

## DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN TEÓRICA DE MATERIALES FOTOACTIVOS EFICIENTES BASADOS EN DERIVADOS DE ANTRA[2,3-c]PIRROL Y ANTRA[2,3-c]TIOFENO PARA CELDAS SOLARES ORGÁNICAS

Walter Cuadro Bautista<sup>a</sup>, Adolfo Ensuncho Muñoz<sup>a</sup>, Juana R. Robles<sup>a</sup>

### RESUMEN

En este estudio, hemos diseñado una serie de electrodonadores del tipo D- $\pi$ -A que contienen dos diferentes fragmentos  $\pi$  enlazadores para obtener los derivados del antrapirrol (*D-APR-A*) y el antratofeno (*D-ATF-A*), que podrían ser utilizados en celdas solares orgánicas (OSCs) de heterounión de volumen (BHJ). Estos derivados fueron diseñados y caracterizados usando cálculos DFT and TDDFT. El fragmento aceptor de anclaje fue el 2-metilenmalononitrilo para todos los electrodonadores mientras que el fragmento cromóforo permutaba entre tiofeno, trifenilamina, difenilamina. La estimación de la energía de los orbitales HOMO-LUMO fue discutida. Las propiedades que afectan el fotovoltaje de circuito abierto (VOC) y la densidad de fotocorriente de corto circuito (JSC) de los derivados D- $\pi$ -A fueron investigadas, tales como estructura geométrica, energía de la fuerza motriz del excitón, energía del gap y espectros de absorción. Los cálculos teóricos de TDDFT utilizando el Método de Atenuación de Coulomb CAM-B3LYP fue capaz de predecir las propiedades del estado excitado. Los electrodonadores D- $\pi$ -A muestran una eficiencia estimada de conversión fotoeléctrica (PCE) superior al 10%. Los derivados del antrapirrol mezclados con el éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C61-butírico (PC61BM) son los complejos con mejores propiedades fotoeléctricas, siendo el derivado *D<sub>a</sub>-APR-A* el de mejor proyección con una PCE del 13,39%, por tanto, estos complejos son propuestos como material fotoactivo en la construcción de celdas solares orgánicas de heterounión de volumen.

**Palabras clave:** celda solar orgánica, derivados D-APR-A, derivados D-ATF-A, métodos DFT, eficiencia de conversión fotoeléctrica.

---

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Básicas, Grupo de Química Computacional (GQC), Universidad de Córdoba, Cra. 6ª N° 76-108, Montería, Colombia, wjcuadro@gmail.com

## THEORETICAL CHARACTERIZATION AND DESIGN OF EFFICIENT PHOTOACTIVE MATERIALS BASED ON ANTHRA[2,3-c]PYRROLE AND ANTHRA[2,3-c]THIOPHENE DERIVATIVES AIMED TOWARDS ORGANIC SOLAR CELLS

### ABSTRACT

In this research we have designed electron donors D- $\pi$ -A type containing two different  $\pi$  fragments to obtain anthrapyrrole (D-APR-A) and anthrathiophene (D-ATF-A) derivatives, proposed for the use in organic bulk hetero-junction (BHJ) solar cells (OSCs). These derivatives were characterized by DFT and TD-DFT calculations. For all the electron donors the anchorage fragment was 2-methylenemalononitrile, while the chromophore fragment was spanned between diphenylamine, triphenylamine, thiophene. Estimation of the energy from HOMO and LUMO orbitals was discussed. Properties affecting open-circuit photovoltage (VOC) and short-circuit photocurrent (JSC) from D- $\pi$ -A type derivatives were investigated, such as geometric structure, exciton driving force energy, energy gap and absorption spectra. Theoretical calculations from TD-DFT within Coulomb Attenuation Method CAM-B3LYP were able to predict excited state properties. The electron donors D- $\pi$ -A type exhibit an estimated photoelectric conversion efficiency (PCE) above 10%. The anthrapyrrole derivatives along with the [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PC61BM) are the complexes with higher photoelectric properties, being the Da-APR-A derivative the best projection with a PCE of 13,39%, therefore, these complexes are proposed as photoactive materials in the construction of organic bulk hetero-junction solar cells.

**Key words:** organic solar cell, D-APR-A derivatives, D-ATF-A derivatives, DFT methods, photoelectric conversion efficiency.

### INTRODUCCIÓN

El constante crecimiento de la demanda de energía a nivel mundial, combinado con el agotamiento de los recursos derivados del petróleo y los riesgos de calentamiento global, se ilustra la necesidad urgente de fuentes alternativas de energía renovable. Siendo las celdas solares orgánicas (OSCs) una potencial alternativa "verde" para la generación de energía eléctrica, ya que estas son comercialmente atractivas por su bajo costo de fabricación, semitransparentes, bajo peso, flexibilidad física, fácil integración, y su buen desempeño en presencia de luz solar difusa, además este tipo de celdas son sostenibles y amigables con el ambiente<sup>1-3</sup>.

