



**Somos calidad,
somos USC**

**Estudio computacional de tintes orgánicos basados en trifenilamina para
celdas solares sensibilizadas por colorantes**

**Autor:
Jorge Andrés Cabrales Carvajal.**

**Título por el que opta:
Químico.**

**Director:
Dr. Sergio Lennin Tostado Robledo.**

**Grupo de Investigación:
GIFEM Grupo de Investigación en Física, Estadística y Matemáticas.**

**Línea de Investigación:
Aplicaciones de conceptos teóricos relacionados con la física, las
matemáticas, y la estadística.**

**Facultad de Ciencias Básicas
Química
Universidad Santiago de Cali
Santiago de Cali - Colombia
2025**

ESTUDIO COMPUTACIONAL DE TINTES ORGÁNICOS BASADOS EN TRIFENILAMINA PARA CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES

Jorge Andrés Cabrales Carvajal ¹

¹Grupo de investigación GIFEM, Facultad de Ciencias Básicas. Universidad Santiago de Cali. Campus Pampalinda Calle 5 # 62-00. Santiago de Cali. Colombia.

RESUMEN

La investigación en el diseño de celdas solares, como las sensibilizadas por colorantes (CSSC), se relaciona con los Objetivos de Desarrollo Sostenible de la ONU. En este sentido, se analizaron teóricamente una selección de moléculas orgánicas basadas en trifenilamina como unidad donadora de electrones para evaluar su potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Sus estados de mínima energía se obtuvieron mediante cálculos con Gaussian09W a un nivel de teoría DFT B3LYP/6-31G(d,p), obteniendo geometrías estables con las propiedades electrónicas asociadas, verificando mediante análisis vibracional. Así, se estimaron los orbitales frontera HOMO y LUMO para evaluar la brecha de energía (bandgap) y parámetros asociados a la transferencia de electrones hacia una superficie semiconductor (dióxido de titanio, TiO₂) y la regeneración redox de los colorantes con el par yoduro/triyoduro (I⁻/I₃⁻). Se obtuvieron los espectros teóricos de absorción UV-VIS a un nivel de teoría TD-DFT CAM-B3LYP/6-31G(d,p) teniendo en cuenta las primeras tres transiciones electrónicas; se encontró absorción en la región visible (400–700 nm) con valores de LHE entre 0.93 y 1, considerados adecuados para una buena captación de luz. Se encontraron valores negativos de ΔG_{inject} (alrededor de -2.0 eV) para procesos de inyección espontáneos. Los colorantes diseñados se dividieron principalmente en dos grupos: A y B (variando su puente conjugado); evaluando su estructura molecular con cambios sistemáticos. La alineación energética fue favorable para la mayoría de los análisis respecto al nivel de conducción del TiO₂ y el potencial redox I⁻/I₃⁻ para la inyección y regeneración de electrones.

Palabras clave: *Celdas solares, Gaussian, trifenilamina, bandgap.*

Computational study of triphenylamine-based organic dyes for dye-sensitized solar cells

ABSTRACT

Consistent with the objectives outlined in the United Nations Sustainable Development Goals, this theoretical study explores a number of organic compounds based on triphenylamine for potential application in dye-sensitized solar cells (DSSCs). Ground-state geometries were confirmed to be true minima by frequency analysis after optimization using DFT B3LYP/6-31G(d,p) with Gaussian09W. Electron injection into the TiO₂ semiconductor and dye regeneration via the I⁻/I₃⁻ redox pair were assessed using the resulting electronic properties, HOMO/LUMO orbitals and bandgap energies. Based on their conjugated bridges and structural variations, the dyes were categorized into two main groups, A and B. The majority of dyes demonstrated favorable energetic alignment, with spontaneous electron injection indicated by highly negative ΔG_{inject} values (approximately -2.0 eV). Strong absorption in the visible region (400–700 nm) and high light-harvesting efficiencies (LHE between 0.93 and 1), according to UV-Vis absorption spectra computed via TD-DFT CAM-B3LYP/6-31G(d,p) for the first three electronic transitions.

Keywords: *solar cells, Gaussian, triphenylamine, bandgap.*

1. INTRODUCCIÓN

El progreso socioeconómico de las naciones contemporáneas hace parte de los esfuerzos de la humanidad por garantizar la disponibilidad y el uso responsable de los recursos naturales. Los hidrocarburos derivados de los combustibles fósiles (principalmente petróleo, carbón y gas natural) han sido la base de la matriz energética a nivel mundial desde comienzos de la revolución industrial¹. No obstante, su explotación trae consigo una serie de inconvenientes, como la necesidad de localizar nuevos yacimientos, su agotamiento al término de su exploración y los impactos negativos sobre el medio ambiente derivados de la extracción y la combustión de hidrocarburos, lo que aumenta los niveles de polución y exacerba la crisis climática por medio del calentamiento global con la emisión de gases de efecto invernadero² (como metano y dióxido de carbono).

Por lo tanto, la creciente demanda energética, impulsada por factores como el aumento de la población mundial, el desarrollo tecnológico y la urbanización, ha conducido a un ritmo insostenible de consumo de energía proveniente de combustibles fósiles, motivo por el cual se deben diversificar las fuentes de energía utilizable³. Con lo cual se pueda garantizar el suministro energético a largo plazo, mientras que se logra mitigar el cambio climático y el deterioro del medio ambiente, en coherencia con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de las naciones unidas (ONU)⁴. La transición hacia un futuro sostenible implica el desarrollo e integración de energías renovables como la solar, hídrica, eólica y geotérmica⁵; consideradas como soluciones energéticas factibles, debido a que son prácticamente inagotables, a la vez que reducen la huella de carbono⁶. En este sentido, la investigación de energías renovables también ofrece soluciones energéticas aplicables en comunidades rurales o con acceso limitado a la red eléctrica convencional⁷.

Ahora bien, las tecnologías fotovoltaicas han ido progresando hasta consolidar la energía solar como un recurso accesible, sostenible y aprovechable económicamente. Esto se ve reflejado en la capacidad instalada a nivel mundial, que al cierre del 2023 superó los 1400 gigawatts (GW), conforme a un informe presentado por la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA). Este dato, contrastado con los 714 GW estimados que se reportaron para finales del 2020, demuestra un crecimiento de la capacidad instalada que prácticamente se duplicó en apenas unos años, evidenciando un significativo incremento en la incorporación global de tecnologías fotovoltaicas⁸⁻⁹. Sin embargo, la transición hacia un sistema basado en energías renovables (como la solar) todavía presenta una serie de desafíos técnicos, económicos y sociales. A nivel de implementación, se encuentra la necesidad de desarrollar tecnologías más eficientes y con menores costos operativos para la generación, almacenamiento y distribución de energía eléctrica. Desde una perspectiva económica, se incluyen la inversión en infraestructura y la creación de incentivos para su ejecución a gran escala. Mientras que, a nivel social, se debe garantizar que los beneficios de la transición energética se distribuyan equitativamente entre la población, en concordancia con la legislación vigente, de modo que no sea un proceso invasivo o conflictivo¹⁰⁻¹¹.

En lo que respecta al funcionamiento de los paneles solares, estos operan a partir del efecto fotovoltaico, principio físico mediante el cual un material semiconductor absorbe la energía de los fotones incidentes liberando electrones para generar un flujo eléctrico¹². Entre las tecnologías fotovoltaicas más destacadas se encuentran las celdas solares sensibilizadas por colorantes (**CSSC**), debido a que, en comparación con las celdas tradicionales basadas en silicio, presentan ciertas ventajas como: una mayor facilidad en su fabricación, al requerir de procesos menos intensivos como tratamientos a altas temperaturas o condiciones de vacío¹³, y en ciertos casos, de unas materias primas mayormente accesibles para su construcción. Entre sus componentes más empleados se encuentran óxidos metálicos (generalmente dióxido de titanio, TiO₂), colorantes orgánicos (antocianinas, betalainas, clorofila, etc.) y electrolitos (típicamente líquidos como el par yoduro/triyoduro en solución electrolítica)¹⁴⁻¹⁶.

Igualmente, las **CSSC** suelen tener un menor impacto medioambiental debido a que sus componentes pueden ser parcialmente recuperables¹⁷. De este modo, teniendo en cuenta que cada sección individual se combina para darle funcionalidad a la celda, se construyen a partir de sustratos plásticos o láminas de vidrio que, dependiendo de la arquitectura de la celda, posibilitan que sea reutilizable¹⁸. Además, las **CSSC** pueden tener un diseño flexible y ligero, manteniendo la viabilidad de su producción a pequeña y mediana escala¹⁹⁻²⁰. Así, pueden ser integrables en tecnologías como lámparas, dispositivos móviles o electrodomésticos²¹. En este sentido, son capaces de funcionar en diferentes condiciones de iluminación, e incluso de aprovechar la luz irradiada en medio de cielo nublado²². También, pueden distribuirse sobre fachadas o balcones para uso doméstico, así como en infraestructuras públicas e instalaciones industriales²³ como fuente de energía auxiliar.

Particularmente, en el diseño de **CSSC**, los colorantes orgánicos libres de metales son más atractivos respecto a los basados en complejos metálicos, puesto que cuentan con un menor costo de producción²⁴, presentan coeficientes de extinción molar de mayor magnitud, lo que influye en la capacidad de cada molécula orgánica para absorber la luz al necesitar de menos cantidad de colorante para capturar una misma fracción de fotones²⁵; y por razones prácticas, como la posibilidad de co-sensibilización, lo que permite aumentar la ventana de absorción de luz solar en la celda, que va desde el ultravioleta (principalmente UV de onda larga de 315 a 400 nm) hasta el infrarrojo cercano (700-2500 nm). En este sentido, los colorantes orgánicos pueden ser combinados de modo que sea posible diseñar una parte que absorba mayormente en el espectro UV-visible, mientras que otra pueda aprovechar parte de la radiación por el infrarrojo cercano²⁶⁻²⁷.

No obstante, los colorantes basados en complejos metálicos como los de rutenio, siguen ostentando, en promedio, una eficiencia energética superior²⁸, lo que subraya la necesidad de optimizar las celdas con colorantes orgánicos más apropiados para cerrar esa brecha. En cuanto a la elección de estos, en términos estructurales, la mayoría se diseñan con una configuración molecular tipo D- π -A: con un grupo de efecto donador rico en electrones (**G_D**), un espaciador π conjugado (puente) y un aceptor (**G_A**) de carácter electrofílico (con deficiencia electrónica) que pueda anclarse a la superficie de nanopartículas del óxido metálico²⁹. De este modo, el fragmento molecular **G_D** es el principal responsable de la absorción de luz que induce la separación de carga efectiva, a la vez que el puente favorece la transferencia electrónica hacia **G_A**. Al disminuir la diferencia de energía (**E_g**) entre los niveles energéticos de frontera (HOMO y LUMO) se encuentra que el colorante puede absorber fotones de menor energía y ampliar su espectro de absorción. Asimismo, alargar el sistema conjugado del puente tiende a ensanchar el espectro de absorción, aumentando su capacidad para aprovechar una mayor fracción de la irradiación solar³⁰.

