mays. Sin embargo, esto no se tradujo en un mejor transporte para los electrones libres debido a una mayor presencia de estados trampa de superficie, siendo esto un indicio de una mayor modificación de la superficie de TiO_2 por parte del C3G.

Los espectros de impedancia electroquímica dieron como resultado una mayor longitud de difusión para la película sensibilizada con Bixa Orellana como consecuencia de presentar una mayor resistencia a la recombinación. Así mismo, este parámetro nos permitió confirmar que la celda con Bixa Orellana presentó una mejor eficiencia de recolección, lo que se vio traducido en la mayor fotocorriente de corto circuito de las curvas de corriente – voltaje. Cabe señalar que no se tuvieron en cuenta las longitudes de difusión calculadas a partir de las medidas de señales transitorias porque presentaban variaciones con respecto al voltaje debido a la recombinación no lineal que presentaban los dispositivos.

8.3. TRABAJOS FUTUROS

El presente trabajo puede ser utilizado como punto de partida para futuras investigaciones relacionadas a la sensibilización con colorantes naturales de películas nanoparticuladas para su aplicación en CSSC. En este sentido, se plantean a continuación las directrices de trabajo futuros en aras de profundizar en el conocimiento de los sensibilizadores naturales y mejorar el desempeño del dispositivo:

Estudio espectroscópico y computacional mediante el método TD-DFT del sistema colorante/ TiO_2 . La estructura optimizada del cluster del semiconductor debe contener al menos 30 unidades de TiO_2 . Se deben analizar las propiedades ópticas, los niveles y transiciones energéticas, las distancias de los enlaces de anclaje y otros parámetros importantes como el momento dipolar y la energía de desprotonación.

Estudio de los efectos del electrolito en las celdas sensibilizadas con los colorantes naturales mediante las técnicas de señales transitorias y de extracción de carga. En tal sentido, explorar pares redox alternativos como el $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Br^-/Br_2 , $\text{SCN}^-/\text{SCN}^2$, el complejo tris (bipiridina) de cobalto (II / III), entre otros. Sería interesante también incorporar aditivos al electrolito tradicional de I^-/I_3^- , tales como los líquidos iónicos, y analizar cómo afecta la carga superficial de la película.

Estudio de la estabilidad de las celdas solares sensibilizadas con los colorantes naturales. Realizar el registro tanto del voltaje de circuito abierto como de la corriente de corto circuito de las celdas solares a lo largo del tiempo bajo exposición de la iluminación solar estándar. La espectroscopía de impedancia puede ser una herramienta útil para analizar los mecanismos de degradación dado que permite cuantificar de manera simultánea los parámetros de transporte y recombinación de cargas.

9. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] R. C. Allen, *The British Industrial Revolution in Global Perspective*. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [2] S. H. Mohr, J. Wang, G. Ellem, J. Ward, and D. Giurco, "Projection of world fossil fuels by country," *Fuel*, vol. 141, pp. 120–135, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.10.030.
- [3] S. Shafiee and E. Topal, "When will fossil fuel reserves be diminished?," *Energy Policy*, 2009, doi: 10.1016/j.enpol.2008.08.016.
- [4] T. F. Stocker *et al.*, *Climate Change 2013 The Physical Science Basis Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Edited by*. 2013.
- [5] M. McGee, "Global Carbon Emissions," *CO2.Earth*, 2013. <https://www.co2.earth/> (accessed Aug. 01, 2019).
- [6] W. R. L. Anderegg, J. W. Prall, J. Harold, and S. H. Schneider, "Expert credibility in climate change," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2010, doi: 10.1073/pnas.1003187107.
- [7] A. Ridgwell and P. J. Valdes, "Climate and climate change," *Curr. Biol.*, vol. 19, no. 14, pp. R563–R566, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.cub.2009.05.014.
- [8] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, "RENEWABLES 2020 GLOBAL STATUS REPORT," Paris, 2020.
- [9] H. Ritchie, "Energy Production and Consumption," *Our World in Data*, 2020. <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption>.
- [10] I. Dyer, "CAPTURE THE NEXT BIG TREND IN SOLAR ENERGY," *Banyan Hill*, 2017. <https://banyanhill.com/teds-picks-3-stocks-to-buy-now/>.
- [11] A. W. Copeland, O. D. Black, and A. B. Garrett, "The photovoltaic effect," *Chem. Rev.*, 1942, doi: 10.1021/cr60098a004.
- [12] L. M. Fraas and L. M. Fraas, "History of Solar Cell Development," in *Low-Cost Solar Electric Power*, 2014.
- [13] A. Goetzberger and C. Hebling, "Photovoltaic materials, past, present, future,"

- Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2000, doi: 10.1016/S0927-0248(99)00131-2.
- [14] M. A. Green, "Third generation photovoltaics: Solar cells for 2020 and beyond," 2002, doi: 10.1016/S1386-9477(02)00361-2.
- [15] F. Dimroth *et al.*, "Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 2014, doi: 10.1002/pip.2475.
- [16] S. Ito *et al.*, "Photovoltaic characterization of dye-sensitized solar cells: Effect of device masking on conversion efficiency," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 14, no. 7, pp. 589–601, 2006, doi: 10.1002/pip.683.
- [17] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, 1991, doi: 10.1038/353737a0.
- [18] S. Ito, "Investigation of Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Ruthenium-Complex Dyes, Metal-Free Dyes, Metal-Complex Porphyrin Dyes and Natural Dyes," in *Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*, 2012.
- [19] F. Gao *et al.*, "Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells," *J. Am. Chem. Soc.*, 2008.
- [20] A. Monari, X. Assfeld, M. Beley, and P. C. Gros, "Theoretical study of new ruthenium-based dyes for dye-sensitized solar cells," *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 15, pp. 3596–3603, 2011, doi: 10.1021/jp201058v.
- [21] C.-Y. Chen *et al.*, "Highly Efficient Light-Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells," *ACS Nano*, vol. 3, no. 10, pp. 3103–3109, Oct. 2009, doi: 10.1021/nn900756s.
- [22] D. Zhang, S. M. Lanier, J. A. Downing, J. L. Avent, J. Lum, and J. L. McHale, "Betalain pigments for dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 195, no. 1, pp. 72–80, 2008, doi: 10.1016/j.jphotochem.2007.07.038.
- [23] G. P. Smestad and M. Gratzel, "Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter," *J. Chem. Educ.*, 1998, doi: 10.1021/ed075p752.
- [24] K. M. Karlsson, *Design, Synthesis and Properties of Organic Sensitizers for Dye Sensitized Solar Cells*. 2011.

- [25] M. R. Narayan, "Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 1, pp. 208–215, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2011.07.148.
- [26] T. S. Senthil, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapillai, S. Agilan, M. Thambidurai, and R. Balasundaraprabhu, "Natural dye (cyanidin 3-O-glucoside) sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell fabricated using liquid electrolyte/quasi-solid-state polymer electrolyte," *Renew. Energy*, vol. 36, no. 9, pp. 2484–2488, 2011, doi: 10.1016/j.renene.2011.01.031.
- [27] S. M. Reda and K. A. Soliman, "Natural dye extracted from karkadah and its application in dye-sensitized solar cells: experimental and density functional theory study: publisher's note," *Appl. Opt.*, vol. 55, no. 4, pp. 838–845, 2016, doi: 10.1364/ao.55.005665.
- [28] K. Galappaththi, A. Lim, P. Ekanayake, and M. I. Petra, "Cyanidin-Based Novel Organic Sensitizer for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: DFT/TDDFT Study," *Int. J. Photoenergy*, 2017, doi: 10.1155/2017/8564293.
- [29] J. M. R. C. Fernando and G. K. R. Senadeera, "Natural anthocyanins as photosensitizers for dye-sensitized solar devices," *Curr. Sci.*, vol. 95, no. 5, pp. 663–666, 2008.
- [30] K. Wongcharee, V. Meeyoo, and S. Chavadej, "Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 7, pp. 566–571, 2007, doi: 10.1016/j.solmat.2006.11.005.
- [31] S. A. Mozaffari, M. Saeidi, and R. Rahmanian, "Photoelectric characterization of fabricated dye-sensitized solar cell using dye extracted from red Siahkooti fruit as natural sensitizer," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 142, pp. 226–231, 2015, doi: 10.1016/j.saa.2015.02.003.
- [32] S. Dayang, M. Irwanto, and N. Gomesh, "Natural Dyes from Roselle Flower as a Sensitizer in Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)," *Indones. J. Electr. Eng. Comput. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 191–197, 2018, doi: 10.11591/ijeecs.v9.i1.pp191-197.
- [33] P. Chaiamornnugool *et al.*, "Performance and stability of low-cost dye-sensitized solar cell based crude and pre-concentrated anthocyanins: Combined experimental and DFT/TDDFT study," *J. Mol. Struct.*, vol. 1127, pp. 145–155, 2017, doi: 10.1016/j.molstruc.2016.07.086.