Recientemente, las celdas solares orgánicas (OSC) han surgido como una nueva tecnología emergente para competir con las celdas solares tradicionales basadas en Silicio<sup>2-4</sup>. Para llevar esta tecnología a una gran escala y hacerla comercialmente viable es necesario alcanzar una eficiencia de conversión fotoeléctrica (PCE) superior al 10% y garantizar un tiempo de vida útil de 10 años<sup>5-7</sup>.

La capa fotoactiva de las OSCs, generalmente, está constituida por dos componentes, uno electrodonador (D) y otro electroceptor (A), ensamblados en una estructura bi-capa o en forma de mezcla, conocida como heterounión de volumen (BHJ)<sup>1,8</sup>. Las OSCs del tipo BHJ han mostrado una mayor eficiencia respecto a los dispositivos convencionales en forma de bi-capa<sup>2</sup>.

El éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C61-butírico (PC61BM) es uno de los componentes electroceptores con mejores propiedades semiconductoras, por su capacidad de capturar electrones, amigable con el ambiente e incrementa la estabilidad de la capa fotoactiva, por tanto, mejora las propiedades fotovoltaicas de las OSCs del tipo BHJ<sup>2,8-10</sup>.

La molécula electrodonadora está conformada por un fragmento cromóforo, un fragmento enlazador  $\pi$ -conjugado y un fragmento aceptor de anclaje, denotado como sistema electrodonador [D- $\pi$ -A] y esta configuración permite una mayor captura de luz del espectro solar<sup>3,5,6,9,11,12</sup>. Una gran variedad de cromóforos se han estudiado como trifenilmetanos, azulenos, indolinas, perilenos, cumarinas, cianinas, hemicianinas, carotenoides, fenotiazinas, fenoxazinas, etc.<sup>3,4,11,12</sup>. Respecto a los enlazadores o puentes  $\pi$ -conjugados, generalmente se utilizan grupos heterocíclicos, por su mayor estabilidad ambiental y como fragmentos aceptores de anclaje se tienen funciones de ácido carboxílico, ácido malónico o ácido cianoacrílico<sup>3,6,11,12</sup>. En el desarrollo de las OSCs los grupos cromóforos trifenilamina, difenilamina y derivados de tiofeno exhiben excelentes propiedades ópticas y fotovoltaicas, como también los derivados del ácido malónico en el fragmento aceptor<sup>8,6,11,12</sup>.

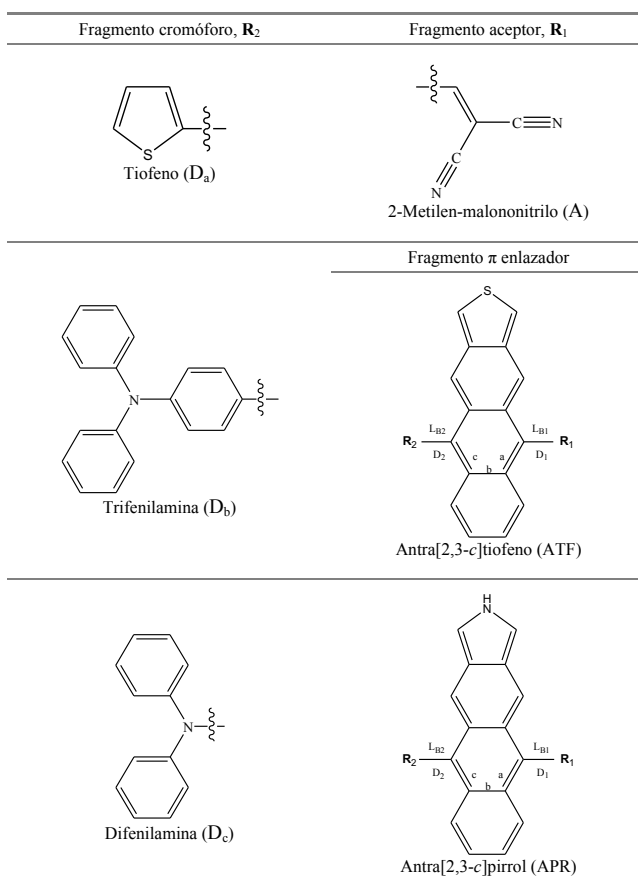
Paralelamente a los estudios experimentales sobre estos materiales orgánicos fotoactivos, las investigaciones teóricas han comenzado a constituir una importante fuente de información que complementa los datos experimentales, contribuyendo así en el diseño racional y en la predicción de propiedades ópticas, electrónicas y fotovoltaicas en los sistemas captadores de luz a nivel molecular y a su vez reduce el grado de empirismo en estas investigaciones<sup>1,9</sup>.

La química computacional ha permitido publicar numerosos estudios, utilizando diferentes metodologías como la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT) para diseñar, evaluar y predecir propiedades fotovoltaicas de los materiales fotoactivos utilizados en OSCs<sup>1,3,5,6,9,11-14</sup>. Por tal razón, muchos investigadores sugieren que los métodos de química cuántica podrían ilustrar moléculas electrodonadoras eficientes y así estudiar las propiedades que afectan el rendimiento del dispositivo fotovoltaico, minimizando costos y ahorrando esfuerzos de síntesis<sup>6</sup>.