Si bien la configuración básica D- π -A predomina entre los diseños típicos de colorantes, puede verse limitada por efectos de agregación molecular, dificultando la interacción entre el colorante y el semiconductor al que se encuentra anclado para llevar a cabo la inyección de electrones, lo que finalmente se ve reflejado en un menor rendimiento de la eficiencia de conversión de energía en la celda³¹. Por lo tanto, para mantener una distribución uniforme de las moléculas adsorbidas en la superficie del óxido semiconductor; se han implementado modificaciones estructurales en los colorantes, como la incorporación de grupos como la trifenilamina (**TPH**), que además de su rol como **G_D** presenta impedimentos estéricos que pueden prevenir interacciones intermoleculares indeseadas³². Alternativamente, se puede optar por el diseño de colorantes con otras configuraciones, como las D-A- π -A y A-D- π -A, o similares³³, variando la manera como se conectan los componentes **G_D**, puente y **G_A**.

Por ejemplo, se han estudiado teóricamente una serie de colorantes libres de metales basados en **TPH**, tomando un sistema de referencia descrito como C218 (tipo D- π -A) al que se le introdujeron distintos grupos electroattractores entre el **G_D** y el puente π (para dar con una configuración de tipo D-Ai- π -A), así como entre el puente y un ácido cianoacrílico como **G_A** (resultando en una configuración D- π -Aa-A). Los grupos evaluados se identificaron como 2-metil-2H-benzo[d]triazol (MBT), benzo[c]tiadiazol (BT), tiadiazol[3,4-c]piridina (TDP) y tieno[3,4-b]pirazina (TP). Estos fueron analizados mediante cálculos DFT y TD-DFT (considerando CHCl₂ como solvente) a un nivel de teoría B3LYP y CAM-B3LYP con el conjunto de bases (6-311G^{**})³⁴.

Por lo anterior, se encontraron para todos los colorantes unos niveles energéticos LUMO por encima del borde de la banda de conducción (**E_{CB}**) del TiO₂ (aprox. -4.0 eV) y niveles HOMO por debajo del potencial redox del par I⁻/I₃⁻ (aprox. -4.8 eV), garantizando (en teoría) la inyección y regeneración electrónica. De igual forma, con la inclusión de **G_A** auxiliares se redujo significativamente la **E_g** y se encontró un desplazamiento del máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) hacia la región visible cercana al rojo, pasando de 512 nm en el colorante C218 hasta 739 nm en el colorante diseñado C218-TPa, correspondiente a la configuración D- π -Aa-A con tieno[3,4-b]pirazina³⁴.

Otros estudios como el de Slimi, A. et. al., en el marco de la 5ª Conferencia Internacional sobre Energías Renovables para Países en Desarrollo (REDEC 2020) realizaron estudios teóricos para seis colorantes basados en **TPH**, evaluando niveles de energía HOMO-LUMO, **E_g**, además de energías de excitación, voltaje de circuito abierto (**Voc**), la energía libre de inyección electrónica (**ΔG_{inject}**) y eficiencia de captación de luz (**LHE**).

Los autores llevaron a cabo cálculos DFT, teniendo que las estructuras moleculares en su estado fundamental se optimizaron con el funcional híbrido B3LYP y el conjunto de bases 6-31G(d,p). Posteriormente, las propiedades electrónicas y ópticas (para absorción UV-Vis) se determinaron mediante TD-DFT utilizando los funcionales CAM-B3LYP y WB97XD, incorporando el efecto del disolvente (THF) a través del modelo de medio continuo IEF-PCM³⁵.

Entre los resultados más destacados se encontraron E_g inferiores a 3 eV, valores negativos de ΔG_{inject} (-1.93 a -2.00 eV) indicando una inyección espontánea de electrones hacia el TiO_2 y eficiencias de captación lumínica superiores a 0.91, lo que sugirió un rendimiento fotoelectrónico teórico adecuado para un espectro de absorción de los colorantes que cubrió un rango entre los 380 a 400 nm por la zona violeta del espectro visible³⁵.

Entonces, dentro del campo de investigación de análisis para nuevos colorantes orgánicos con propiedades fotoelectrónicas que resulten favorables para su incorporación en **CSSC**. Se encuentra que (entre las distintas opciones de mayor interés en el diseño de colorantes) la **TPH** se ha desempeñado como un excelente G_D por motivos como: sus derivados cuentan con una buena captación de luz asociada a transiciones $\pi-\pi^*$ intensas³⁶, consiguiendo magnitudes altas para la fuerza del oscilador (f), una unidad adimensional que demuestra la intensidad con que se puede dar una transición electrónica cuando se alcanza el pico de la banda de absorción en UV-Vis, asociado a una longitud de onda específica³⁷. Esto resulta de utilidad para determinar la **LHE** teórica mediante la expresión³⁸ :

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

Definido como un parámetro que se relaciona con la fracción de fotones incidentes que pueden ser absorbidos por el colorante en una celda, donde valores bajos (**LHE** < 0.6 por ejemplo) podrían implicar que una parte de la radiación solar podría atravesarla sin ser absorbida³⁹. Por otra parte, los derivados de **TPH** han tenido generalmente una alineación energética favorable para la inyección/regeneración de electrones (LUMO del tinte por encima del borde de la E_{CB} del TiO_2 y HOMO por debajo del potencial de reducción del I^-/I_3^-), con la posibilidad de realizar una gran variedad de cambios estructurales de modo que se logren optimizar los niveles HOMO-LUMO mediante cambios en el sistema químico o con la introducción de G_D o G_A internos/auxiliares, buscando reducir la E_g para desplazar la absorción de luz hacia el espectro visible⁴⁰⁻⁴¹.

Es así que, en este trabajo, se llevó a cabo un análisis de energías HOMO-LUMO, espectros teóricos en el UV-Vis y propiedades asociadas a la inyección/regeneración de electrones hacia el óxido semiconductor elegido (en este caso TiO_2), para que, al introducir modificaciones entre los fragmentos G_D , puente y G_A , se ajusten los niveles de energía HOMO-LUMO para reducir la E_g de una serie de colorantes diseñados. En este sentido, estudios computacionales basados en DFT y TD-DFT permiten evaluar las propiedades de los colorantes, como punto de referencia por si se lleva a cabo un proyecto que busque proponer una síntesis que corrobore los resultados teóricos y el desempeño de la celda con un montaje experimental, para evidenciar las moléculas que podrían tener mayor potencial con su aplicación en **CSSC**.

Justificando su pertinencia científica y tecnológica en el desarrollo de **CSSC** para la comunidad académica dedicada al desarrollo de tecnologías fotovoltaicas, con la investigación de nuevos colorantes que ayuden a orientar la optimización de compuestos derivados de **TPH**. Mientras que, la sociedad en general se verá favorecida con trabajos que promuevan fuentes de energía limpia y sostenible, para reducir los efectos que fortalecen el cambio climático mediante la dependencia energética de combustibles fósiles.

En consecuencia, en el presente proyecto se diseñaron tres colorantes **TPH-A**, **TPH-B** y **TPH-C** con el propósito de analizar sistemáticamente el efecto del puente conjugado y la adición de grupos auxiliares sobre las propiedades optoelectrónicas con el sistema base D- π -A, compartiendo como G_D a una **TPH**, mientras que se tomó como G_A al ácido cianoacrílico, usualmente encontrado como punto de anclaje con el TiO_2 en **CSSC**⁴². De parte del puente conjugado, se establecieron dos isómeros para un sistema de tres anillos fusionados (un benceno central y dos furanos). Así, de acuerdo con la nomenclatura IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada por sus siglas en inglés) se encuentran al puente "A" como benzo[1,2-b:4,5-b']difurano y "B" para el benzo[1,2-b:4,3-b']difurano. Se escogieron como punto de partida para el puente π conjugado debido a que estructuralmente ofrecen alta planicidad y permiten una transferencia intramolecular de carga, en concordancia con estudios de polímeros diseñados para celdas solares orgánicas, donde se demuestra que el compuesto "A" puede resultar efectivo por su capacidad de movilidad de carga, estabilidad térmica y efectos de disminución del nivel de energía HOMO en la molécula, dada la mayor electronegatividad otorgada por los furanos⁴³.

De este modo, se aborda la oportunidad de diseñar nuevos posibles candidatos para colorantes en **CSSC** y estudiar qué aspectos se deben considerar para optimizar su estructura química, con lo cual se obtengan propiedades optoelectrónicas que disminuyan su E_g y aumenten su capacidad de absorción en el espectro visible.

2. METODOLOGÍA

2.1) Selección de colorantes basados en trifenilamina: La etapa inicial consistió en una selección de moléculas que podrían desempeñarse como nuevos colorantes derivados de **TPH**, comenzando con una configuración equivalente a un conjunto donador-puente-aceptor (D- π -A). Para analizar de forma sistemática el efecto de grupos auxiliares sobre las propiedades electrónicas y ópticas del sistema. Por lo tanto, se diseñaron dos moléculas modelo: **TPH-A** y **TPH-B**. En ambos casos, el **G_D** correspondió a una **TPH**, mientras que para el **G_A** se eligió al ácido cianoacrílico. El criterio de selección de estos componentes se basó principalmente en múltiples investigaciones donde se utilizaron para el diseño de **CSSC**^{29,32,34,37,41} y su viabilidad para efectuar un acoplamiento de orbitales moleculares entre los fragmentos donador y aceptor. Mientras que, para el puente π conjugado, se eligieron dos isómeros para un sistema heterocíclico de tres anillos fusionados (un benceno central y dos unidades de furano), con el propósito de estudiar cómo pequeñas variaciones topológicas influyen en el alineamiento de energías HOMO-LUMO y la capacidad de absorción de radiación UV-Vis del sistema. Adicionalmente, de los resultados más favorecidos, se diseñó la molécula **TPH-C**, donde se propuso disminuir su **E_g** para desplazar la longitud de onda de máxima absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) hacia la región visible del espectro, considerando una modificación que extienda el sistema conjugado⁴⁴. Para ello, se incorporó un anillo de tiofeno entre el **G_D** y el puente, y otro ubicado antes de conectar con el **G_A**.

2.2) Modelado y optimización de geometrías moleculares: El modelado tridimensional de la selección de colorantes derivados de **TPH** se realizó mediante los programas GaussView 6.0.16 y Avogadro 1.2.0 como herramientas de preprocesamiento y visualización molecular. Los cálculos de química computacional se ejecutaron con el software Gaussian09W. Así, las geometrías iniciales fueron optimizadas en su estado fundamental por el método DFT utilizando el funcional híbrido B3LYP con el conjunto de bases 6-31G(d,p), considerado apropiado para este trabajo por su equilibrio entre costo computacional y precisión para sistemas moleculares orgánicos²⁹. Para disminuir tiempos de cómputo se consideraron sistemas aislados (sin interacciones con TiO₂) y sin tomar en cuenta efectos de solvatación (en fase gaseosa al vacío).