- [34] D. Eli, M. Y. Onimisi, S. G. Abdu, E. Jonathan, S. O. Yakubu, and J. Miguel Dias, "Photoelectric Characterization of a Dye-sensitized Solar Cell Based on Natural Pigment Extracted from Roselle (*Hibiscus sabdariffa*) Flower and TiO₂ Nanoparticles," *Br. J. Appl. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 2, pp. 1–6, 2016, doi: 10.9734/BJAST/2016/24437.
- [35] Y. Kimura *et al.*, "Characterization of dye-sensitized solar cells using five pure anthocyanidin 3-O-glucosides possessing different chromophores," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 335, pp. 230–238, 2017, doi: 10.1016/j.jphotochem.2016.12.005.
- [36] N. Prabavathy *et al.*, "Effect of solvents in the extraction and stability of anthocyanin from the petals of *Caesalpinia pulcherrima* for natural dye sensitized solar cell applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 13, pp. 9882–9892, 2017, doi: 10.1007/s10854-017-6743-7.
- [37] A. S. Najm, A. B. Mohamad, and N. A. Ludin, "The extraction and absorption study of natural dye from *Areca catechu* for dye sensitized solar cell application," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1838, no. 1, 2017, doi: 10.1063/1.4982191.
- [38] M. A. M. Al-Alwani, A. B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, and N. A. Ludin, "Effect of solvents on the extraction of natural pigments and adsorption onto TiO₂ for dye-sensitized solar cell applications," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 138, no. September, pp. 130–137, 2015, doi: 10.1016/j.saa.2014.11.018.
- [39] K. U. Isah *et al.*, "Betain pigments as natural photosensitizers for dye-sensitized solar cells: The effect of dye pH on the photoelectric parameters," *Mater. Renew. Sustain. Energy*, vol. 4, no. 1, p. 39, 2015, doi: 10.1007/s40243-014-0039-0.
- [40] C. I. Oprea, A. Dumbrava, I. Enache, A. Georgescu, and M. A. Gîrțu, "A combined experimental and theoretical study of natural betain pigments used in dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 240, pp. 5–13, 2012, doi: 10.1016/j.jphotochem.2012.05.003.
- [41] A. R. Pai and B. Nair, "Synthesis and characterization of a binary oxide ZrO₂ - TiO₂ and its application in chlorophyll dye-sensitized solar cell with reduced graphene oxide as counter electrodes," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 5, pp. 1129–1133, 2015, doi: 10.1007/s12034-015-0991-z.

- [42] R. Syafinar, N. Gomesh, M. Irwanto, M. Fareq, and Y. M. Irwan, "Chlorophyll Pigments as Nature Based Dye for Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)," *Energy Procedia*, vol. 79, pp. 896–902, 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.11.584.
- [43] S. Z. Siddick, C. W. Lai, and J. C. Juan, "An investigation of the dye-sensitized solar cell performance using graphene-titania (TrGO) photoanode with conventional dye and natural green chlorophyll dye," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 74, pp. 267–276, 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2017.10.046.
- [44] M. Rossi, F. Matteocci, A. Di Carlo, and C. Forni, "Chlorophylls and xanthophylls of crop plants as dyes for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC)," *J. PLANT Sci. Phytopathol.*, vol. 1, pp. 087–094, 2017, Accessed: Jul. 31, 2019. [Online]. Available: <https://art.torvergata.it/handle/2108/191918>.
- [45] E. Yamazaki, M. Murayama, N. Nishikawa, N. Hashimoto, M. Shoyama, and O. Kurita, "Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells," *Sol. Energy*, 2007, doi: 10.1016/j.solener.2006.08.003.
- [46] K. V. Hemalatha, S. N. Karthick, C. Justin Raj, N. Y. Hong, S. K. Kim, and H. J. Kim, "Performance of *Kerria japonica* and *Rosa chinensis* flower dyes as sensitizers for dye-sensitized solar cells," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 96, pp. 305–309, 2012, doi: 10.1016/j.saa.2012.05.027.
- [47] H. Hug, M. Bader, P. Mair, and T. Glatzel, "Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells," *Appl. Energy*, vol. 115, pp. 216–225, 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.10.055.
- [48] H. A. Stafford, "Anthocyanins and betalains: evolution of the mutually exclusive pathways," *Plant Sci.*, 1994, doi: 10.1016/0168-9452(94)90244-5.
- [49] K. M. Davies, "Important Rare Plant Pigments," in *Annual Plant Reviews online*, 2017.
- [50] S. De Pascual-Teresa, C. Santos-Buelga, and J. C. Rivas-Gonzalo, "LC-MS analysis of anthocyanins from purple corn cob," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 82, no. 9, pp. 1003–1006, 2002, doi: 10.1002/jsfa.1143.
- [51] V. A. Salinas Moreno, Y., García Salinas, C., Coutiño Estrada, B., & Vidal Martínez, "Variabilidad en contenido y tipos de antocianinas en granos de color azul/morado de poblaciones mexicanas de maíz," *Rev. Fitotec. Mex.*, vol. 36, pp. 285–294, 2013, Accessed: Aug. 03, 2019. [Online]. Available:

http://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S0187-73802013000500005&script=sci_arttext.

- [52] H. F. Pérez Sauñi, "Utilización de la antocianina del maíz morado (*Zea mays* L.) y stevia (*Stevia rebaudiana* bertonii) en la elaboración de un producto tipo mermelada y su aceptabilidad," pp. 1–44, 2014, [Online]. Available: <http://cybertesis.unmsm.edu.pe/handle/cybertesis/3857>.
- [53] F. Q. Gutierrez, A. G., Acevedo, J. A., Ballarte, L. N., Teixeira, B. J., Llajaruna, H. P., Aquisé, I. S., ... & Jacobo, "Antocianinas, fenoles totales y actividad antioxidante de las corontas del maíz morado (*Zea mays* L.): Método de extracción," *Boletín Latinoam. y del Caribe Plantas Med. y Aromáticas*, vol. 8, no. 6, pp. 508–518, 2009, Accessed: Aug. 03, 2019. [Online]. Available: <http://www.academia.edu/download/34052612/85617461006.pdf>.
- [54] L. Devia Pineda, J., & Saldarriaga Calderón, "Planta piloto para obtener colorante de la semilla del achiote (*Bixa orellana*)," *Rev. Univ. EAFIT*, vol. 39, no. 131, pp. 8–22, 2012.
- [55] J. Halme, "Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests," Aalto University, 2002.
- [56] J. Nelson and R. E. Chandler, "Random walk models of charge transfer and transport in dye sensitized systems," *Coordination Chemistry Reviews*. 2004, doi: 10.1016/j.ccr.2004.04.001.
- [57] J. A. Anta, I. Mora-Seró, T. Dittrich, and J. Bisquert, "Interpretation of diffusion coefficients in nanostructured materials from random walk numerical simulation," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, doi: 10.1039/b719821c.
- [58] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-Sensitized Solar Cells," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6595–6663, Nov. 2010, doi: 10.1021/cr900356p.
- [59] D. Kuang *et al.*, "High molar extinction coefficient heteroleptic ruthenium complexes for thin film dye-sensitized solar cells," *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, doi: 10.1021/ja058540p.
- [60] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 338–344, 2001, [Online]. Available: www.nature.com.