En 2006, Scharber *et al.*<sup>8</sup> proponen un modelo empírico que describe cómo estimar la PCE de las celdas solares orgánicas de BHJ, y para ello requiere la energía de los orbitales frontera HOMO-LUMO de los componentes electrodonador y electroceptor del material fotoactivo. El modelo Scharber predice claramente algunas propiedades fotovoltaicas, tales como energía del gap ( $\Delta E_{H-L}$ ), densidad de fotocorriente de corto circuito ( $J_{SC}$ ), fotovoltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ) y la PCE cuando se utiliza en conjunto con la metodología DFT<sup>2,10,13,14</sup>. Sin embargo, Bérubé *et al.*<sup>7</sup> observaron una sobrestimación en las propiedades electrónicas

y fotovoltaicas de algunos componentes fotoactivos, que fueron estudiadas con la DFT y se analizaron con los datos experimentales, por tanto, en esta investigación se tiene en cuenta la estimación ajustada de la energía de los orbitales HOMO-LUMO.

En el presente estudio, hemos investigado teóricamente el éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C61-butírico (PC<sub>61</sub>BM) como componente electroaceptor y cuatro componentes electrodonadores del tipo D- $\pi$ -A utilizando la DFT y la TD-DFT, señalando los siguientes derivados D<sub>a</sub>-APR-A, D<sub>b</sub>-APR-A, D<sub>c</sub>-APR-A y D<sub>c</sub>-ATF-A que pueden ser considerados moléculas D- $\pi$ -A, donde los grupos tiofeno (D<sub>a</sub>), trifenilamina (D<sub>b</sub>) y difenilamina (D<sub>c</sub>) son utilizados como fragmento cromóforo (R<sub>2</sub>); el antra[2,3-*c*]pirrol (APR) y el antra[2,3-*c*]tiofeno (ATF) son utilizados como fragmento  $\pi$  enlazador; y el 2-metilen-malononitrilo (A) es utilizado como fragmento aceptor de anclaje (R<sub>1</sub>) (figura 1).



**Figura 1.** Fragmentos para la construcción de los derivados D- $\pi$ -A de los componentes electrodonadores D-APR-A y D-ATF-A.

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El modelo Scharber<sup>2,8</sup> es un modelo empírico para predecir PCE de las celdas solares orgánicas (OSCs) con una arquitectura de heterounión de volumen (BHJ), donde se estiman teóricamente las propiedades fotovoltaicas de estos dispositivos a partir de la energía de los orbitales frontera HOMO-LUMO.

La eficiencia de conversión fotoeléctrica (PCE) de una celda fotovoltaica bajo irradiación solar (por ejemplo AM 1.5G) puede ser determinada por la densidad de fotocorriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) y el fotovoltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ). La PCE puede ser expresada por la siguiente ecuación<sup>5</sup>:

$$PCE = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{inc}} \quad (1)$$

donde, FF es el factor de forma o de relleno eléctrico, el cual es proporcional a la potencia máxima de la celda solar y  $P_{inc}$  es la potencia de luz incidente. La relación entre  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF y las estructuras electrónicas de los componentes fotoactivos es todavía desconocida.

Generalmente, la densidad de fotocorriente de corto circuito  $J_{sc}$  puede ser determinada como<sup>15</sup>:

$$J_{sc} = q \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} EQE \times \phi_{ph}^{AM1.5G}(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

donde, q es la carga elemental, EQE es la eficiencia cuántica externa y  $\phi_{ph}^{AM1.5G}$  es el flujo de fotones asociado al espectro de irradiancia solar AM 1.5G.

El fotovoltaje de circuito abierto VOC puede ser determinado por:

$$eV_{oc} = LUMO_{aceptor} - HOMO_{donador} - 0.3 \text{ eV} \quad (3)$$

donde, e es la carga elemental,  $LUMO_{aceptor}$  y  $HOMO_{donador}$  es la energía del orbital frontera del  $PC_{61}BM$  y los electrodonadores tipo D- $\pi$ -A respectivamente y el valor de 0.3 eV es un factor empírico asociado a las interfaces de los componentes que constituyen el material fotoactivo<sup>2,7,8</sup>.

## DETALLES COMPUTACIONALES

Todos los cálculos en este estudio fueron desarrollados con el paquete de Software Gaussian 03<sup>16</sup>. La teoría del funcional de la densidad (DFT) con el funcional de intercambio de tres parámetros de Becke<sup>17</sup>, y el funcional de correlación Lee-Yang-Parr (B3LYP)<sup>18</sup>, y el conjunto base 6-31G(d) fue empleado para investigar la optimización geométrica del estado fundamental (S0) en fase gas de la molécula electroaceptora y las moléculas electrodonadoras

del tipo D- $\pi$ -A. Para la estimación de la energía de los orbitales frontera HOMO-LUMO de los componentes fotoactivos se tuvieron en cuenta las ecuaciones ajustadas propuestas por Bérubé *et al.*<sup>7</sup>. Las cuales pueden ser expresadas como:

$$\text{HOMO}_{\text{EST}} = 0.68 \times \text{HOMO}_{\text{DFT/B3LYP}} - 1.92 \text{ eV} \quad (4)$$

$$\text{LUMO}_{\text{EST}} = 0.68 \times \text{LUMO}_{\text{DFT/B3LYP}} - 1.59 \text{ eV} \quad (5)$$