La convergencia geométrica se verificó mediante análisis de frecuencias vibracionales, asegurando la ausencia de frecuencias imaginarias/negativas (asociada a estados de transición), esta condición es un factor que garantiza que las estructuras optimizadas corresponden con un mínimo de energía real en la superficie de energía potencial del sistema; concretamente, identifica a una estructura químicamente estable⁴⁵.

2.3) Análisis de densidad electrónica y orbitales moleculares: La visualización de isodensidades orbitales del HOMO y del LUMO permite representar tridimensionalmente la distribución de probabilidad electrónica asociada a cada orbital; mediante una superficie que representa las regiones con una alta probabilidad de localizar un electrón⁴⁶. Su visualización se dio por medio de GaussView para identificar como sería la distribución de carga entre el **G_D**, puente π y **G_A**. La localización del HOMO en el **G_D** y del LUMO sobre el **G_A** confirma que existe un mecanismo de separación de carga intramolecular, condición que permite la movilidad de electrones para el proceso fotovoltaico de los colorantes en el contexto de las **CSSC**⁴⁷.

2.4) Cálculo de propiedades electrónicas: Una vez obtenidas las geometrías moleculares de mínima energía, se determinaron las energías de los orbitales de frontera con el fin de estimar la brecha energética **E_g** descrita como la diferencia entre la energía LUMO y HOMO de acuerdo con⁴⁸:

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (2).$$

Los valores de energía extraídos de los cálculos computacionales se encontraban inicialmente en unidades de energía atómica (Hartree, E_h) por lo que, para su interpretación de acuerdo con los valores encontrados en la literatura, se empleó un factor de conversión para convertirlos a electronvoltios ($1 E_h \cong 27.2114 eV$)⁴⁹.

Se consideró que, para asegurar condiciones termodinámicamente favorables de inyección/regeneración, los resultados deben ser comparables con los niveles teóricos para la **E_{CB}** del TiO₂ (aprox. -4.0 eV) y el potencial redox del electrolito I⁻/I₃⁻ (aprox. -4.8 eV)^{34,38,50}.

Ahora bien, la eficiencia global de conversión de una **CSSC** (η) se determina mediante la siguiente ecuación⁵¹:

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{I_0} \quad (3).$$

Donde: el factor de llenado (**FF**) es una magnitud adimensional que oscila entre 0 y 1, relaciona la potencia máxima que puede alcanzar una celda con la potencia teórica máxima afectada por pérdidas de energía a efectos de las condiciones electroquímicas de operación⁵¹⁻⁵². Por su parte, la densidad de intensidad de iluminación⁵¹ (I_0), o potencia de la luz incidente (expresada como P_{inc} en otros trabajos de investigación), representa la energía lumínica que llega por unidad de área y por unidad de tiempo a la superficie activa de la celda. Bajo las condiciones de prueba estándar, este parámetro tiende a fijarse teóricamente en 1000 W/m² para comparar rendimientos entre dispositivos. Sin embargo, fuera de estas condiciones de laboratorio, es una magnitud que varía continuamente debido a factores astronómicos y atmosféricos como: la hora del día, la nubosidad, humedad, época del año e incluso de la orientación de la celda, un factor que modifica el ángulo con que la radiación solar incide sobre la superficie de la celda⁵³⁻⁵⁵. Adicionalmente, la eficiencia η depende de la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) y el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) donde el primero se puede evaluar de la expresión^{29,38,56}:

$$J_{sc} = \int LHE(\lambda) \cdot \varphi_{inject} \cdot \eta_{collect} \cdot d\lambda \quad (4).$$

Mientras que, el V_{oc} se puede expresar (como aproximación teórica) de la forma^{47,57}:

$$V_{oc} \approx E_{LUMO} - E_{CB} \quad (5).$$

Encontrando para la ecuación (4) que la **LHE** depende de la longitud de onda (principalmente de máxima absorción) y de la eficiencia de inyección de electrones desde el colorante hacia la E_{CB} del semiconductor (φ_{inject}) relacionado con el proceso de fotoexcitación, mientras que $\eta_{collect}$ corresponde a la eficiencia de recolección de los electrones transportados en el circuito^{47,56}. Esto se relaciona con la E_g en el diseño de colorantes debido a que estudios³⁵⁻⁴⁰ sugieren que valores elevados desplazarían la absorción del colorante hacia la región UV o azul del espectro, reduciendo la fracción de fotones que pueden ser absorbidos y, por tanto, el número de electrones excitados disponibles para la generación de corriente. Con lo cual, disminuye la J_{sc} si el flujo de fotones absorbidos (y por ende la **LHE**) es menor. Sin embargo, una E_g demasiado pequeña afectaría la diferencia de energía entre el nivel de energía para el LUMO del colorante (E_{LUMO}) y la E_{CB} del TiO₂, lo que según la ecuación (5) daría consigo una caída en el V_{oc} de la celda.

2.5) Análisis de parámetros de reactividad: De las estructuras optimizadas para las moléculas estudiadas, se calculó el índice de electrofilicidad global (ω), una propiedad teórica que cuantifica la capacidad de una molécula para estabilizarse al recibir carga electrónica del entorno⁵⁸. En el contexto de cálculos por el método DFT se obtiene de relacionar el potencial químico (μ), que comprende la tendencia del sistema para donar o aceptar electrones, con la dureza química (η_{dur} para no confundir con η de eficiencia de la celda), un atributo de estabilidad molecular que expresa la resistencia del compuesto a cambiar su distribución electrónica⁵⁹. Las ecuaciones empleadas para relacionar lo anterior se encuentran como^{29,56}:

$$\omega = \mu^2 / 2(\eta_{dur}) \quad (6).$$

$$\eta_{dur} = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (7).$$

$$\mu = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad (8).$$

Adicionalmente, se pueden obtener la capacidad electrofílica (ω^+) y nucleofílica (ω^-) de las moléculas para diferenciar procesos de aceptación y donación de carga, definidos como⁶⁰:

$$\omega^+ = \frac{(\mu^+)^2}{2\eta^+} \quad (9).$$

$$\omega^- = \frac{(\mu^-)^2}{2\eta^-} \quad (10).$$

Encontrando que: μ^+ y η^+ son factores de dureza y potencial que modelan un comportamiento electroatractor, mientras que μ^- y η^- se relacionan con un efecto electrodonador⁶⁰. En consecuencia, al aplicar unas consideraciones matemáticas para las ecuaciones (9) y (10), con sustituciones algebraicas y correlacionando con el potencial de ionización (**IP**) y la afinidad electrónica (**EA**) se han encontrado las siguientes expresiones⁶⁰⁻⁶¹:

$$\omega^- \approx \frac{(3IP + EA)^2}{16(IP - EA)} \quad (11).$$

$$\omega^+ \approx \frac{(IP + 3EA)^2}{16(IP - EA)} \quad (12)$$

En este contexto, la **IP** se define como el costo energético de perder un electrón (de estado neutro a catión), y **EA** comprende la energía vinculada en ganar un electrón. En múltiples trabajos de investigación^{48,61,62} sobre análisis de propiedades de colorantes para **CSSC** se han hecho aproximaciones de tipo:

$$IP \approx -E_{HOMO} \quad (13); \quad EA \approx -E_{LUMO} \quad (14).$$

En consiguiente, se determinaron una serie de indicadores que funcionan como una estimación analítica de la tendencia de los colorantes para aceptar/donar electrones durante el proceso fotovoltaico.

2.6) Simulación de espectroscopía UV-Vis y determinación de propiedades relacionadas: Considerando las primeras tres transiciones electrónicas, se realizaron cálculos TD-DFT empleando el funcional CAM-B3LYP con el mismo nivel de teoría empleado en la optimización: 6-31G(d,p). Dado que ha sido un método razonable para describir espectros UV-Vis y obtener resultados comparables a los experimentales, este enfoque suele reproducir de manera aceptable las energías de transición vertical en colorantes orgánicos con carácter de transferencia de carga intramolecular^{57,63}.

Es así como los espectros de absorción simulados se analizaron en términos de la longitud de onda de absorción máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$) y la fuerza del oscilador (**f**), parámetros que se correlacionan con el rendimiento de eficiencia de conversión de luz de una celda junto a la **LHE** y el **V_{oc}**, calculados a partir de las ecuaciones previamente descritas como (1) y (5). Con motivo de lo anterior, valores altos de **LHE** permiten establecer un **J_{sc}** que corresponde con un aumento de la eficiencia η en la celda³⁵⁻⁴⁰. Asimismo, se determinaron valores teóricos de ΔG_{inject} , como la energía libre de inyección electrónica, donde valores absolutos > 0.2 eV indicarían una inyección espontánea de electrones^{35,37,57} (proceso termodinámicamente favorable), se calcula con la expresión:

$$\Delta G_{inject} = E^{dye^*} - E_{CB} \quad (15).$$

$$E^{dye^*} = E^{dye} - E_{0-0} \quad (16).$$

Siendo E^{dye^*} el potencial de oxidación del colorante en su estado excitado³⁵, mientras que **E_{CB}** sigue siendo la banda de conducción del TiO₂. Para determinar E^{dye^*} (y con ello ΔG_{inject}) se definió para la ecuación (16) a E_{0-0} como la energía de transición electrónica vertical a una $\lambda_{m\acute{a}x}$ (se obtiene directamente de los resultados teóricos de espectroscopía UV-Vis), mientras que E^{dye} corresponde a la energía de oxidación del colorante en su estado fundamental, este último se puede ajustar a su valor de **IP** como aproximación⁵⁷.

Finalmente, se calculó la energía libre de regeneración del colorante oxidado (ΔG_{reg}), que permite establecer teóricamente si existe una regeneración favorable de electrones por parte del par redox⁶³ y se obtiene de la expresión³⁷:

$$\Delta G_{reg} = E_{redox} - E^{dye} \quad (17).$$

Manteniendo la definición de E^{dye} , a la vez que E_{redox} se fija en el potencial de reducción del par yoduro/triyoduro³⁷.

Para los cálculos realizados por el método TD-DFT tampoco se consideraron efectos de solvatación (condiciones de vacío) para acelerar los análisis, ni el sistema coordinado con el TiO_2 para estudiar los efectos adicionales que se pueden dar con la interacción con el anclaje de los colorantes a las nanopartículas de óxido semiconductor.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Teniendo en cuenta que la incorporación de benzo[1,2-b:4,5-b']difurano (**BDF**) para analizar su efecto en sistemas conjugados para **CSSC** ha sido poco investigada, con trabajos como el de Lin, Y. Z. et. al. en 2014 donde se encontró que el uso de núcleos como benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno (BDS) y **BDF** permitió desarrollar cuatro colorantes orgánicos. Con eficiencias de conversión experimentales de entre un 4-6% dependiendo de la adición de grupos funcionales sobre el puente conjugado de la molécula (como triisopropilsililacetileno, TIPSE), encontrando para el colorante denominado como BDF-TIPSE propiedades como: una aceptable densidad de fotocorriente (con una estimación de $J_{sc} = 13.49 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) y fotovoltaje ($V_{oc} = 0.71 \text{ V}$)⁶⁴.