- [61] S. A. Haque *et al.*, "Charge separation versus recombination in dye-sensitized nanocrystalline solar cells: The minimization of kinetic redundancy," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 10, pp. 3456–3462, 2005, doi: 10.1021/ja0460357.
- [62] S. E. Koops, B. C. O'Regan, P. R. F. Barnes, and J. R. Durrant, "Parameters influencing the efficiency of electron injection in dye-sensitized solar cells," *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, doi: 10.1021/ja8091278.
- [63] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, and M. Matsumura, "Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases," *J. Catal.*, 2001, doi: 10.1006/jcat.2001.3316.
- [64] C. P. Hsu *et al.*, "EIS analysis on low temperature fabrication of TiO₂ porous films for dye-sensitized solar cells," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 25, pp. 7514–7522, 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.01.104.
- [65] A. A. Huamán, "Electrodos nanoestructurados de TiO₂/MgO aplicados a celdas solares sensibilizadas con colorante," Universidad Nacional de Ingeniería, 2016.
- [66] S. Meng and E. Kaxiras, "Electron and hole dynamics in dye-sensitized solar cells: Influencing factors and systematic trends," *Nano Lett.*, 2010, doi: 10.1021/nl100442e.
- [67] R. Da Silva, L. G. C. Rego, J. A. Freire, J. Rodriguez, D. Laria, and V. S. Batista, "Study of redox species and oxygen vacancy defects at TiO₂ - Electrolyte interfaces," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 45, pp. 19433–19442, 2010, doi: 10.1021/jp107385e.
- [68] U. Bach *et al.*, "Charge separation in solid-state dye-sensitized heterojunction solar cells [21]," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 32, pp. 7445–7446, 1999, doi: 10.1021/ja9915403.
- [69] E. Schönhofer, "Dye Sensitized Solar Cells : From Liquid Electrolytes to Solid State Hole Transport Materials," University_of_Basel, 2015.
- [70] S. Soedergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, and S.-E. Lindquist, "Theoretical Models for the Action Spectrum and the Current-Voltage Characteristics of Microporous Semiconductor Films in Photoelectrochemical Cells," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 21, pp. 5552–5556, 1994, doi: 10.1021/j100072a023.
- [71] A. Solbrand, H. Lindström, H. Rensmo, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, and S.

- Södergren, "Electron Transport in the Nanostructured TiO₂-Electrolyte System Studied with Time-Resolved Photocurrents," *J. Phys. Chem. B*, 2002, doi: 10.1021/jp962819y.
- [72] F. Cao, G. Oskam, G. J. Meyer, and P. C. Searson, "Electron Transport in Porous Nanocrystalline TiO₂ Photoelectrochemical Cells," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 42, pp. 17021–17027, 2002, doi: 10.1021/jp9616573.
- [73] N. A. Anderson and T. Lian, "Ultrafast Electron Transfer At The Molecule-Semiconductor Nanoparticle Interface," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 56, pp. 491–519, 2005, doi: 10.1146/annurev.physchem.55.091602.094347.
- [74] B. Eunyoung, C. Wonyong, P. Jaiwook, S. S. Hyeon, K. Seung Bi, and L. Jae Sung, "Effects of Surface Anchoring Groups (Carboxylate vs Phosphonate) in Ruthenium-Complex-Sensitized TiO₂ on Visible Light Reactivity in Aqueous Suspensions," *J. Phys. Chem. B*, 2004, doi: 10.1021/JP047777P.
- [75] K. Kilså *et al.*, "Effects of bridging ligands on the current - Potential behavior and interfacial kinetics of ruthenium-sensitized nanocrystalline TiO₂ photoelectrodes," *J. Phys. Chem. A*, 2003, doi: 10.1021/jp021921u.
- [76] J. F. Smalley *et al.*, "Heterogeneous electron-transfer kinetics for ruthenium and ferrocene redox moieties through alkanethiol monolayers on gold," *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, doi: 10.1021/ja028458j.
- [77] E. Galoppini, "Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, no. 13–14, pp. 1283–1297, 2004, doi: 10.1016/j.ccr.2004.03.016.
- [78] A. S. Polo, M. K. Itokazu, and N. Y. Murakami Iha, "Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells," *Coordination Chemistry Reviews*. 2004, doi: 10.1016/j.ccr.2004.04.013.
- [79] K. Kilså, E. I. Mayo, B. S. Brunshwig, H. B. Gray, N. S. Lewis, and J. R. Winkler, "Anchoring group and auxiliary ligand effects on the binding of ruthenium complexes to nanocrystalline TiO₂ photoelectrodes," *J. Phys. Chem. B*, 2004, doi: 10.1021/jp0369995.
- [80] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, and M. Grätzel, "Investigation of Sensitizer Adsorption and the Influence of Protons on Current and Voltage of a Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cell," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107,

no. 34, pp. 8981–8987, 2003, doi: 10.1021/jp022656f.

- [81] K. Hara *et al.*, “Effect of the ligand structure on the efficiency of electron injection from excited Ru-phenanthroline complexes to nanocrystalline TiO₂ films,” *J. Phys. Chem. B*, 2002, doi: 10.1021/jp013079i.
- [82] A. Fillinger, D. Soltz, and B. A. Parkinson, “Dye Sensitization of Natural Anatase Crystals with a Ruthenium-Based Dye,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, 2002, doi: 10.1149/1.1495497.
- [83] M. A. Mingsukang, M. H. Buraidah, and A. K. Arof, “Third-Generation-Sensitized Solar Cells,” in *Nanostructured Solar Cells*, 2017.
- [84] B. E. Van Kuiken *et al.*, “Probing the electronic structure of a photoexcited solar cell dye with transient X-ray absorption spectroscopy,” *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, doi: 10.1021/jz300671e.
- [85] A. Kay, R. Humphry-Baker, and M. Graetzel, “Artificial Photosynthesis. 2. Investigations on the Mechanism of Photosensitization of Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells by Chlorophyll Derivatives,” *J. Phys. Chem.*, 2005, doi: 10.1021/j100054a035.
- [86] M. Grätzel, “Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 164, no. 1–3, pp. 3–14, 2004, doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.02.023.
- [87] M. K. Nazeeruddin *et al.*, “Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers,” *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, doi: 10.1021/JA052467L.
- [88] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han, “Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%,” *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, 2006, doi: 10.1143/JJAP.45.L638.
- [89] G. Boschloo and A. Hagfeldt, “Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells,” *Acc. Chem. Res.*, 2009, doi: 10.1021/ar900138m.
- [90] A. Hauch and A. Georg, “Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells,” *Electrochim. Acta*, 2001, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00540-0.

- [91] I. Montanari, J. Nelson, and J. R. Durrant, "Iodide electron transfer kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ films," *J. Phys. Chem. B*, 2002, doi: 10.1021/jp025824c.
- [92] C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, and A. Hagfeldt, "Interfacial electron-transfer dynamics in Ru(tcterpy)(NCS)₃-sensitized TiO₂ nanocrystalline solar cells," *J. Phys. Chem. B*, 2002, doi: 10.1021/jp0200268.
- [93] J. N. Clifford, E. Palomares, K. Md. Nazeeruddin, M. Grätzel, and J. R. Durrant, "Dye dependent regeneration dynamics in dye sensitized nanocrystalline solar cells: Evidence for the formation of a ruthenium bipyridyl cation/iodide intermediate," *J. Phys. Chem. C*, 2007, doi: 10.1021/jp067458t.
- [94] D. J. Fitzmaurice and H. Frei, "Transient Near-Infrared Spectroscopy of Visible Light Sensitized Oxidation of I at Colloidal TiO₂," *Langmuir*, 1991, doi: 10.1021/la00054a019.
- [95] Z. S. Wang, K. Sayama, and H. Sugihara, "Efficient eosin Y dye-sensitized solar cell containing Br⁻/Br₃⁻ electrolyte," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 47, pp. 22449–22455, 2005, doi: 10.1021/jp053260h.
- [96] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, and M. Grätzel, "A solvent-free, SeCN⁻/(SeCN)₃⁻ based ionic liquid electrolyte for high-efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells," *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, doi: 10.1021/ja048472r.
- [97] F. De Angelis, A. Tilocca, and A. Selloni, "Time-dependent DFT study of [Fe(CN)₆]⁴⁻ sensitization of TiO₂ nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, doi: 10.1021/ja045152z.
- [98] A. Yella *et al.*, "Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency," *Science (80-.)*, 2011, doi: 10.1126/science.1209688.
- [99] N. Papageorgiou, "An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media," *J. Electrochem. Soc.*, 2006, doi: 10.1149/1.1837502.
- [100] A. Hagfeldt, U. B. Cappel, G. Boschloo, and L. Sun, *Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells*. Elsevier Ltd, 2012.
- [101] W. Kubo, A. Sakamoto, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, "Dye-sensitized