En trabajos recientes, se ha observado que los estados de transferencia de carga en sistemas D- $\pi$ -A se describen mejor cuando se utiliza un alto porcentaje de intercambio HF en el funcional<sup>3,5,11</sup>. Por lo tanto, para la evaluación de las propiedades del estado excitado se implementaron cálculos a punto simple, utilizando un funcional con interacciones de largo alcance TD-CAM-B3LYP<sup>19</sup>.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Propiedades geométricas

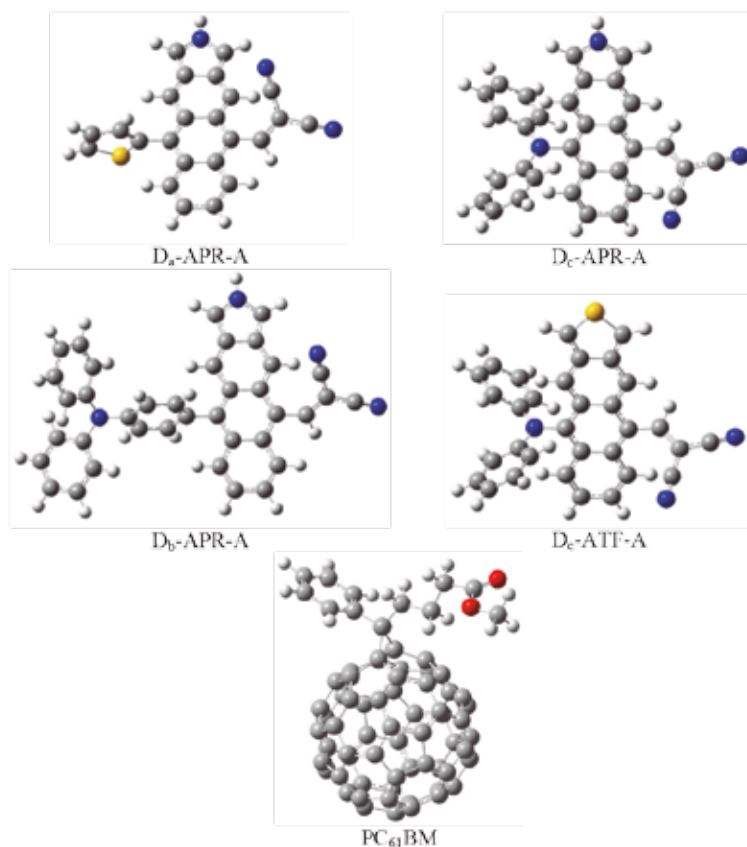
Para comprender la transferencia de carga intramolecular y las propiedades de empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$  intermolecular en moléculas orgánicas  $\pi$ -conjugadas es necesario identificar los factores estructurales que son influenciados por la arquitectura molecular. En particular, las propiedades de transferencia de carga intramolecular pueden ser analizadas en función de las longitudes de enlace ( $L_{B1}$  y  $L_{B2}$ ), la alteración de longitud de enlace (BLA) y los ángulos diedros ( $D_1$  y  $D_2$ ) (figura 1) calculados entre el fragmento  $R_1/R_2$  y el fragmento  $\pi$ -enlazador de las moléculas D- $\pi$ -A se encuentran listados en la tabla 1.

Las estructuras optimizadas de los electrodonadores D-APR-A, D-ATF-A y el electroaceptor PC<sub>61</sub>BM se muestran en la figura 2, obtenidos con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d) en el vacío.

**Tabla 1.** Longitudes de enlace ( $L_{B1}$ ,  $L_{B2}$ , a, b, c en Å), alteración de longitud de enlace (BLA) y ángulos diedros ( $D_1$ ,  $D_2$  en °) para los derivados D- $\pi$ -A utilizando el método DFT/B3LYP/6-31G(d).

	D <sub>a</sub> -APR-A	D <sub>b</sub> -APR-A	D <sub>c</sub> -APR-A	D <sub>c</sub> -ATF-A
$L_{B1}$	1,455	1,451	1,455	1,456
$L_{B2}$	1,485	1,494	1,431	1,429
a	1,416	1,418	1,414	1,412
b	1,451	1,451	1,453	1,456
c	1,404	1,406	1,403	1,401
BLA	0,041	0,039	0,044	0,049
$D_1$	135,5	136,7	51,2	51,5
$D_2$	88,2	106,7	71,5	70,6

El fragmento difenilamina ( $D_c$ ) de las moléculas D-APR-A y D-ATF-A, muestran menos impedimento estérico con los fragmentos  $\pi$ -enlazadores y se observan longitudes de enlaces más cortos  $L_{B2}$  (1,431 – 1,429 Å) (tabla 1). El fragmento aceptor 2-metilen-malononitrilo (A) es el mismo para todos los derivados D- $\pi$ -A y se observa una tendencia similar en la longitud de enlace  $L_{B1}$  (1,451 – 1,456 Å) (tabla 1) entre el fragmento  $\pi$ -enlazador y el fragmento aceptor de anclaje.