Por tal motivo, se desarrollaron posibles nuevas variantes con modificaciones químicas que permitieran modular la brecha de energía HOMO-LUMO (E_g), de modo que la disposición de los niveles de energía mantuviera una correcta alineación entre la E_{LUMO} del tinte y la E_{CB} del TiO_2 (asignada en - 4 eV) así como la E_{HOMO} y el potencial redox (E_{redox}) del par I^-/I_3^- (fijada en - 4.8 eV) para facilitar los procesos de inyección y regeneración de carga dentro de la celda. De las moléculas base (**TPH-A** y **TPH-B**) se diseñaron las variantes **TPH- A2** y **B2**, donde se introdujo un segmento de alquino (-C≡C-) entre el G_D y el puente conjugado. Con la finalidad de prolongar el sistema conjugado, reducir la torsión entre subunidades y evidenciar su impacto sobre las propiedades optoelectrónicas considerando que este tipo de grupo funcional actúa como un enlace rígido que puede mejorar el acoplamiento de orbitales y generar un ligero desplazamiento hacia el rojo en el espectro de absorción⁶⁵, ampliando así la fracción de luz solar aprovechable.

A su vez, con las variantes **TPH- A3** y **B3**, además de mantener la estructura del caso anterior, se funcionalizó la unidad de **TPH** con la unión de dos grupos metoxilo (OCH_3), uno en cada extremo de los anillos bencénicos laterales, en oposición al enlace con el nitrógeno central. Con esto se esperaba incrementar la densidad electrónica del donador y, en consecuencia, reducir la E_g del colorante⁶⁶. Adicionalmente, considerando los resultados obtenidos para el colorante **TPH-A3** se sustituyó el grupo alquino que conectaba el G_D con el puente conjugado por una unidad de tiofeno⁴⁴, y se incluyó uno más para conectar al puente con el G_A obteniendo la molécula de **TPH-C**, buscando extender la absorción de radiación UV-Vis con un desplazamiento batocrómico hacia longitudes de onda más largas.

De este modo, se encontró de las estructuras geométricas para las moléculas optimizadas que: en todos los casos el G_D de **TPH** en su estado de mínima energía se encontraba en una disposición tridimensional donde los tres anillos bencénicos no hacían parte de un mismo plano, por motivo de efectos de repulsión estérica ejercida por los átomos de hidrógeno localizados en zonas contiguas entre los anillos aromáticos. Mientras que el resto de la molécula se encontraba en coplanaridad, esto es apropiado cuando se encuentra una superposición de orbitales π que favorecen una deslocalización electrónica, lo que coincide con estudios³⁴⁻³⁶ que también consideraban la **TPH** como G_D . En este sentido, una morfología plana y extendida sobre el puente conjugado resulta favorable, algo demostrado en investigaciones como la de Hussein & Fadhil en el 2025 donde se compararon diferentes sustituyentes (para 6 isómeros) que alteran el ángulo de torsión entre unidades aromáticas; así, los autores encontraron que la estabilidad conformacional depende del grado de torsión entre los anillos aromáticos en colorantes estudiados basados en chalcona⁶⁷.

De lo anterior, las estructuras más coplanares presentaron energías conformacionales más bajas, promoviendo una mayor estabilidad estructural, asociada con mejores propiedades ópticas no lineales, ya que la alineación coplanar facilita el flujo de densidad electrónica a través de la molécula, aumentando la polarizabilidad y la hiperpolarizabilidad total. Estos parámetros determinan la facilidad con que la densidad electrónica de una molécula puede distorsionarse frente a un campo eléctrico, así en los colorantes con fragmentos coplanares, la distribución electrónica se encuentra más deslocalizada a lo largo del sistema π conjugado, lo que favorece una respuesta óptica más intensa y mayor probabilidad de transiciones electrónicas⁶⁷.

De esta forma, la deslocalización electrónica incrementa tanto la movilidad de los electrones como la polarizabilidad del sistema; asimismo, el análisis de orbitales moleculares HOMO-LUMO realizado por Hussein y Fadhil en el 2025 evidenció que la coplanaridad optimiza el solapamiento de orbitales, puesto que distribuye la densidad del LUMO hacia el G_A y el anclaje ($-\text{COOH}$ o $-\text{NO}_2$). Así, las interacciones π - π del sistema deben permanecer alineadas, evitando torsiones intramoleculares que podrían fragmentar la conjugación⁶⁷.

Retomando el análisis de los colorantes diseñados en el presente trabajo, se encuentra la siguiente figura:

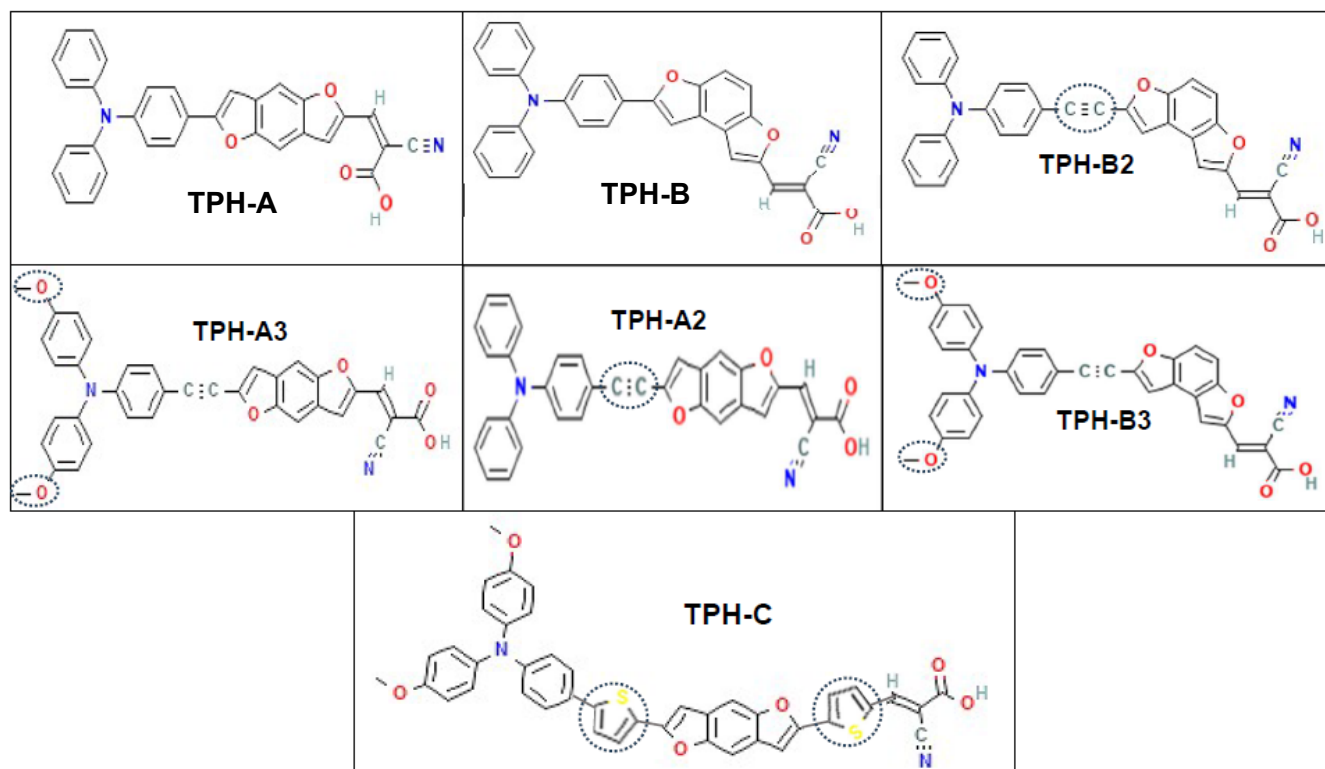


Figura 1. Estructuras moleculares en 2D de los tintes diseñados. En rojo (O) los átomos de oxígeno, las H aclaran enlaces con hidrógeno, la N (en azul) se refiere al nitrógeno y la S (amarillo claro) corresponde con azufre.

Donde se observan los diferentes cambios realizados (secciones rodeadas con un contorno punteado) para cada variante de **A** y **B**, junto a **C** como una mejora parcial de la molécula **A3**. Con el G_D de **TPH** al lado izquierdo del puente conjugado y el G_A (ácido cianoacrílico) a su derecha.

3.1) Análisis de orbitales moleculares y resultados de optimización:

Se obtuvo que: en las moléculas modelo **TPH- A y B** los orbitales (renderizados con Gaussview, evidenciados en la siguiente página) demostraron una distribución acorde a una configuración D- π -A, donde el HOMO se encontraba mayoritariamente sobre el **G_D** y a lo largo del puente π conjugado. Esto indica que los electrones disponibles para la excitación fotoelectrónica se distribuyen entre el conjunto donador y la red conjugada del sistema. A su vez, con la superposición parcial con el LUMO a través del puente, se evidencia la ruta de transferencia electrónica que conduce al **G_A**, que actúa como centro de anclaje y aceptor de electrones hacia el semiconductor de TiO₂. Tras un proceso de fotoexcitación, se espera que los electrones promovidos desde el HOMO se desplacen por el sistema conjugado hasta el LUMO localizado en el extremo del **G_A**, para que el ácido cianoacrílico pueda coordinarse con el TiO₂.

Para esto, de acuerdo con la construcción típica de una **CSSC**, se tiene en cuenta que se aplica como una película mesoporosa de TiO₂, la cual es depositada sobre un sustrato conductor (generalmente FTO, Óxido de Estaño Dopado con Flúor)⁵² y calcinado para activar su superficie, eliminando impurezas y generando grupos hidroxilo y sitios de coordinación libres en los átomos de titanio (Ti⁴⁺)⁶⁸. Para que, al entrar en contacto con la solución del colorante, el grupo COOH del ácido cianoacrílico pueda desprotonarse por efectos del solvente o considerando a la superficie del TiO₂ como un ácido de Lewis. Así, queda el anión carboxilato (-COO⁻) que se puede coordinar de forma monodentada o bidentada con los átomos de titanio en la superficie⁶⁹.