- solar cells: Improvement of spectral response by tandem structure,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2004, doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.01.024.
- [102] P. R. F. Barnes, A. Y. Anderson, S. E. Koops, J. R. Durrant, and B. C. O'Regan, “Electron injection efficiency and diffusion length in dye-sensitized solar cells derived from incident photon conversion efficiency measurements,” *J. Phys. Chem. C*, 2009, doi: 10.1021/jp809046j.
- [103] Y. Tachibana, K. Hara, K. Sayama, and H. Arakawa, “Quantitative analysis of light-harvesting efficiency and electron-transfer yield in ruthenium-dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells,” *Chem. Mater.*, 2002, doi: 10.1021/cm011563s.
- [104] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, G. Boschloo, and A. Hagfeldt, “Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 87, no. 1–4, pp. 117–131, 2005, doi: 10.1016/j.solmat.2004.07.017.
- [105] M. Adachi, M. Sakamoto, J. Jiu, Y. Ogata, and S. Isoda, “Determination of parameters of electron transport in dye-sensitized solar cells using electrochemical impedance spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 28, pp. 13872–13880, 2006, doi: 10.1021/jp061693u.
- [106] R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, and J. Luther, “Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions,” *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 26, pp. 4213–4225, 2002, doi: 10.1016/S0013-4686(02)00444-9.
- [107] Q. Wang, J. E. Moser, and M. Grätzel, “Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells,” *J. Phys. Chem. B*, 2005, doi: 10.1021/jp052768h.
- [108] S. Sarker, A. J. S. Ahammad, H. W. Seo, and D. M. Kim, “Electrochemical impedance spectra of dye-sensitized solar cells: Fundamentals and spreadsheet calculation,” *International Journal of Photoenergy*. 2014, doi: 10.1155/2014/851705.
- [109] B. C. O'Regan, K. Bakker, J. Kroeze, H. Smit, P. Sommeling, and J. R. Durrant, “Measuring charge transport from transient photovoltage rise times. A new tool to investigate electron transport in nanoparticle films,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 34, pp. 17155–17160, 2006, doi: 10.1021/jp062761f.

- [110] P. R. F. Barnes *et al.*, "Factors controlling charge recombination under dark and light conditions in dye sensitised solar cells," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, doi: 10.1039/c0cp01855d.
- [111] N. W. Duffy, L. M. Peter, R. M. G. Rajapakse, and K. G. U. Wijayantha, "A novel charge extraction method for the study of electron transport and interfacial transfer in dye sensitised nanocrystalline solar cells," *Electrochem. commun.*, vol. 2, no. 9, pp. 658–662, 2000, doi: 10.1016/S1388-2481(00)00097-7.
- [112] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, A. Zaban, and P. Salvador, "Decoupling of transport, charge storage, and interfacial charge transfer in the nanocrystalline TiO₂/electrolyte system by impedance methods," *J. Phys. Chem. B*, 2002, doi: 10.1021/jp0119429.
- [113] J. van de Lagemaat and A. J. Frank, "Effect of the Surface-State Distribution on Electron Transport in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Nonlinear Electron-Transport Kinetics," *J. Phys. Chem. B*, 2000, doi: 10.1021/jp000836o.
- [114] A. Hagfeldt, U. Bjorksten, and M. Gratzel, "Photocapacitance of nanocrystalline oxide semiconductor films: Band-edge movement in mesoporous TiO₂ electrodes during UV illumination," *J. Phys. Chem.*, 1996, doi: 10.1021/jp9518567.
- [115] L. M. Peter and K. G. U. Wijayantha, "Intensity dependence of the electron diffusion length in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ photovoltaic cells," *Electrochem. commun.*, 1999, doi: 10.1016/S1388-2481(99)00120-4.
- [116] J. van de Lagemaat, N.-G. Park, and A. J. Frank, "Influence of Electrical Potential Distribution, Charge Transport, and Recombination on the Photopotential and Photocurrent Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Electrical Impedance and Optical Modulation Techniques," *J. Phys. Chem. B*, 2000, doi: 10.1021/jp993172v.
- [117] S. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, "Influence of TiO₂ Nanoparticle Size on Electron Diffusion and Recombination in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, 2003, doi: 10.1021/jp034773w.
- [118] A. Zaban, M. Greenshtein, and J. Bisquert, "Determination of the electron lifetime in nanocrystalline dye solar cells by open-circuit voltage decay measurements," *ChemPhysChem*, 2003, doi: 10.1002/cphc.200200615.

- [119] P. R. F. Barnes *et al.*, "Interpretation of optoelectronic transient and charge extraction measurements in dye-sensitized solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 13, pp. 1881–1922, 2013, doi: 10.1002/adma.201201372.
- [120] S. Nakade, T. Kanzaki, Y. Wada, and S. Yanagida, "Stepped light-induced transient measurements of photocurrent and voltage in dye-sensitized solar cells: Application for highly viscous electrolyte systems," *Langmuir*, vol. 21, no. 23, pp. 10803–10807, 2005, doi: 10.1021/la051257j.
- [121] G. Boschloo, L. Häggman, and A. Hagfeldt, "Quantification of the effect of 4-tert-butylpyridine addition to I⁻/I₃⁻ redox electrolytes in dye-sensitized nanostructured TiO₂ solar cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 26, pp. 13144–13150, 2006, doi: 10.1021/jp0619641.
- [122] T. T. O. Nguyen, L. M. Peter, and H. Wang, "Characterization of electron trapping in dye-sensitized solar cells by near-IR transmittance measurements," *J. Phys. Chem. C*, 2009, doi: 10.1021/jp901213f.
- [123] C. F. Bunge and A. Bunge, "Upper and lower bounds to the eigenvalues of double-minimum potentials," *J. Chem. Phys.*, 1965, doi: 10.1063/1.1701487.
- [124] E. G. Lewars, *Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics: Third Edition 2016*. 2016.
- [125] C. D. Sherrill, *A Brief Review of Elementary Quantum Chemistry*. School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology, 2001.
- [126] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, and B. Dui, "Quantum Mechanics (2 vol. set)," 2006.
- [127] J. C. Slater, "The theory of complex spectra," *Phys. Rev.*, vol. 34, no. 10, 1929, doi: 10.1103/PhysRev.34.1293.
- [128] E. Fermi, "Statistical method of investigating electrons in atoms," *Zeitschrift fur Phys.*, 1928, doi: 10.1007/bf01351576.
- [129] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1927, doi: 10.1017/S0305004100011683.
- [130] R. Martin, "Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods," 2004, Accessed: Aug. 02, 2019. [Online]. Available: <https://imisweb.tms.org/forum/messageview.aspx?catid=99&threadid=190&enter>

thread=y.

- [131] Y. A. Wang, N. Govind, and E. Carter, "Orbital-free kinetic-energy density functionals with a density-dependent kernel," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.60.16350.
- [132] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [133] K. Burke and L. O. Wagner, "DFT in a nutshell," *International Journal of Quantum Chemistry*. 2013, doi: 10.1002/qua.24259.
- [134] P. G. Jambrina and J. Aldegunde, *Computational Tools for the Study of Biomolecules*, vol. 39. Elsevier, 2017.
- [135] A. D. Becke, "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories," *J. Chem. Phys.*, 1993, doi: 10.1063/1.464304.
- [136] A. B.-J. C. Phys and undefined 1993, "Density-functional thermochemistry: The role of exact exchange."
- [137] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [138] M. Marques, C. Ullrich, F. Nogueira, and A. Rubio, *Time-Dependent Density Functional Theory*. Springer, 2006.
- [139] E. Runge and E. K. U. Gross, "Density-functional theory for time-dependent systems," *Phys. Rev. Lett.*, 1984, doi: 10.1103/PhysRevLett.52.997.
- [140] G. Giuliani and G. Vignale, *The Electron Liquid Paradigm in Condensed Matter Physics*. IOS PRESS, 2004.
- [141] M. Marques, N. Maitra, F. Nogueira, and E. Gross, *Fundamentals of time-dependent density functional theory*. Springer Science & Business Media., 2012.
- [142] C. A. Ullrich, *Time-dependent density-functional theory*. OUP Oxford, 2011.
- [143] S. Kurth, G. Stefanucci, C. O. Almbladh, A. Rubio, and E. K. U. Gross, "Time-dependent quantum transport: A practical scheme using density functional theory," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.035308.