**Figura 2.** Estructuras optimizadas de los derivados D-APR-A, D-ATF-A y PC61BM.

Para estimar el grado de conjugación del fragmento  $\pi$ -enlazador empleamos el parámetro de alteración de longitud de enlace (BLA)<sup>6,10</sup>, utilizando las longitudes de enlace del anillo aromático descritas en la figura 1

El BLA puede ser expresado como:

$$BLA = b \cdot \frac{a+c}{2} \quad (6)$$

Los resultados muestran que las moléculas Da-APR-A y Db-ATF-A poseen los más bajos BLA (0,041 – 0,039) (tabla 1), lo cual significa que los electrones  $\pi$  tienen buena deslocalización y redistribución, mejorando la transferencia y transporte de carga intramolecular y además garantiza un desplazamiento distintivo hacia el rojo como respuesta espectral<sup>6</sup>.

En la tabla 1, se observan los ángulos diedros ( $D_1$  y  $D_2$ ) (figura 1) de los derivados D- $\pi$ -A. Debido a los efectos estéricos entre los diferentes fragmentos que constituyen la molécula electrodonadora, estos sistemas moleculares exhiben una conformación no planar (figura 2), lo cual puede influir, en cierta medida, en la transferencia de carga intramolecular y el empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$  en el estado sólido<sup>5,6</sup>. Y estos resultados muestran que los fragmentos tiofeno ( $D_a$ ) y difenilamina ( $D_c$ ) inducen un menor impedimento estérico en la molécula electrodonadora.

### Propiedades electrónicas

En las OSCs, la energía de los orbitales frontera HOMO-LUMO de los componentes fotoactivos tiene una estrecha relación con las propiedades fotovoltaicas<sup>7</sup>.

Por lo tanto, empleamos las ecuaciones (4) y (5) propuestas por Bérubé *et al.*<sup>7</sup>, para la estimación de la energía de los orbitales moleculares  $\text{HOMO}_{\text{EST}} - \text{LUMO}_{\text{EST}}$  respectivamente, ya que su determinación es un paso crucial en el diseño de nuevos materiales fotovoltaicos y los resultados se encuentran registrados en la tabla 2.

**Tabla 2.** Energía de los orbitales frontera de los componentes que constituyen el material fotoactivo calculados con el nivel de teoría DFT/B3LYP/6-31G(d) ( $\text{HOMO}_{\text{DFT}} - \text{LUMO}_{\text{DFT}}$ ) y su respectiva estimación ( $\text{HOMO}_{\text{EST}} - \text{LUMO}_{\text{EST}}$ ), y la energía de la fuerza motriz del excitón ( $\Delta E$ ). (Energía / eV)

Molécula	$\text{HOMO}_{\text{DFT}}$	$\text{LUMO}_{\text{DFT}}$	$\text{HOMO}_{\text{EST}}$	$\text{LUMO}_{\text{EST}}$	$\Delta E$
D <sub>a</sub> -APR-A	-4,36	-2,64	-4,89	-3,39	0,32
D <sub>b</sub> -APR-A	-4,39	-2,63	-4,90	-3,38	0,33
D <sub>c</sub> -APR-A	-4,39	-2,48	-4,90	-3,28	0,43
D <sub>c</sub> -ATF-A	-4,65	-2,67	-5,08	-3,40	0,31
PC <sub>61</sub> BM	-5,67	-3,12	-5,78	-3,71	N.A <sup>a</sup>

<sup>a</sup>No aplica para componentes electroreceptores.

En la tabla 2, se observa que la energía del orbital HOMOEST de los derivados D-APR-A posee un valor promedio de -4,90 eV y en el derivado D-ATF-A posee un valor de -5,08 eV, exhibiendo una mayor conjugación  $\pi$  en los primeros derivados debido a la mayor contribución electrónica del átomo de N del anillo pirrólico en el fragmento  $\pi$ -enlazador y esto se manifiesta con valores más bajos en la energía del gap ( $\Delta E_{\text{H-L}}$ ) y, consecuentemente, mejorando las propiedades fotovoltaicas<sup>5</sup>. En lo que respecta a la energía del orbital LUMOEST los valores son muy similares en todos los derivados D- $\pi$ -A, en promedio -3,36 eV. Wu *et al.*<sup>4</sup> reportaron la energía de los orbitales HOMO-LUMO del electroreceptor



PC<sub>61</sub>BM (-6,10 eV / -3,70, respectivamente) obtenidos de forma experimental, los cuales tienen mucha correlación con los datos teóricos registrados en la tabla 2 (-5,78 eV / -3,71 eV, respectivamente).