En el caso de los orbitales moleculares modelados para la molécula de **TPH-C** se encontró lo siguiente:

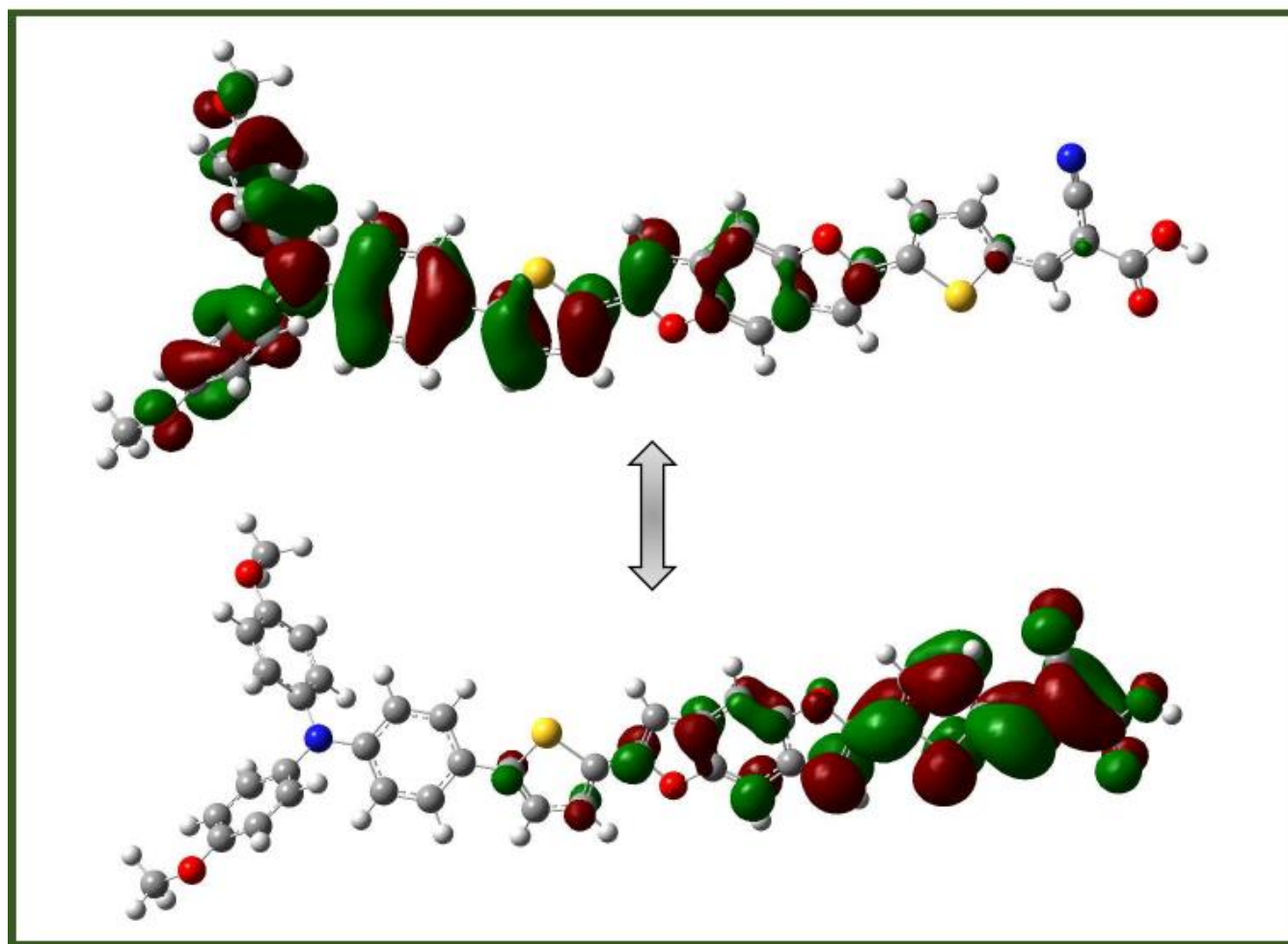


Figura 2. Visualización de los orbitales frontera (HOMO arriba y LUMO debajo) para **TPH-C**.

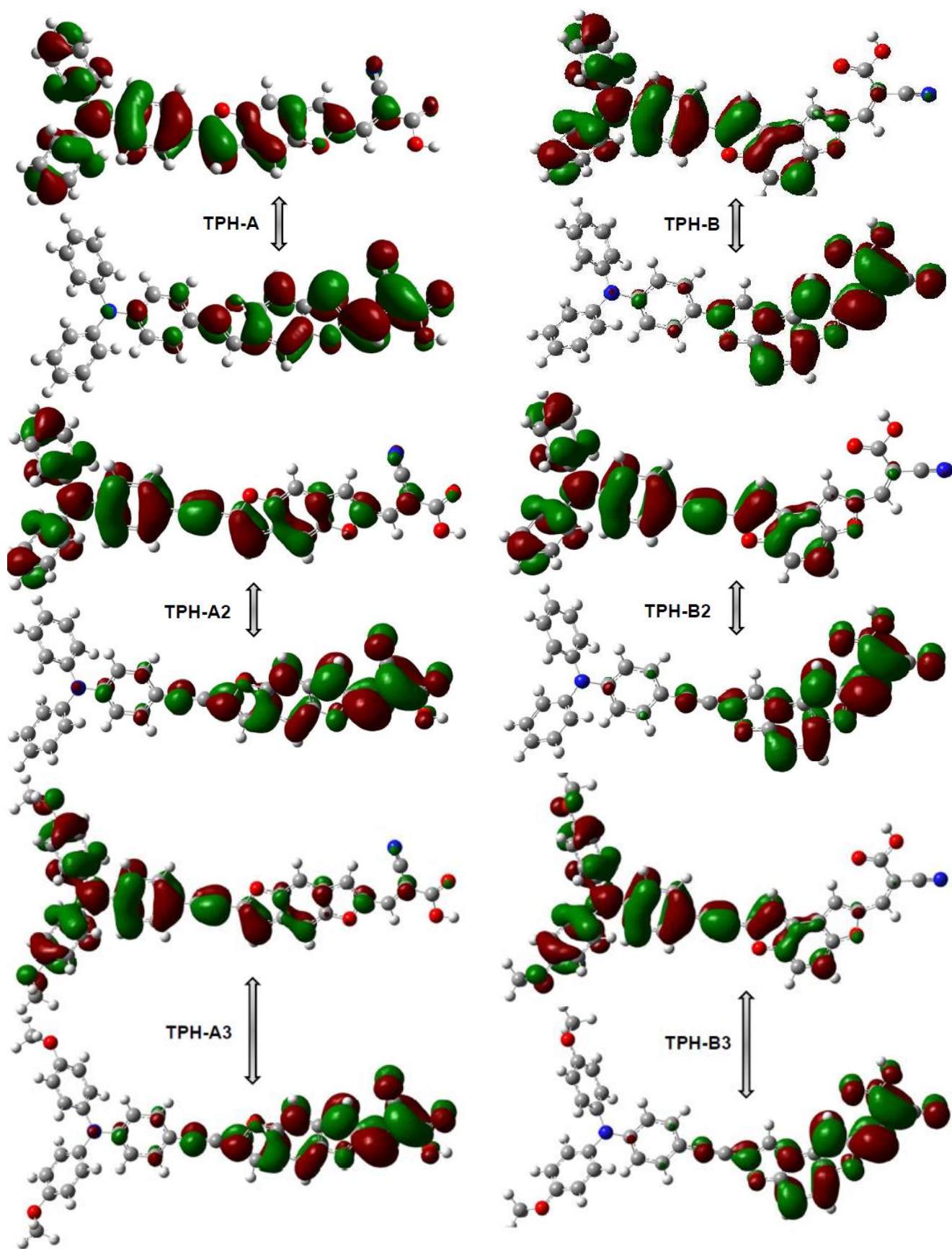


Figura 3. Representación visual de los orbitales frontera (encontrando al HOMO arriba y LUMO debajo, según las flechas) para los colorantes de tipo A y B.

Con respecto a las disposiciones tridimensionales de los orbitales dada la figura anterior: se evidenció que a medida que se efectuaron modificaciones estructurales en las moléculas **TPH- A2, A3, B2 y B3**, se favoreció una mayor deslocalización de la nube electrónica. En estos sistemas, el HOMO mostró una contribución predominante por parte del **G_D** y parcialmente sobre el puente π conjugado, extendiéndose cada vez con menor intensidad hacia el **G_A**. Esta característica fue menos evidente entre **TPH- B y B3**, mientras que fue más notoria al comparar el HOMO de **TPH- A** con **A3**.

Esto indica una mayor concentración en una región específica para la distribución de la densidad electrónica; esta reorganización orbital, producto de los cambios estructurales de las moléculas, busca mantener una diferenciación clara entre los estados energéticos relacionados con el HOMO y LUMO, para el **G_D** y el **G_A** respectivamente. De manera que se pueda favorecer una separación de carga más efectiva dentro de la molécula, y se aumente el rango de absorción de radiación el espectro UV-Vis, como lo sugieren investigaciones en el campo de diseño de **CSSC**^{37,47, 52,70}.

A su vez, los orbitales LUMO se localizaron principalmente en el extremo del **G_A** desplazándose progresivamente desde una pequeña contribución en el **G_D** hacia el acoplamiento π en el puente que conecta ambas regiones. En cuanto a la comparación entre los orbitales de la serie **A** con **B** (lado izquierdo de la **fig. 2** vs lado derecho) se puede notar que: mientras que la distribución en **A, A2 y A3** mantiene una secuencia más lineal y uniforme, en el caso de **B** y sus variantes aparece una pequeña desviación del acoplamiento de orbitales entre el primer anillo de furano, que comienza el puente conjugado, y el resto de la molécula hacia el **G_A**.

Por parte de las variantes **TPH- B2 y B3** con respecto a **B**, no se evidenciaron diferencias significativas en la distribución de orbitales, aparte de la contribución de los grupos metoxilo en **B3** para aumentar la densidad electrónica del sistema, que se extiende hacia el oxígeno de estos grupos funcionales. Adicionalmente, según la **fig. 2** para **TPH-C** se obtuvo que al incluir los anillos de tiofeno y dependiendo de su localización en la estructura molecular, se puede conseguir una contribución tanto en la densidad electrónica del HOMO como en la del LUMO, manteniendo la premisa de la distribución de orbitales localizados entre la región del **G_D** y la del extremo del **G_A**.

Ahora bien, la optimización de geometría molecular, de acuerdo con Bálint & Jäntschi⁷¹, constituye un procedimiento orientado a encontrar la configuración molecular de mínima energía sobre la superficie de energía potencial (PES) del sistema. Proceso implementado mediante cálculos iterativos en los que se evalúan y ajustan las posiciones atómicas para reducir gradualmente las fuerzas residuales sobre cada átomo hasta que se alcanza un punto estacionario (como un mínimo local o global de energía). Para lograrlo, se utilizan distintos niveles teóricos (semiempíricos, Hartree–Fock o DFT), que difieren en las aproximaciones matemáticas aplicadas al resolver la ecuación de Schrödinger. La selección del método y del conjunto de bases influye directamente en la precisión de la geometría final para análisis electrónicos como los orbitales moleculares o las propiedades ópticas.

Así, una vez alcanzada la convergencia geométrica y energética con el nivel de teoría 6-31G(d,p) por medio del método DFT, se obtuvo un análisis vibracional (cálculo de modos normales de vibración) para verificar que las estructuras encontradas correspondieran efectivamente a un mínimo de energía, lo que se manifiesta por la ausencia de frecuencias imaginarias (valores negativos) en el espectro vibracional⁴⁵, como se demuestra en la **fig. 4** como evidencia de los cálculos con Gaussian.