- [144] M. E. Casida, "Time-dependent density-functional theory for molecules and molecular solids," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2009, doi: 10.1016/j.theochem.2009.08.018.
- [145] and K. B. Elliott, Peter, Filipp Furche, "3 excited states from time-dependent density functional theory," *Rev. Comput. Chem.*, vol. 26, p. 91, 2009, Accessed: Aug. 02, 2019. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9780470399545#page=125>.
- [146] R. M. Minyaev, "Molecular structure and global description of the potential energy surface," *J. Struct. Chem.*, 1992, doi: 10.1007/BF00753040.
- [147] C. Dykstra, G. Frenking, K. Kim, and G. Scuseria, *Theory and applications of computational chemistry: the first forty years*. Elsevier, 2011.
- [148] M. Pavone, P. Cimino, F. De Angelis, and V. Barone, "Interplay of stereoelectronic and environmental effects in tuning the structural and magnetic properties of a prototypical spin probe: Further insights from a first principle dynamical approach," *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, doi: 10.1021/ja0574872.
- [149] O. Crescenzi, M. Pavone, F. De Angelis, and V. Barone, "Solvent effects on the UV ($n \rightarrow \pi^*$) and NMR (^{13}C and ^{17}O) spectra of acetone in aqueous solution. an integrated car-parrinello and DFT/PCM approach," *J. Phys. Chem. B*, 2005, doi: 10.1021/jp046334i.
- [150] M. Cossi and V. Barone, "Analytical second derivatives of the free energy in solution by polarizable continuum models," *J. Chem. Phys.*, 1998, doi: 10.1063/1.477265.
- [151] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, and V. Barone, "Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model," *J. Comput. Chem.*, 2003, doi: 10.1002/jcc.10189.
- [152] V. Barone and M. Cossi, "Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model," *J. Phys. Chem. A*, 1998, doi: 10.1021/jp9716997.
- [153] A. V. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, "Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions," *J. Phys. Chem. B*, 2009, doi: 10.1021/jp810292n.

- [154] D. W. Heermann and D. W. Heermann, "Computer-Simulation Methods," in *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, 1990.
- [155] and T. E. W. Alder, B. J., "Molecular dynamics by electronic computers," *Transp. Process. Stat. Mech.*, pp. 97–131, 1958.
- [156] S. Goedecker and L. Colombo, "Efficient linear scaling algorithm for tight-binding molecular dynamics," *Phys. Rev. Lett.*, 1994, doi: 10.1103/PhysRevLett.73.122.
- [157] P. A. Fedders, D. A. Drabold, and S. Klemm, "Defects, tight binding, and first-principles molecular-dynamics simulations on a-Si," *Phys. Rev. B*, 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.45.4048.
- [158] L. Verlet, "Computer 'experiments' on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules," *Phys. Rev.*, 1967, doi: 10.1103/PhysRev.159.98.
- [159] W. G. Hoover and B. L. Holian, "Kinetic moments method for the canonical ensemble distribution," *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, 1996, doi: 10.1016/0375-9601(95)00973-6.
- [160] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. Dinola, and J. R. Haak, "Molecular dynamics with coupling to an external bath," *J. Chem. Phys.*, 1984, doi: 10.1063/1.448118.
- [161] H. C. Andersen, "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature," *J. Chem. Phys.*, 1980, doi: 10.1063/1.439486.
- [162] T. Schlick, "Topics in Nucleic Acids Structure," in *Molecular Modeling and Simulation*, New York: Springer, 2002, pp. 147–198.
- [163] S. B. and D. W. B. Sinnott, "Three decades of many-body potentials in materials research," *Mrs Bull.*, vol. 37, no. 5, pp. 469–473, 2012, Accessed: Aug. 02, 2019. [Online]. Available: <https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-bulletin/article/three-decades-of-manybody-potentials-in-materials-research/B896AE0D5B99309D47EE593721ECC87D>.
- [164] K. Albe, K. Nordlund, and R. S. Averback, "Modeling the metal-semiconductor interaction: Analytical bond-order potential for platinum-carbon," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.195124.
- [165] D. W. Brenner, "Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the

- chemical vapor deposition of diamond films," *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 15, p. 9458, 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.42.9458.
- [166] K. Beardmore and R. Smith, "Empirical potentials for C-Si-H systems with application to C₆₀ interactions with Si crystal surfaces," *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 74, no. 6, pp. 1439–1466, 1996, doi: 10.1080/01418619608240734.
- [167] B. Ni, K. H. Lee, and S. B. Sinnott, "A reactive empirical bond order (REBO) potential for hydrocarbon-oxygen interactions," *J. Phys. Condens. Matter*, 2004, doi: 10.1088/0953-8984/16/41/008.
- [168] W. A. Van Duin, A. C., Dasgupta, S., Lorant, F., Goddard, "ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons," *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, no. 41, pp. 9396–9409, 2001, doi: 10.1021/JP004368U.
- [169] C. H. Avendaño-Arrazate *et al.*, "Rescate y conservacion del achiote (Bixa orellana L.) en Mexico," *AGROProductividad*, vol. 5, no. 4, pp. 3–9, Jul. 2012.
- [170] M. E. Lasinski, N. A. Romero, S. T. Brown, and J. P. Blaudeau, "Recent performance improvements to the DFT and TDDFT in GAMESS," *J. Comput. Chem.*, vol. 33, no. 7, pp. 723–731, 2012, doi: 10.1002/jcc.22890.
- [171] R. Soto-Rojo, J. Baldenebro-López, N. Flores-Holguín, and D. Glossman-Mitnik, "Comparison of several protocols for the computational prediction of the maximum absorption wavelength of chrysanthemine," *J. Mol. Model.*, vol. 20, no. 8, p. 2378, 2014, doi: 10.1007/s00894-014-2378-2.
- [172] T. Ruiz-Anchondo, N. Flores-Holguín, and D. Glossman-Mitnik, "Natural carotenoids as nanomaterial precursors for molecular photovoltaics: A computational DFT study," *Molecules*, vol. 15, no. 7, pp. 4490–4510, 2010, doi: 10.3390/molecules15074490.
- [173] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, "An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 19, pp. 8218–8224, 2002, doi: 10.1063/1.477483.
- [174] A. Calzolari *et al.*, "Optoelectronic properties of natural cyanin dyes," *J. Phys. Chem. A*, 2009, doi: 10.1021/jp904966d.

- [175] D. Syukri, D. Darwis, and A. Santoni, "Simple characterization of anthocyanin from *Ficus padana* Burm.f.," *Available online www.jocpr.com J. Chem. Pharm. Res.*, no. 5, pp. 1276–1282, 2013, Accessed: Feb. 16, 2020. [Online]. Available: www.jocpr.com.
- [176] D. Dwilistiani, D. Darwis, and A. Santoni, "Characterization of cyanidin 3-(6-acetylglucoside)-5-(3'-coumaryl-6"-malonylglucoside) compound from cinnamon bud leaves (*Cinnamomum burmanni* (Ness & T. Ness) Blume) by HPLC-DAD-ESI-MS," *Available online www.jocpr.com J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 7, no. 12, pp. 519–523, 2015, Accessed: Feb. 16, 2020. [Online]. Available: www.jocpr.com.
- [177] G. Calogero and G. Di Marco, "Red Sicilian orange and purple eggplant fruits as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 11, pp. 1341–1346, 2008, doi: 10.1016/j.solmat.2008.05.007.
- [178] K. Vinodgopal, X. Hua, R. L. Dahlgren, A. G. Lappin, L. K. Patterson, and P. V. Kamat, "Photochemistry of Ru(bpy) 2 (dcbpy) 2+ on Al2O3 and TiO2 surfaces. An insight into the mechanism of photosensitization.," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 27, pp. 10883–10889, 1995, doi: 10.1021/j100027a032.
- [179] W. Rahmalia, J. F. Fabre, T. Usman, and Z. Mouloungui, "Aprotic solvents effect on the UV-visible absorption spectra of bixin," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 131, pp. 455–460, 2014, doi: 10.1016/j.saa.2014.03.119.
- [180] M. Scotter, "The chemistry and analysis of annatto food colouring: A review," *Food Addit. Contam. - Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.*, vol. 26, no. 8, pp. 1123–1145, 2009, doi: 10.1080/02652030902942873.
- [181] T. Ma, K. Inoue, H. Noma, K. Yao, and E. Abe, "Effect of functional group on photochemical properties and photosensitization of TiO2 electrode sensitized by porphyrin derivatives.," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 152, no. 1–3, pp. 207–202, 2002, doi: 10.1016/S1010-6030(02)00025-4.
- [182] A. Ehret, L. Stuhl, and M. T. Spitler, "Variation of carboxylate-functionalized cyanine dyes to produce efficient spectral sensitization of nanocrystalline solar cells," *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 28, pp. 4553–4557, 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00606-X.
- [183] Y. Han, D. Jiang, J. Zhang, W. Li, Z. Gan, and J. Gu, "Development, applications