### Energía de la fuerza motriz del excitón

Un parámetro muy importante que ayuda a predecir el grado de transferencia de carga eficiente entre los componentes del material fotoactivo de las OSCs, es la estimación de la energía de la fuerza motriz del excitón ( $\Delta E$ ), la cual se puede calcular como una diferencia de energía de orbitales LUMOs de la molécula electrodonadora y el electroceptor (PC<sub>61</sub>BM)<sup>14</sup>. La  $\Delta E$  puede ser expresada como<sup>6</sup>:

$$BLA = b - \frac{a + c}{2} \quad (6)$$

Los resultados muestran que la energía ( $\Delta E$ ) de todos los derivados D- $\pi$ -A poseen un valor superior a 0,3 eV (tabla 2), por lo cual se puede garantizar una división eficiente de los excitones y se asegura una eficiente transferencia de electrones entre el componente electrodonador y el electroceptor y, además, se minimizan las pérdidas de energía por recombinación de los portadores de carga<sup>5,13</sup>. También se observa que la energía ( $\Delta E$ ) de los derivados D-APR-A poseen valores levemente más altos, mejorando así este parámetro, y esto se debe a la alta densidad electrónica que le aporta el átomo de N del anillo pirrólico a la molécula como un todo.

**Tabla 3.** Longitud de onda de absorción máxima ( $\lambda_{max}$ ), energía de excitación ( $E_{S1}$ ), oscilador de fuerza ( $f$ ) y la contribución de la principal transición de los derivados D- $\pi$ -A obtenidos con TD-CAM-B3LYP/6-31G(d). (H = HOMO, L = LUMO)

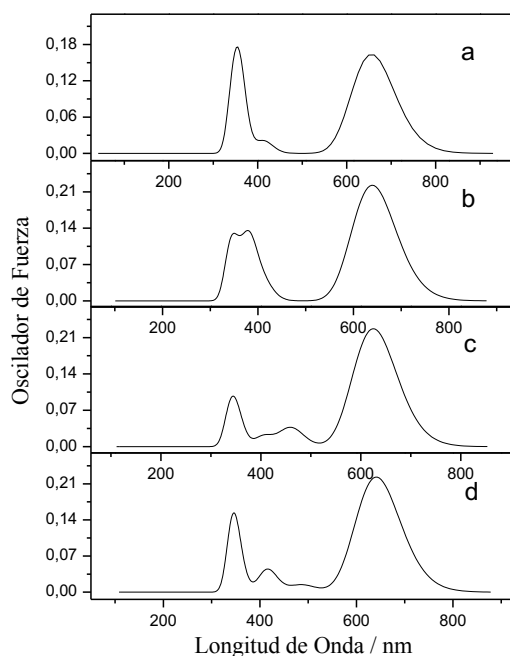
Molécula	HOMO <sub>DFT</sub>	LUMO <sub>DFT</sub>	HOMO <sub>EST</sub>	LUMO <sub>EST</sub>	$\Delta E$
D <sub>a</sub> -APR-A	-4,36	-2,64	-4,89	-3,39	0,32
D <sub>b</sub> -APR-A	-4,39	-2,63	-4,90	-3,38	0,33
D <sub>c</sub> -APR-A	-4,39	-2,48	-4,90	-3,28	0,43
D <sub>c</sub> -ATF-A	-4,65	-2,67	-5,08	-3,40	0,31
PC <sub>61</sub> BM	-5,67	-3,12	-5,78	-3,71	N.A. <sup>a</sup>

<sup>a</sup> No aplica para componentes electroceptores.

### Propiedades ópticas

Para los materiales fotoactivos de las OSCs, las moléculas electrodonadoras juegan un papel importante en la absorción de luz solar, porque el electroceptor PC<sub>61</sub>BM tiene una absorción débil en la región visible y el infrarrojo cercano. Para investigar la absorción de los electrodonadores se utilizó la TDDFT con el funcional CAM-B3LYP, donde se evalúan algunas propiedades, tales como energías de excitación, osciladores de fuerza para excitaciones electrónicas, composición de las transiciones verticales y espectros de absorción UV/VIS simulados<sup>5,11</sup>. Los correspondientes parámetros espectroscópicos de los derivados D- $\pi$ -A fueron resumidos en la tabla 3 y las curvas de absorción simuladas son presentadas en la figura 3.

Los espectros muestran un perfil similar para todos los derivados, los cuales presentan una banda principal intensa entre los 540 nm y 800 nm. Esta banda corresponde a la transición dominante de electrones del orbital HOMO al LUMO, es decir, del orbital molecular  $\pi$  (fragmentos cromóforos –  $\pi$ -enlazador) al orbital  $\pi^*$  (fragmento aceptor) y este proceso puede ser adscrito a la transferencia de carga intramolecular. Los picos de absorción máximo calculados ( $\lambda_{\text{max}}$ ) también son atribuidos a la transición HOMO – LUMO, los cuales están alrededor de los 640 nm (tabla 3). En general, la posición y el ancho de la banda principal en el espectro son dos parámetros que pueden estar relacionados con la eficiencia del material electrodonador, ya que amplitudes mayores en regiones de baja energía (VIS – IR cercano) favorecen los procesos de captación de luz solar<sup>6,11</sup>. En la tabla 3 observamos que las energías de excitación ( $E_{S1}$ ) son significativamente bajas en todos los derivados D- $\pi$ -A, lo cual indica que podrían capturar más luz a longitudes de onda más altas y a su vez incrementar la PCE de la celda solar<sup>11</sup>.