De esto, se encuentra que: los valores relativos de energía de optimización más negativos (del apartado "E(RB3LYP)") corresponden con **TPH- A3 y B3**, lo que indica una mayor estabilidad electrónica total. Este resultado es coherente al considerar la presencia de los grupos metoxilo, que aumentan la densidad electrónica del donador y favorecen la deslocalización π , estabilizando la estructura global del sistema. En general, la secuencia energética (**A3, B3 < A2, B2 < A, B**) va conforme al incremento en tamaño y conjugación del sistema a medida que se añaden sustituyentes. Asimismo, el momento dipolar crece sistemáticamente con las modificaciones moleculares realizadas. Los valores más altos en **TPH-A3** (11.96 Debye) y **TPH-B3** (11.51 Debye) se relacionan con una mayor separación de carga intramolecular, lo que puede favorecer la movilidad electrónica desde el **G_D** hasta el **G_A** en **CSSC**.

File Name	TPH-B3_optFreq	File Name	TPH-B2_freq	File Name	TPH-B_optFreq
File Type	.log	File Type	.log	File Type	.log
Calculation Type	FREQ	Calculation Type	FREQ	Calculation Type	FREQ
Calculation Method	RB3LYP	Calculation Method	RB3LYP	Calculation Method	RB3LYP
Basis Set	6-31G(d,p)	Basis Set	6-31G(d,p)	Basis Set	6-31G(d,p)
Charge	0	Charge	0	Charge	0
Spin	Singlet	Spin	Singlet	Spin	Singlet
E(RB3LYP)	-1947.06728148 a.u.	E(RB3LYP)	-1718.01833518 a.u.	E(RB3LYP)	-1641.86742816 a.u.
RMS Gradient Norm	0.00000221 a.u.	RMS Gradient Norm	0.00000296 a.u.	RMS Gradient Norm	0.00001240 a.u.
Imaginary Freq	0	Imaginary Freq	0	Imaginary Freq	0
Dipole Moment	11.5120 Debye	Dipole Moment	9.3216 Debye	Dipole Moment	8.6282 Debye
Point Group	C1	Point Group	C1	Point Group	C1
Job cpu time:	0 days 4 hours 47 minutes 8.0 seconds.	Job cpu time:	0 days 3 hours 44 minutes 49.0 seconds.	Job cpu time:	0 days 3 hours 5 minutes 26.0 seconds.
File Name	TPH-A_freq	File Name	TPH-A2_optFreq	File Name	TPH-A3_freq
File Type	.log	File Type	.log	File Type	.log
Calculation Type	FREQ	Calculation Type	FREQ	Calculation Type	FREQ
Calculation Method	RB3LYP	Calculation Method	RB3LYP	Calculation Method	RB3LYP
Basis Set	6-31G(d,p)	Basis Set	6-31G(d,p)	Basis Set	6-31G(d,p)
Charge	0	Charge	0	Charge	0
Spin	Singlet	Spin	Singlet	Spin	Singlet
E(RB3LYP)	-1641.86904304 a.u.	E(RB3LYP)	-1718.01955055 a.u.	E(RB3LYP)	-1947.06864501 a.u.
RMS Gradient Norm	0.00000526 a.u.	RMS Gradient Norm	0.00000194 a.u.	RMS Gradient Norm	0.00000417 a.u.
Imaginary Freq	0	Imaginary Freq	0	Imaginary Freq	0
Dipole Moment	9.3737 Debye	Dipole Moment	9.9984 Debye	Dipole Moment	11.9639 Debye
Point Group	C1	Point Group	C1	Point Group	C1
Job cpu time:	0 days 3 hours 59 minutes 53.0 seconds.	Job cpu time:	0 days 3 hours 32 minutes 0.0 seconds.	Job cpu time:	0 days 4 hours 50 minutes 53.0 seconds.

Figura 4. Pantallas de resultados de análisis de frecuencias pos-optimización para los colorantes tipo A y B.

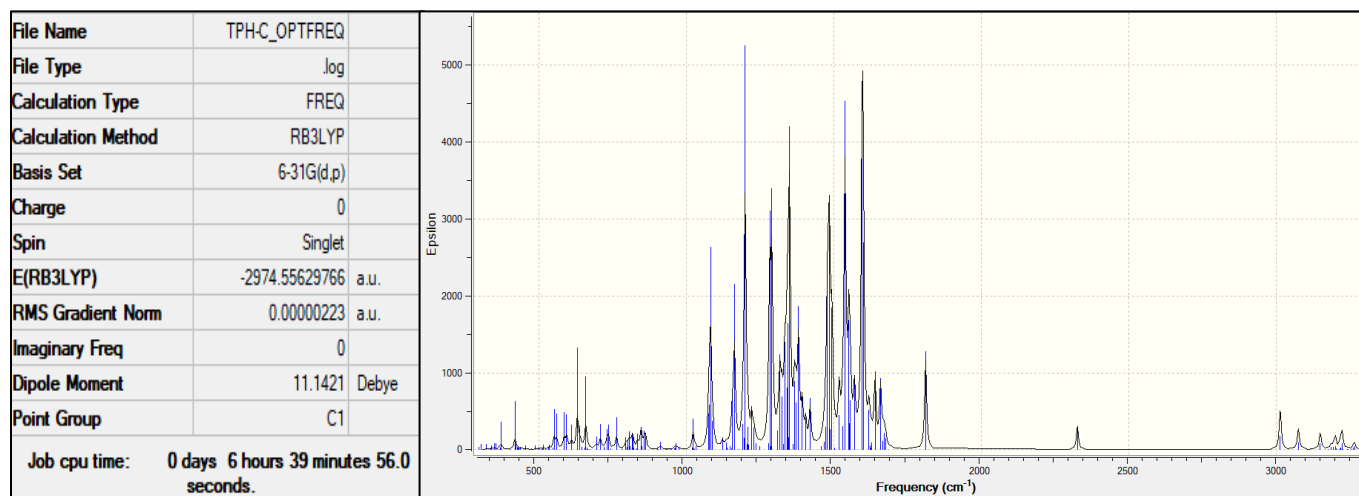


Figura 5. Pantalla de resultados de análisis de frecuencias pos-optimización de **TPH-C** y su espectro IR teórico.

Para **TPH-C** se encuentra una energía relativa aún más negativa con motivo de un mayor tamaño y extensión de la conjugación respecto a **A3/B3**, lo que mantiene la tendencia a estabilizar el sistema. Mientras que, considerando que los dos átomos de azufre en los anillos de tiofeno se encuentran en posiciones opuestas al recorrer el puente conjugado, podría encontrarse una cancelación parcial del momento dipolar de este segmento. Lo que podría ser un factor que presentó la ligera disminución en el momento dipolar neto del sistema respecto a **TPH- A3** y **B3**.

Entre los espectros IR teóricos encontrados para las moléculas analizadas se observa (a la derecha en la **fig. 5**) para **TPH-C** que: el pico de baja intensidad en torno a los 2300 cm^{-1} corresponde con la banda de estiramiento de un grupo nitrilo ($-\text{C}\equiv\text{N}$) como parte del **G_A**, mientras que en la región entre los $3000 - 3200\text{ cm}^{-1}$ se incluyen las vibraciones de estiramiento de los hidrógenos aromáticos asociados a la **TPH** en el **G_D**. Siguiendo las bandas ubicadas en frecuencias más altas, se logran evidenciar los modos de vibración de los hidrógenos aromáticos asociados al puente conjugado de **BDF**, de los anillos de tiofeno y el estiramiento característico del O-H en el ácido carboxílico del **G_A**. A su vez, en frecuencias más bajas, se halla un pico definido cerca de los 1800 cm^{-1} que se asocia con el **G_A**, puesto que en el ácido cianoacrílico se produce el estiramiento del C=O (como fragmento del ácido carboxílico). Finalmente, la aromaticidad del sistema se valida alrededor de los $1550-1600\text{ cm}^{-1}$ con las bandas de mayor intensidad para las vibraciones entre los enlaces dobles para los carbonos del sistema conjugado, que se va extendiendo desde la **TPH** en el **G_D** hasta el ácido cianoacrílico en el **G_D**.

3.2) Resultados de propiedades electrónicas y parámetros de reactividad:

Los parámetros de reactividad global obtenidos para los colorantes diseñados permiten analizar su estabilidad electrónica y capacidad de transferencia de carga en concordancia con lo descrito en la metodología.

De acuerdo con la siguiente tabla: para η_{dur} (relacionada con la resistencia a la deformación electrónica), se demuestra una disminución progresiva desde **TPH-A** (1.205 eV) hasta **TPH-C** (0.975 eV), lo cual resultó apropiado considerando que cuanto menor es la dureza, el colorante puede participar con mayor facilidad en procesos de transferencia electrónica.

Tabla 1. Energías de orbitales de frontera, diferencia energética (bandgap, **E_g**), dureza (η_{dur}), potencial químico (μ), poder electroaceptor (ω^+), electrodonador (ω^-) y electrofilicidad global (ω).

Tinte	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _{gap} (eV)	η_{dur} (eV)	μ (eV)	ω^+ (eV)	ω^- (eV)	ω (eV)
TPH-A	-5,13	-2,72	2,41	1,205	-3,925	4,581	8,506	6,392
TPH-A2	-5,16	-2,79	2,37	1,185	-3,975	4,828	8,803	6,667
TPH-A3	-4,91	-2,72	2,19	1,095	-3,815	4,875	8,690	6,646
TPH-B	-5,1	-2,71	2,39	1,195	-3,905	4,577	8,482	6,380
TPH-B2	-5,12	-2,76	2,36	1,180	-3,940	4,755	8,695	6,578
TPH-B3	-4,87	-2,7	2,17	1,085	-3,785	4,845	8,630	6,602
TPH-C	-4,75	-2,8	1,95	0,975	-3,775	5,542	9,317	7,308

Este comportamiento concuerda con la reducción de la **E_g** (alrededor de 2.4 eV en los sistemas A y B) y con la mayor deslocalización electrónica generada por la incorporación del enlace alquino y los grupos metoxi (y posteriormente con la sustitución de anillos de tiofeno), configuraciones que tienden a potenciar el acoplamiento intramolecular y a favorecer la excitación fotoinducida. De parte del potencial químico (μ), se mantuvo en un rango de -3.98 a -3.78 eV, lo que sugiere una estabilidad electrónica global y una disposición para aceptar densidad electrónica tras la inyección del electrón hacia el semiconductor; en este sentido, para excitar un electrón desde su estado fundamental, se debe suministrar una energía equivalente a la **E_g**. Paralelamente, los valores del poder/capacidad de carácter electroaceptor (ω^+) y electrodonador (ω^-) aumentan de manera gradual con las modificaciones realizadas, alcanzando sus máximos en el colorante **TPH-C** (5.542 eV y 9.317 eV, respectivamente). Estos resultados evalúan positivamente la capacidad de donar electrones al TiO_2 y la posibilidad de regenerarse rápidamente a través del electrolito, condición necesaria para procesos de conversión fotovoltaica. Mientras que el índice de electrofilicidad (ω) es un factor que cuantifica la energía de estabilización que un sistema obtiene cuando logra aceptar carga electrónica adicional. Después de inyectar un electrón por medio del **G_A**, el colorante queda en un estado oxidado. Este estado debe ser revertido cuando se obtiene la regeneración de electrones por medio del electrolito (par redox). Un valor alto sugiere que la especie oxidada tiene una fuerte capacidad electrofílica para recuperar los electrones del nucleófilo (el ion yoduro, I^-).