- and challenges of ReaxFF reactive force field in molecular simulations,” *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 10, no. 1, pp. 16–38, 2016, doi: 10.1007/s11705-015-1545-z.
- [184] F. C. Spano and C. Silva, “H- and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 65, pp. 477–500, 2014, doi: 10.1146/annurev-physchem-040513-103639.
- [185] Y. Ooyama, M. Kanda, T. EnoKi, Y. Adachi, and J. Ohshita, “Synthesis, optical and electrochemical properties, and photovoltaic performance of a panchromatic and near-infrared (D)2– π –A type BODIPY dye with pyridyl group or cyanoacrylic acid,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 22, pp. 13072–13081, 2017, doi: 10.1039/C7RA00799J.
- [186] L. Daniliuc, C. De Kesel, and C. David, “Intermolecular interactions in blends of poly(vinyl alcohol) with poly(acrylic acid)—1. FTIR and DSC studies,” *Eur. Polym. J.*, vol. 28, no. 11, pp. 1365–1371, 1992, doi: [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(92\)90277-9](https://doi.org/10.1016/0014-3057(92)90277-9).
- [187] A. H. Ahliha, F. Nurosyid, A. Supriyanto, and T. Kusumaningsih, “Optical properties of anthocyanin dyes on TiO₂ as photosensitizers for application of dye-sensitized solar cell (DSSC),” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 333, p. 12018, 2018, doi: 10.1088/1757-899x/333/1/012018.
- [188] Y. Ooyama *et al.*, “Dye-Sensitized Solar Cells Based On Donor–Acceptor π -Conjugated Fluorescent Dyes with a Pyridine Ring as an Electron-Withdrawing Anchoring Group,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 50, no. 32, pp. 7429–7433, Aug. 2011, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201102552>.
- [189] C. Bonechi, S. Martini, A. Magnani, and C. Rossi, “Stacking interaction study of trans-resveratrol (trans-3,5,4'-trihydroxystilbene) in solution by Nuclear Magnetic Resonance and Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” *Magn. Reson. Chem.*, vol. 46, no. 7, pp. 625–629, Jul. 2008, doi: <https://doi.org/10.1002/mrc.2217>.
- [190] J. Halme, P. Vahermaa, K. Miettunen, and P. Lund, “Device physics of dye solar cells,” *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, pp. 210–234, Sep. 15, 2010, doi: 10.1002/adma.201000726.
- [191] J. Bisquert and V. S. Vikhrenko, “Interpretation of the Time Constants Measured by Kinetic Techniques in Nanostructured Semiconductor Electrodes and Dye-

- Sensitized Solar Cells,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 7, pp. 2313–2322, 2004, doi: 10.1021/jp035395y.
- [192] J. R. Jennings, A. Ghicov, L. M. Peter, P. Schmuki, and A. B. Walker, “Dye-sensitized solar cells based on oriented TiO₂ nanotube arrays: Transport, trapping, and transfer of electrons,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 40, pp. 13364–13372, 2008, doi: 10.1021/ja804852z.
- [193] M. K. Nazeeruddin *et al.*, “Acid–Base Equilibria of (2,2′-Bipyridyl-4,4′-dicarboxylic acid)ruthenium(II) Complexes and the Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania,” *Inorg. Chem.*, vol. 38, no. 26, pp. 6298–6305, Dec. 1999, doi: 10.1021/ic990916a.
- [194] A. C. Fisher, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, A. B. Walker, and K. G. U. Wijayantha, “Intensity Dependence of the Back Reaction and Transport of Electrons in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells,” *J. Phys. Chem. B*, 2002, doi: 10.1021/jp993220b.
- [195] J. Bisquert and I. An Mora-Ser, “Simulation of Steady-State Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells and the Interpretation of the Diffusion Length,” *J. Phys. Chem. Lett*, vol. 1, no. 1, pp. 450–456, Jan. 2010, doi: 10.1021/jz900297b.
- [196] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, and A. Compte, “Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes,” *Electrochem. commun.*, vol. 1, no. 9, pp. 429–435, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(99\)00084-3](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(99)00084-3).
- [197] J. Bisquert, “Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, no. 18, pp. 4185–4192, 2000, doi: 10.1039/B001708F.
- [198] S. Hao, J. Wu, Y. Huang, and J. Lin, “Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell,” *Sol. Energy*, vol. 80, no. 2, pp. 209–214, 2006, doi: 10.1016/j.solener.2005.05.009.
- [199] P. G. Bomben, K. D. Thériault, and C. P. Berlinguette, “Strategies for Optimizing the Performance of Cyclometalated Ruthenium Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2011, no. 11, pp. 1806–1814, Apr. 2011, doi: <https://doi.org/10.1002/ejic.201001345>.
- [200] X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu, and S. S. Mao, “Increasing solar absorption for

- photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals,” *Science* (80-.), vol. 331, no. 6018, pp. 746–750, 2011, doi: 10.1126/science.1200448.
- [201] H. Ozawa, M. Awa, T. Ono, and H. Arakawa, “Effects of Dye-Adsorption Solvent on the Performances of the Dye-Sensitized Solar Cells Based on Black Dye,” *Chem. – An Asian J.*, vol. 7, no. 1, pp. 156–162, Jan. 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/asia.201100484>.
- [202] A. K. Chandiran, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and F. Sauvage, “Investigation on the Interface Modification of TiO₂ Surfaces by Functional Co-Adsorbents for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells,” *ChemPhysChem*, vol. 18, no. 19, pp. 2724–2731, Oct. 2017, doi: 10.1002/cphc.201700486.
- [203] G. Calogero *et al.*, “Synthetic analogues of anthocyanins as sensitizers for dye-sensitized solar cells,” *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 12, no. 5, pp. 883–894, 2013, doi: 10.1039/c3pp25347c.
- [204] S. Tay-Agbozo, S. Street, and L. D. Kispert, “The carotenoid bixin: Optical studies of aggregation in polar/water solvents,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 362, pp. 31–39, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.05.008>.
- [205] L. Peter, “‘Sticky Electrons’ Transport and Interfacial Transfer of Electrons in the Dye-Sensitized Solar Cell,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 11, pp. 1839–1847, Nov. 2009, doi: 10.1021/ar900143m.
- [206] E. Hendry, M. Koeberg, B. O’Regan, and M. Bonn, “Local Field Effects on Electron Transport in Nanostructured TiO₂ Revealed by Terahertz Spectroscopy,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 755–759, Apr. 2006, doi: 10.1021/nl0600225.
- [207] G. M. Hasselmann and G. J. Meyer, “Diffusion-Limited Interfacial Electron Transfer with Large Apparent Driving Forces,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 36, pp. 7671–7675, Sep. 1999, doi: 10.1021/jp992086s.
- [208] J. N. Clifford *et al.*, “Molecular Control of Recombination Dynamics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films: Free Energy vs Distance Dependence,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 16, pp. 5225–5233, Apr. 2004, doi: 10.1021/ja039924n.