**Figura 3.** Espectros de absorción simulados de los derivados D- $\pi$ -A. (a) D<sub>a</sub>-APR-A, (b) D<sub>b</sub>-APR-A, (c) D<sub>c</sub>-APR-A y (d) D<sub>c</sub>-ATF-A.

### Propiedades fotovoltaicas

Las OSCs, basadas en una estructura de BHJ, generalmente representan una mezcla de un electrodonador  $\pi$  conjugado con un electroceptor derivado del fullereno<sup>2,4-6,9</sup>. Por tanto, examinamos el comportamiento fotovoltaico de los derivados D- $\pi$ -A mezclados con el PC<sub>61</sub>BM, el cual es un electroceptor ampliamente utilizado en dispositivos relacionados con celdas solares. Los principales parámetros fotovoltaicos se relacionan en la tabla 4.

**Tabla 4.** Parámetros fotovoltaicos estimados de los derivados D- $\pi$ -A medidos bajo una irradiancia de 100 mW/cm<sup>2</sup>, simulando un espectro solar AM 1.5G.

Molécula	$\Delta E_{\text{H-L}} / \text{eV}$	$J_{\text{sc}} / \text{mAcm}^{-2}$	$V_{\text{oc}} / \text{V}$	FF	PCE/%
D <sub>a</sub> -APR-A	1,50	23,45	0,878	0,65	13,39
D <sub>b</sub> -APR-A	1,52	22,94	0,893	0,65	13,31
D <sub>c</sub> -APR-A	1,62	19,99	0,894	0,65	11,62
D <sub>c</sub> -ATF-A	1,68	18,58	1,075	0,65	12,98

Las propiedades fotovoltaicas estimadas de los derivados D-APR-A y D-ATF-A, registradas en la tabla 4, fueron determinadas teóricamente y hasta el momento no se han reportado valores experimentales. El valor de la energía del gap ( $\Delta E_{\text{H-L}}$ ) puede ser determinada como la diferencia entre la energía del orbital LUMO y el orbital HOMO del componente electrodonador D- $\pi$ -A<sup>9</sup>. Basados en la ecuación (2), en la energía  $\Delta E_{\text{H-L}}$  y el espectro de irradiancia solar AM 1.5G (ASTM G173)<sup>20</sup>, se estimó la densidad de fotocorriente de corto circuito ( $J_{\text{sc}}$ ) para todos los derivados D- $\pi$ -A, asumiendo una eficiencia cuántica externa (EQE) del 80%<sup>2</sup>. Los resultados muestran que los derivados D-APR-A poseen los valores más bajos en la energía  $\Delta E_{\text{H-L}}$  y, debido a esto, se incrementa sustancialmente la  $J_{\text{sc}}$  y la eficiencia de conversión fotoeléctrica (PCE) (tabla 4). Para calcular el fotovoltaje de circuito abierto (VOC) de los derivados D- $\pi$ -A se utilizó la ecuación (3), y se puede observar que el derivado del antratiofeno (D-ATF-A) posee el valor más alto de  $V_{\text{oc}}$ , lo cual indica una mejora en los procesos de transferencia de electrones desde la molécula electrodonadora excitada a la banda de conducción del electroaceptor (PC<sub>61</sub>BM)<sup>9</sup>, pero esto no es suficiente para reflejar una alta PCE (tabla 4). En la estimación de la eficiencia de fotoconversión de los materiales fotoactivos se utilizó la ecuación (1), donde se asume un factor de forma (FF) del 65%<sup>2</sup>, y se puede observar en la tabla 4 que los derivados del antrapirrol (D-APR-A) poseen los valores más altos de fotoconversión (PCE). Sin desconocer que los aspectos morfológicos de la capa fotoactiva juegan un papel determinante en la eficiencia real de las OSCs de BHJ<sup>2</sup>.

## CONCLUSIONES

Hemos diseñado una serie de electrodonadores D- $\pi$ -A que contienen diferentes fragmentos cromóforos que fueron combinados con dos fragmentos  $\pi$  enlazadores para obtener los derivados del antrapirrol (D-APR-A) y el antratiofeno (D-ATF-A). Las propiedades geométricas, electrónicas, ópticas y fotovoltaicas de los sistemas diseñados fueron investigadas mediante cálculos DFT con los niveles de teoría B3LYP/6-31G(d) y TD-CAM-B3LYP/6-31G(d). Los derivados D- $\pi$ -A exhibieron una conformación no planar, siendo los fragmentos tiofeno (D<sub>a</sub>) y difenilamina (D<sub>c</sub>) los que muestran menos efectos estéricos, reflejando así una alta conjugación y redistribución de los electrones  $\pi$ , mejorando la transferencia y transporte de carga intramolecular. La energía de la fuerza motriz del excitón ( $\Delta E$ ) de todos