Así para los colorantes **TPH- A3, B3 y C** se encontraron los indicadores más apropiados: baja dureza, potencial químico moderado y buena capacidad donadora y aceptora. Estas características sugieren una transferencia de carga intramolecular adecuada. Sin embargo, se requiere modificar ligeramente la región del **G_D** para **TPH-C**, debido que, aunque logró disminuirse la **E_g**, su nivel de energía **E_{HOMO}** se encontró por debajo del potencial teórico de reducción, lo que podría dificultar el proceso de regeneración de electrones con el par redox. Aunque, para tener un resultado más preciso, se deben considerar efectos de solvatación y aumentar el nivel de teoría empleado para garantizar resultados más comparables si se acompaña de un diseño experimental.

En el análisis de niveles energéticos para **E_g** mostrados en la **fig. 6**, se observa que todos los colorantes a excepción de **TPH-C** presentan niveles HOMO (azul) más bajos que el potencial redox del par I^-/I_3^- (≈ -4.8 eV) y niveles LUMO (rojo) por encima del borde de la **E_{CB}** del **TiO₂** (≈ -4.0 eV). Esta disposición permite un correcto funcionamiento de una **CSSC**, ya que garantiza que el electrón excitado pueda inyectarse eficientemente desde el LUMO del colorante hasta el **TiO₂**, y que pueda regenerarse desde el HOMO por efecto del par redox. En los colorantes estudiados, la **E_g** varía entre 1.95 y 2.41 eV. Las moléculas **TPH-B3** y **TPH-A3** presentan ligeros descensos en la brecha energética respecto a **TPH- A y B**, lo que sugiere que las modificaciones estructurales (incorporación de alquino y grupos metoxi) aumentaron la conjugación π y dieron consigo una mayor deslocalización electrónica. De acuerdo con el trabajo de Lopera et al. en el 2024, una disminución del bandgap está directamente relacionada con una mayor facilidad de excitación electrónica y, por tanto, con una mejor capacidad de absorción de luz y de transferencia de carga en el diseño de colorantes⁵¹.

Al observar los diferentes niveles de energía, se encuentra que las modificaciones realizadas permitieron aumentar la **E_{HOMO}** del sistema. Así que, para una mayor optimización de la **E_g** se podrían sustituir los dos hidrógenos aromáticos del puente conjugado en el **BDT** por grupos funcionales de carácter electroaceptor para fortalecer la **E_{LUMO}**, al estabilizar los orbitales deslocalizados sobre el sistema conjugado, lo cual tiende a mejorar la capacidad del colorante para absorber luz en la región visible del espectro

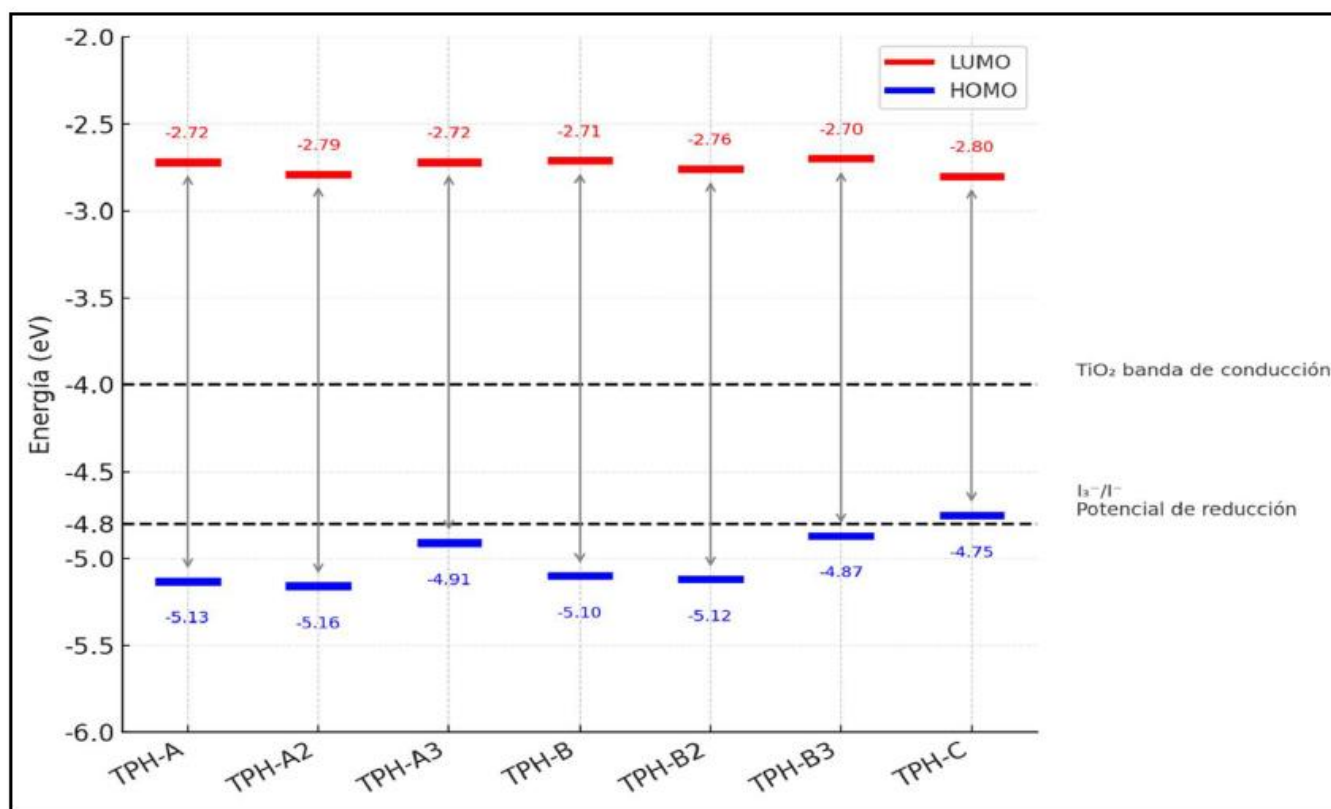


Figura 6. Comparación de niveles teóricos (B3LYP / 6-31G(d,p)) de energía HOMO LUMO para los colorantes diseñados respecto a la banda de conducción del **TiO₂** y el potencial redox del electrolito.

3.3) Espectros UV-Vis simulados y continuación de la determinación de propiedades optoelectrónicas:

Del análisis de E_g se puede complementar con los espectros de absorción UV-Vis (**fig. 7 y 8**), que proporcionan información adicional que permita predecir cómo estos colorantes afectarán la eficiencia η de una **CSSC**. Así, se obtuvieron los espectros de absorción teóricos a partir de los datos calculados (primeros tres estados de transición electrónica) para determinar las energías de excitación vertical, longitudes de onda de máxima absorción, fuerza del oscilador (f) y **LHE**, y demás parámetros registrados en la **tabla 2**. De los colorantes diseñados, se encuentra que presentan espectros de absorción similares, con dos bandas de absorción bien definidas en las regiones ultravioleta y visible (a excepción de **TPH-C** que tiene una banda más ancha en la región visible).

Tabla 2. Resultados de espectroscopía UV-Vis y propiedades calculadas.

Tinte	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	f	E_{ex} (eV)	LHE	E_{dye}^*	ΔG_{inject}	ΔG_{reg}	Voc
A3	426,2	2,23	2,91	0,994	2,00	-2,00	-0,11	1,28
	338,1	0,02	3,67					
	315,7	0,18	3,93					
B3	417,2	1,49	2,97	0,968	1,90	-2,10	-0,07	1,30
	336,7	0,35	3,68					
	326,6	0,91	3,8					
A2	417,7	2,22	2,97	0,994	2,19	-1,81	-0,36	1,21
	332,4	0,09	3,73					
	313,7	0,09	3,95					
B2	408,0	1,54	3,04	0,971	2,08	-1,92	-0,32	1,24
	332,6	0,34	3,73					
	322,7	0,79	3,84					
A	415,9	1,81	2,98	0,985	2,15	-1,85	-0,33	1,28
	325,6	0,05	3,81					
	309,5	0,10	4,01					
B	409,9	1,15	3,02	0,930	2,08	-1,92	-0,30	1,29
	331,4	0,44	3,74					
	313,0	0,59	3,96					
C	453,3	2,55	2,74	0,997	2,01	-1,99	0,05	1,20
	365,4	0,17	3,39					
	339,6	0,41	3,65					

Las transiciones más intensas ($\lambda_{\text{máx}} \approx 408\text{--}453$ nm, $f = 1.15\text{--}2.55$) corresponden a excitaciones de la transición electrónica HOMO→LUMO del tipo $\pi\text{--}\pi^*$. El desplazamiento hacia longitudes de onda más largas en **A3** (426 nm) y en **C** (453 nm) respecto a **A** y **B** se asocia a una mayor deslocalización electrónica promovida por los grupos metoxi y, en el caso de **C**, por un sistema conjugado extendido con la adición de los grupos tiofeno. Se evidenció entre isómeros **A** y **B**, que mientras que **A** generalmente tenía unas transiciones más intensas durante la excitación electrónica en la región visible (alrededor de 420 nm), la serie **B** tenía esta característica más localizada la región UV. Los valores de **LHE** fueron mayormente favorables con el resultado más bajo para el colorante **TPH-B** (0.93).

La fuerza del oscilador (f) es una magnitud adimensional que indica, para el sistema en estudio, su capacidad de absorción (radiación UV-Vis) a una longitud de onda en específico. Por ejemplo, la banda de absorción UV-Vis de mayor intensidad correspondió con **TPH-C** alrededor de los 453 nm. Adicionalmente, los valores de ΔG_{inject} (-1.8 a -2.1 eV) indican una inyección termodinámicamente favorable de electrones hacia la banda de conducción del TiO_2 , al igual que unos resultados favorables de ΔG_{reg} . A excepción de **TPH-C** cuyo criterio de espontaneidad para recuperar un electrón del electrolito se ve afectado por su energía HOMO, debido a que no se encuentra bien alineada con el potencial de reducción del par redox (cerca de los -4.8 eV). En cuanto a la estimación teórica del **Voc** en la celda, se encontraron resultados que oscilaban entre 1,2–1,3 eV, lo cual es compatible con el E_{LUMO} si queda lo suficientemente por encima del borde de la banda de conducción de TiO_2 .