- [209] F. Cao, G. Oskam, G. J. Meyer, and P. C. Searson, "Electron Transport in Porous Nanocrystalline TiO₂ Photoelectrochemical Cells," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 42, pp. 17021–17027, Jan. 1996, doi: 10.1021/jp9616573.
- [210] L. Dloczik *et al.*, "Dynamic Response of Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: Characterization by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 49, pp. 10281–10289, Dec. 1997, doi: 10.1021/jp972466i.
- [211] J. Villanueva-Cab, H. Wang, G. Oskam, and L. M. Peter, "Electron Diffusion and Back Reaction in Dye-Sensitized Solar Cells: The Effect of Nonlinear Recombination Kinetics," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 4, pp. 748–751, Feb. 2010, doi: 10.1021/jz1000243.
- [212] P. R. F. Barnes and B. C. O'Regan, "Electron Recombination Kinetics and the Analysis of Collection Efficiency and Diffusion Length Measurements in Dye Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 44, pp. 19134–19140, Nov. 2010, doi: 10.1021/jp106329a.
- [213] A. Gagliardi *et al.*, "Multiscale Modeling of Dye Solar Cells and Comparison With Experimental Data," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 16, no. 6, pp. 1611–1618, 2010, doi: 10.1109/JSTQE.2010.2047097.
- [214] H. K. Dunn and L. M. Peter, "How Efficient Is Electron Collection in Dye-Sensitized Solar Cells? Comparison of Different Dynamic Methods for the Determination of the Electron Diffusion Length," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 11, pp. 4726–4731, Mar. 2009, doi: 10.1021/jp810884q.
- [215] J. Bisquert, "Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 2, pp. 325–333, Jan. 2002, doi: 10.1021/jp011941g.
- [216] R. Guliani, "Exact Analytical Analysis of Dye-Sensitized Solar Cell: Improved Method and Comparative Study," *Open Renew. Energy J.*, vol. 5, no. 1, pp. 49–60, 2012, doi: 10.2174/1876387101205010049.
- [217] Q. Wang *et al.*, "Characteristics of High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 50, pp. 25210–25221, Dec. 2006, doi: 10.1021/jp064256o.

APENDICE

A.1. MODELO DE DIFUSIÓN PURA

En el modelo de difusión pura el transporte electrónico en la película mesoporosa de TiO_2 es descrito mediante un coeficiente de difusión constante. Todos los electrones son considerados móviles con un coeficiente de difusión D_0 . La primera ley de Fick puede ser aplicada mediante las siguientes condiciones de frontera:

$$J(x) = -D_0 \frac{dn_c(x)}{dx} \quad (\text{A.1a})$$

$$J(d) = \left. \frac{dn_c(x)}{dx} \right|_{x=d} = 0 \quad (\text{A.1b})$$

$$n_c(0) = n_0 \quad (\text{A.1c})$$

$J(x)$ denota el flujo electrónico en la posición x con respecto al sustrato, n_c es la concentración electrónica en la banda de conducción y n_0 es la concentración de la banda de conducción en la oscuridad. La ecuación de continuidad viene dado por A.2 en el que va a incluirse un perfil de generación de carga $G(x)$ expresado en A.3 que sigue la ley de Lambert – Beer y que difiere para la iluminación desde el sustrato al electrodo (SE) y desde el electrolito al electrodo (EE).

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = \frac{\partial J}{\partial x} + G(x) \quad (\text{A.2})$$

$$G(x) = \begin{cases} I_0 e^{-\alpha x} & SE \\ I_0 e^{-\alpha(x-d)} & EE \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

De esta forma, las ecuaciones de continuidad para las iluminaciones SE y EE quedan expresadas como:

$$SE: \frac{\partial n_c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 n_c}{\partial x^2} + \alpha I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{A.4a})$$

$$EE: \frac{\partial n_c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 n_c}{\partial x^2} + \alpha I_0 e^{-\alpha(d-x)} \quad (A.4b)$$

Las soluciones de estas ecuaciones, en estado estacionario, quedan expresados como:

$$SE: n_c(x) = \frac{I_0}{\alpha D_0} (1 - \alpha x e^{-\alpha d} - e^{-\alpha x}) \quad (A.5a)$$

$$EE: n_c(x) = \frac{I_0}{\alpha D_0} (e^{-\alpha(d-x)} - \alpha x - e^{-\alpha d}) \quad (A.5b)$$

A.2.. MODELO DE TRAMPAS MÚLTIPLES Y APROXIMACIÓN CUASI ESTÁTICA

El modelo considera múltiples niveles de energías ubicados debajo de la banda de conducción. Por tanto, durante el transporte electrónico, el cual toma lugar en la banda de conducción por difusión, ocurrirán numerosos eventos de atrapamiento y liberación de electrones debido a estos niveles. La liberación de los electrones de estos niveles trampa se debe a procesos de activación térmica. Los resultados experimentales sugieren que estos niveles trampa están distribuidos de forma exponencial debajo de la banda de conducción. Se asume que los electrones no interactúan entre ellos y que cada nivel puede ser ocupado por un solo electrón. La concentración electrónica total viene dada por:

$$n = n_c + n_L \quad (A.6)$$

donde n_c es la concentración electrónica de la banda de conducción y n_L es la concentración de los electrones localizados en los estados trampa. Bajo condiciones típicas de operación se asume que la carga localizada n_L es mucho mayor que n_c , de modo que $n \approx n_L$. Las poblaciones de n_c y n_L en función de la Energía de Fermi (E_F) pueden ser aproximados por las siguientes funciones exponenciales.

$$n_c = N_C e^{\frac{E_F - E_c}{k\beta T}} \quad (A.7)$$

$$n \approx n_L = N_L e^{\frac{E_F - E_c}{k\beta T_0}} \quad (A.8)$$

De donde obtenemos que:

$$n_L = \frac{N_L}{N_C^{T_0/T}} n_c^{mT_0/T} \quad (A.9)$$

El modelo de trampas múltiples asume que hay un coeficiente de difusión simple para los electrones de la banda de conducción de la película D_0 , el cual es independiente de

la intensidad de iluminación. El continuo atrapamiento y liberación hacia y desde la banda de conducción agrega un factor adicional a la ecuación de continuidad para la difusión:

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = G + D_0 \frac{\partial^2 n_c}{\partial x^2} - \frac{\partial n_L}{\partial t} \quad (\text{A.10})$$

Donde $\partial n_L / \partial t$ es el cambio en la concentración de los electrones atrapados por unidad de tiempo, el cual es la suma de la cinética de atrapamiento y liberación descrito por Bisquert y col. [191]. Bajo condiciones estables de iluminación las tasas de atrapamiento y liberación son iguales y el número de electrones en la banda de conducción y los que se encuentran atrapados es constante en el tiempo, de manera que:

$$\frac{\partial n_L}{\partial t} = \frac{\partial n_c}{\partial t} = 0 \quad (\text{A.11})$$

La concentración de electrones en la banda de conducción en el modelo de trampas múltiples es igual al del modelo de difusión pura cuando se utiliza el mismo coeficiente de difusión D_0 . Cuando se utiliza iluminación perturbada con pequeñas modulaciones el número de electrones, tanto en la banda de conducción como los que se encuentran atrapados, cambian con el tiempo. Los términos de la ecuación A.11 ya no son cero y los electrones son atrapados y liberados durante la modulación. La cinética involucrada en equilibrar los electrones en la banda de conducción y en los estados trampa es un proceso rápido. Cuando este tiempo es mucho menor que el tiempo de transporte medido con pequeña modulación para la iluminación los efectos provenientes del proceso de equilibrio pueden ser ignorados en lo que se conoce como aproximación cuasi-estática. Cuando los portadores de carga en las trampas y en la banda de conducción están en equilibrio térmico durante la transición para la modulación, existe una relación entre la tasa de cambio de la concentración de portadores de cargas móviles y no móviles:

$$\frac{\partial n_L}{\partial t} = \frac{\partial n_L}{\partial n_c} \frac{\partial n_c}{\partial t} \quad (\text{A.12})$$

La ecuación A.12, llamada también condición cuasi-estática, muestra que el cambio de electrones atrapados por unida de volumen está directamente relacionado a la tasa de cambio de los electrones en la banda de conducción en cuasi-equilibrio, siendo el caso de la cinética rápida de captura y liberación. Para las situaciones de estado estacionario y cuasi-estático la relación entre las cargas en las trampas y en la banda de conducción

está dado por la ecuación A.9. Utilizando condición cuasi-estática en la ecuación A.10, obtenemos la siguiente expresión:

$$\frac{\partial n_L}{\partial n_c} \frac{\partial n_c}{\partial t} + \frac{\partial n_c}{\partial t} = G + D_0 \frac{\partial^2 n_c}{\partial x^2} \quad (\text{A.13})$$

Para $\partial n_L / \partial n_c \gg 1$, la ecuación puede ser reescrita como:

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = \frac{\partial n_c}{\partial n_L} G + D_0 \frac{\partial n_c}{\partial n_L} \frac{\partial^2 n_c}{\partial x^2} \quad (\text{A.13})$$