los derivados D- $\pi$ -A poseen un valor superior a 0,3 eV, lo cual puede garantizar una división eficiente de los excitones. Los espectros de absorción UV/VIS simulados muestran un perfil similar para todos los electrodonadores, los cuales presentan una banda principal intensa entre los 540 nm y 800 nm. En general, los derivados del antrapirrol (D-APR-A) poseen las mejores propiedades fotovoltaicas comparado con el derivado del antratiofeno (D-ATF-A), donde se observaron valores bajos en la energía del gap ( $\Delta E_{H-L}$ ) (1,50 – 1,62 eV) y valores altos en la densidad de fotocorriente de corto circuito ( $J_{SC}$ ) (19,99 – 23,45 mAcm<sup>-2</sup>), lo cual es consecuente con una elevada eficiencia de conversión fotoeléctrica (PCE) asumiendo un factor de forma (FF) del 65%, siendo el derivado D<sub>a</sub>-APR-A el de mejor proyección con una PCE del 13,39%. Por tanto, estos derivados pueden ser potencialmente utilizados en celdas solares orgánicas (OSCs) de heterounión de volumen (BHJ) y además se evidencia la importancia del estudio teórico de los orbitales moleculares HOMO-LUMO en la predicción de propiedades fotovoltaicas en el diseño racional de materiales fotoactivos.

### AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la Universidad de Córdoba por el apoyo económico brindado para la realización de esta investigación.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Agnihotri N. Computational studies of charge transfer in organic solar photovoltaic cells: A review. *J Photoch Photobio C*. 2014; 18: 18.
2. Scharber M, Sariciftci N. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Prog Polym Sci*. 2013; 38: 1929.
3. Fu J-J, Duan Y-A, Zhang J-Z, Guo M-S, Liao Y. Theoretical investigation of novel phenothiazine-based D- $\pi$ -A conjugated organic dyes as dye-sensitizer in dye-sensitized solar cells. *Comp Theor Chem*. 2014; 1045: 145-153.
4. Wu Z, Fan B, Xue F, Adachi C, Ouyang J. Organic molecules based on dithienyl-2,1,3-benzothiadiazole as new donor materials for solution-processed organic photovoltaic cells. *Sol Energ Mat Sol C*. 2010; 94: 2230.
5. Tai C-K, Hsieh C-A, Hsiao K-L, Wang B-C, Wei Y. Novel dipolar 5,5,10,10-tetraphenyl-5,10-dihydroindeno[2,1-a]-indene derivatives for SM-OPV: A combined theoretical and experimental study. *Org Electron*. 2015; 16: 54.
6. Wang D, Zhang X, Ding W, Zhao X, Geng Z. Density functional theory design and characterization of D-A-A type electron donors with narrow band gap for smallmolecule organic solar cells. *Comp Theor Chem*. 2014; 1029: 68.
7. Bérubé N, Gosselin V, Gaudreau J, Côté M. Designing polymers for photovoltaic applications using ab Initio calculations. *J Phys Chem C*. 2013; 117: 7964.
8. Scharber M, Mühlbacher D, Koppe M, Denk P, Waldauf C, Heeger A, Brabec C. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells – towards 10% energyconversion efficiency. *Adv Mater*. 2006; 18: 789.

9. Bourass M, Touimi A, Hamidi M, Benzakour M, Mcharfi M, Sfaira M *et. al.* DFT theoretical investigations of  $\pi$ -conjugated molecules based on thienopyrazine and different acceptor moieties for organic photovoltaic cells. *J Saudi Chem Soc.* 2016; 20 (S1): S415-S425.
10. Azazi A, Mabrouk A, Alimi K. Theoretical investigation on the photophysical properties of low-band-gap copolymers for photovoltaic devices. *Comp Theor Chem.* 2011; 978: 7.
11. Fitri A, Benjelloun A, Benzakour M, Mcharfi M, Hamidi M, Bouachrine M. Theoretical design of thiazolothiazole-based organic dyes with different electron donors for dye-sensitized solar cells. *Spectrochim Acta A.* 2014; 132: 232.
12. Tai C-K, Chen Y-J, Chang H-W, Yeh P-L, Wang B-C. DFT and TD-DFT investigations of metal-free dye sensitizers for solar cells: Effects of electron donors and  $\pi$ -conjugated linker. *Comp Theor Chem.* 2011; 971: 42.
13. Yu M, Zhang L, Peng Q, Zhao H, Gao J. Narrow-band gap benzodipyrrolidone (BDPD) based donor conjugated polymer: A theoretical investigation. *Comp. Theor Chem.* 2015; 1055: 88.
14. Liu X, He R, Shen W, Li M. Molecular design of donor-acceptor conjugated copolymers based on C-, Si- and N-bridged dithiophene and thienopyrroledione derivatives units for organic solar cells. *J Power Sources.* 2014; 245: 217.
15. Nayak P, Garcia-Belmonte G, Kahm A, Bisquert J, Cahen D. Photovoltaic efficiency limits and material disorder. *Energy Environ Sci.* 2012; 5: 6022.
16. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, *et. al.* Gaussian 03. Wallingford CT: Gaussian Inc.; 2004.
17. Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev B.* 1988; 38: 3098.
18. Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B.* 1988; 37: 785.
19. Yanai T, Tew D, Handy N. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem Phys Lett.* 2004; 393: 51.
20. Reference solar spectral irradiance: Air Mass 1.5 [Internet]. 2017 [citado el 5 abril 2017]. Disponible en: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>