Nótese que el término de generación, al igual que el coeficiente de difusión D_0 , difiere ahora en un factor de $\partial n_c / \partial n_L$. Por tanto, el coeficiente de difusión aparente, medido por mediciones transitorias de pequeña modulación, viene dado por:

$$D_n = \frac{\partial n_c}{\partial n_L} D_0 \quad (\text{A.14})$$

A partir de la ecuación A.9, se obtiene que:

$$D_n = \frac{N_c}{(T/T_0)N_L^{T_0/T}} n_L^{\frac{T_0}{T}-1} D_0 \quad (\text{A.15a})$$

$$D_n = \frac{N_c^{T_0/T}}{(T/T_0)N_L} n_c^{1-\frac{T_0}{T}} D_0 \quad (\text{A.15b})$$

A.3. Códigos de entrada en GAMESS

Análisis de las excitaciones electrónicas de la estructura optimizada del C3G

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY TDDFT=EXCITE DFTTYP=B3LYP
$END
```

```
$CONTRL ICHARG=1 MULT=1 $END
```

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 $END
```

```
$TDDFT NSTATE=10 IROOT=0 NRAD=50 $END
```

```
$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=97000000 PARALL=.TRUE. $END
```

```
$SCF DIRSCF=.T. DIIS=.T. DAMP=.T. $END
```

\$PCM SOLVNT=WATER \$END

\$DATA

CYANIDINE3GLUCOSIDECATION

C1

O	8.0	-0.84427	-2.90349	-0.69717
O	8.0	-0.83382	-0.60711	-0.04848
O	8.0	-3.44080	-1.09953	0.95715
O	8.0	-3.37438	-4.34769	-0.87974
O	8.0	-2.98693	-0.11508	-1.71406
O	8.0	0.29296	-4.63564	1.31931
O	8.0	1.87880	1.80139	0.07040
O	8.0	3.88439	-2.52739	-0.02382
O	8.0	6.59184	1.52230	-0.06888
O	8.0	-0.72666	6.03048	-0.05648
O	8.0	-3.26611	5.37213	0.19728
C	6.0	-3.55790	-2.00341	-0.17501
C	6.0	-3.08261	-3.42455	0.21202
C	6.0	-2.70705	-1.48203	-1.33833
C	6.0	-1.57930	-3.44815	0.46934
C	6.0	-1.20507	-1.58657	-1.08485
C	6.0	-1.01336	-4.82854	0.70593
C	6.0	0.45575	-0.10925	-0.01596
C	6.0	0.59239	1.30281	0.06213

C	6.0	1.56775	-0.93601	-0.01081
C	6.0	2.87135	-0.39008	-0.00034
C	6.0	3.02309	1.01642	0.01543
C	6.0	-0.42104	2.31188	0.12370
C	6.0	4.06638	-1.16483	-0.01543
C	6.0	4.24734	1.65953	-0.00807
C	6.0	-0.05130	3.68595	0.01636
C	6.0	-1.79307	1.98883	0.29403
C	6.0	5.30742	-0.55018	-0.03272
C	6.0	5.39067	0.85888	-0.03787
C	6.0	-1.00228	4.68276	0.04901
C	6.0	-2.74055	2.99988	0.32459
C	6.0	-2.37297	4.34060	0.19448
H	1.0	-4.60211	-2.06246	-0.50645
H	1.0	-3.59777	-3.73460	1.12836
H	1.0	-2.89735	-2.16287	-2.17280
H	1.0	-1.36834	-2.81357	1.33140
H	1.0	-0.64081	-1.37061	-1.98964
H	1.0	-0.94821	-5.35479	-0.24670
H	1.0	-1.67597	-5.38488	1.37774
H	1.0	-4.15047	-1.26309	1.60350
H	1.0	-4.29274	-4.66595	-0.84029
H	1.0	-3.86170	-0.03798	-2.12898

```
H 1.0 0.79878 -5.46532 1.31917
H 1.0 1.42964 -2.00943 -0.01989
H 1.0 4.33095 2.73365 0.00704
H 1.0 0.98984 3.94871 -0.09735
H 1.0 -2.11222 0.96680 0.38345
H 1.0 6.21148 -1.14582 -0.05243
H 1.0 -3.78517 2.74169 0.44173
H 1.0 4.71232 -3.03701 -0.01973
H 1.0 7.37024 0.93804 -0.08223
H 1.0 0.22388 6.21513 -0.14426
H 1.0 -4.18916 5.07819 0.29157
```

\$END

Análisis de las excitaciones electrónicas de la estructura optimizada de la Bixina

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY TDDFT=EXCITE DFTTYP=M05-2X
$END
```

```
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
```

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 $END
```

```
$TDDFT NSTATE=10 IROOT=0 NRAD=50 $END
```

```
$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=86500000 PARALL=.TRUE. $END
```

```
$SCF DIRSCF=.T. DIIS=.T. DAMP=.T. $END
```

```
$SMD SOLA=0.07 SOLB=0.32 SOLC=0 SOLG=41.25 SOLH=0 SOLN=1.3416 $END
```

```
$DATA
```

```
BIXIN
```

C1

O	8.0	8.03163	4.03371	-0.30396
O	8.0	5.93164	3.13750	-0.56305
O	8.0	-11.96908	1.28511	-0.22525
O	8.0	-11.01324	-0.54671	-1.21715
C	6.0	3.24168	-3.19046	-0.30469
C	6.0	-2.29219	-0.39114	0.44047
C	6.0	2.33397	-2.23157	0.06546
C	6.0	4.66641	-3.05974	-0.01986
C	6.0	-1.36245	-1.32038	0.03363
C	6.0	-3.68504	-0.59525	0.10432
C	6.0	7.61402	-0.75851	0.31498
C	6.0	0.91834	-2.26014	-0.17185
C	6.0	0.04584	-1.31513	0.29667
C	6.0	2.83130	-4.45186	-1.04381
C	6.0	5.38216	-1.90603	0.05223
C	6.0	-1.93231	0.81520	1.28033
C	6.0	6.79692	-1.86022	0.32096
C	6.0	-7.16892	0.80534	0.33017
C	6.0	-4.71399	0.24657	0.42402
C	6.0	-6.07637	0.02821	0.03219
C	6.0	9.09469	-0.90768	0.58646
C	6.0	-7.10082	2.07427	1.14887

C	6.0	7.09757	0.56163	0.01355
C	6.0	-8.46145	0.38090	-0.16689
C	6.0	7.80635	1.71331	-0.01951
C	6.0	-9.64495	1.01492	0.02195
C	6.0	7.13746	2.97899	-0.31552
C	6.0	-10.87771	0.48578	-0.54383
C	6.0	7.47091	5.36137	-0.58382
H	1.0	2.69599	-1.39451	0.65737
H	1.0	5.20963	-3.99948	0.07874
H	1.0	-1.72958	-2.16067	-0.55237
H	1.0	-3.90728	-1.46039	-0.51698
H	1.0	0.51343	-3.08760	-0.74609
H	1.0	0.45977	-0.48930	0.86510
H	1.0	2.47397	-5.22407	-0.35549
H	1.0	3.67272	-4.86693	-1.59962
H	1.0	2.03483	-4.26152	-1.76403
H	1.0	4.86191	-0.97164	-0.12544
H	1.0	-2.46260	0.80562	2.23618
H	1.0	-2.20922	1.73855	0.76402
H	1.0	-0.86898	0.86968	1.49779
H	1.0	7.26431	-2.82072	0.52512
H	1.0	-4.49809	1.11964	1.02567
H	1.0	-6.26182	-0.86759	-0.55612

H	1.0	9.69589	-0.55665	-0.25663
H	1.0	9.36289	-1.94593	0.77963
H	1.0	9.39573	-0.31692	1.45819
H	1.0	-6.08978	2.31411	1.47044
H	1.0	-7.47306	2.92791	0.57459
H	1.0	-7.72295	1.99584	2.04389
H	1.0	6.03749	0.65567	-0.19031
H	1.0	-8.48423	-0.53270	-0.75394
H	1.0	8.86937	1.76274	0.16991
H	1.0	-9.73478	1.93093	0.58690
H	1.0	7.02796	5.38019	-1.57662
H	1.0	6.71618	5.61481	0.15610
H	1.0	8.31931	6.03771	-0.52275
H	1.0	-12.77828	0.90093	-0.61651

\$END