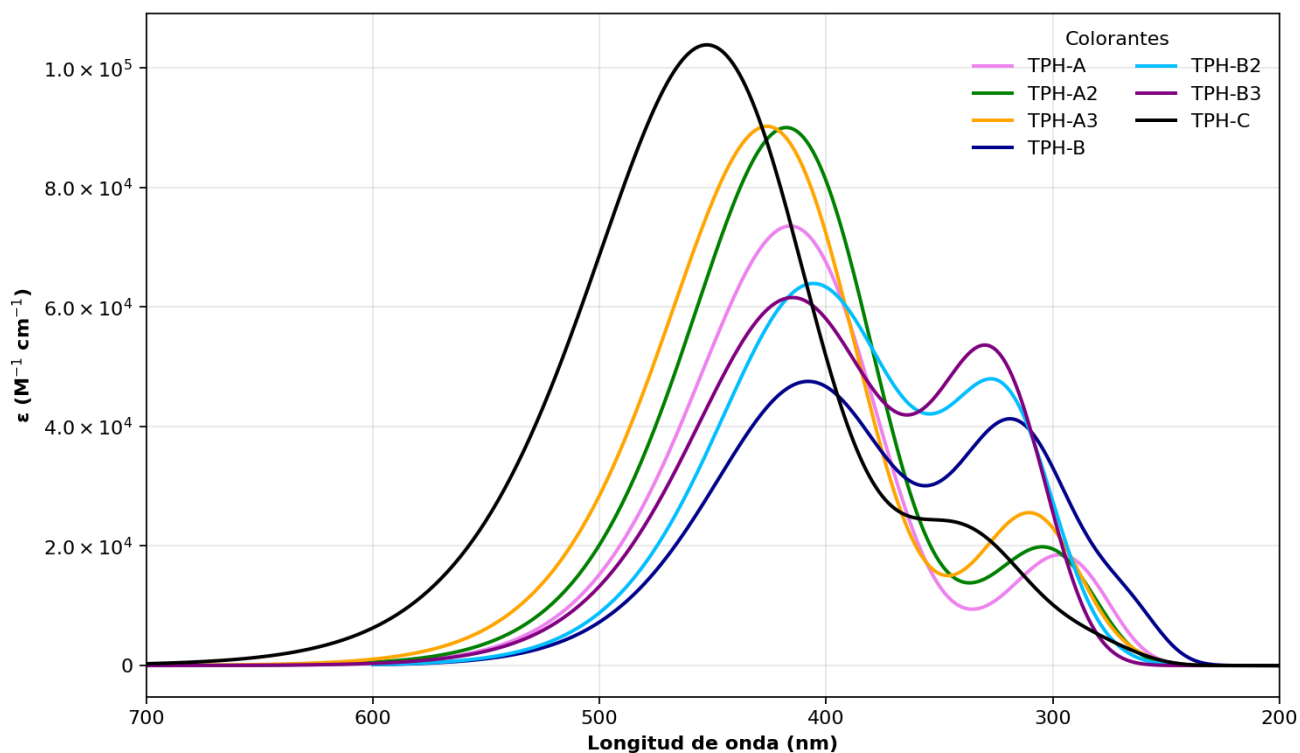


Figura 7. Comparación de espectros de absorción teóricos en la región UV-Vis de los colorantes diseñados.

Los espectros UV-Vis de las series A, B y C muestran una evolución mayormente favorable de la $\lambda_{\text{máx}}$ en función de las modificaciones estructurales introducidas en los colorantes. En la serie A, el compuesto **TPH-A** presentó una banda principal en la región visible azul, acompañada de una contribución secundaria en el UV cercano. Con respecto a **TPH-A2**, se observó una banda de mayor intensidad con un leve desplazamiento batocrómico, en forma de una ligera estabilización del estado excitado como consecuencia de una mayor deslocalización electrónica. Este efecto se acentúa en **TPH-A3**, donde el máximo de absorción se desplaza hacia mayores longitudes de onda (hasta un máximo de 426.3 nm), evidenciando una ligera extensión del sistema conjugado.

Mientras que, en la serie B el comportamiento fue similar, pero con máximos de menor intensidad, con absorción desplazada hacia longitudes de onda levemente más cortas en comparación con la serie A, lo que sugiere transiciones electrónicas de mayor energía. Asimismo, **TPH-B** demostró un $\lambda_{\text{máx}}$ en la región azul del visible, mientras que **TPH-B2** presentó un ligero corrimiento hipsocrómico, atribuible a que (en este caso) podría haberse reducido el solapamiento orbital entre el G_D y el resto del sistema conjugado, debilitando la deslocalización de la distribución electrónica entre el G_D y el G_A . Finalmente, **TPH-B3** exhibió un corrimiento batocrómico respecto a los otros miembros de la serie B, recuperando parte del desplazamiento hacia el rojo y reflejando una mejora en el acoplamiento intramolecular.

En el caso de **TPH-C** se encontró un desplazamiento batocrómico más pronunciado, lo que se relaciona con una transición electrónica de menor energía, en concordancia con una conjugación más extensa en el sistema.

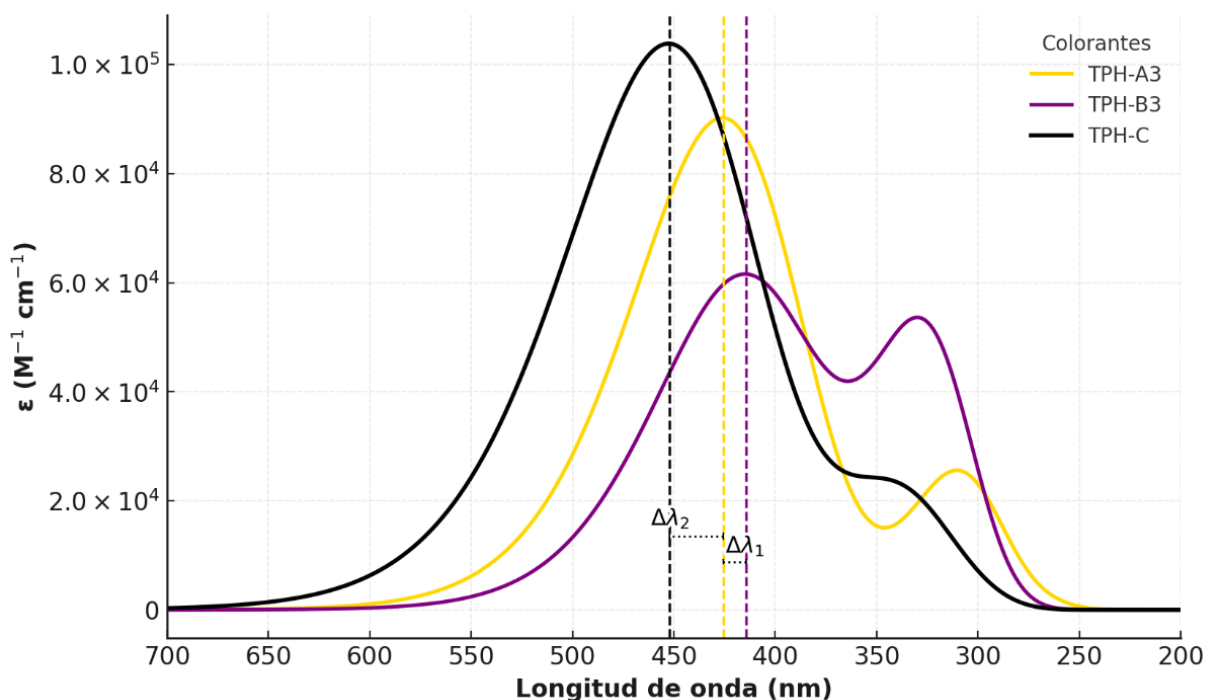


Figura 8. Comparación de desplazamientos en longitudes de onda de máxima absorción en la región UV-Vis para los colorantes **TPH- A3, B3 y C**.

En la figura anterior, se comparan los desplazamientos de la longitud de onda de máxima absorción al considerar la disminución de la E_g del colorante **TPH- A3 y C**, y entre los isómeros **A3 y B3** con: $\Delta\lambda_1$ (A3 vs B3) presentando una diferencia de 9 nm donde A3 está desplazado más al rojo respecto a B3. Mientras que $\Delta\lambda_2$ (A3 vs C) da consigo una variación de 27.1 nm, al considerar que A3 está desplazado hacia la región UV respecto a C.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos evidencian que las modificaciones estructurales introducidas (principalmente la incorporación los grupos metoxi y la adición de anillos de tiofeno entre el G_D , puente y G_A) favorecen una mayor deslocalización electrónica y una reducción efectiva de la brecha energética con respecto a los colorantes diseñados **TPH- A y B** ($E_g \approx 2,4$ eV), condiciones que potencian el acoplamiento intramolecular y mejoran la respuesta fotoinducida de los colorantes. Los niveles de energía HOMO y LUMO de la mayoría de los colorantes están bien alineados respecto al nivel de conducción del TiO_2 y al potencial redox I^-/I_3^- , lo que significa que pueden inyectar electrones hacia el semiconductor y regenerarse posteriormente. El LUMO se localiza principalmente sobre el espaciador π y grupo aceptor del colorante, lo que favorece la transferencia electrónica hacia el TiO_2 . Los colorantes demostraron máximos de absorción en la región visible (350–700 nm), lo cual demuestra su capacidad de captación de luz solar con valores aceptables de **Voc, LHE y ΔG_{inject}** .

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Dirección General de Investigaciones (DGI) de la Universidad Santiago de Cali por el apoyo institucional brindado a través del proyecto de investigación No. 935-621124-655, mediante el cual fue posible la adquisición del equipo y los recursos necesarios para la realización y desarrollo del presente trabajo de investigación. Así como también, al Dr, Sergio Tostado, director del trabajo de grado, por su acompañamiento y orientación en el desarrollo del proyecto.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Liu, H., & Han, P. (2024). Renewable energy development and carbon emissions: The role of electricity exchange. *Journal of Cleaner Production*, 439. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140807>.
2. Iswara, A. P., Purnomo, J. D. T., Hsieh, L.-H. C., Farahdiba, A. U., & Huruta, A. D. (2022). More Is More? The Inquiry of Reducing Greenhouse Gas Emissions in the Upstream Petroleum Fields of Indonesia. *Sustainability*, 14(11), 6865. <https://doi.org/10.3390/su14116865>.
3. Wang, Y., & Lei, T. (2024). Influencing mechanisms of renewable energy development on carbon emission intensity in China. *Journal of Environmental Management*, 372. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123402>.
4. Singh, A., Pope, F. D., Radcliffe, J., Luiu, C., Bakare, H., Bartington, S. E., Bonsu, N. O., Bryson, J. R., Cheeseman, N., Flowe, H., Krause, S., Newbigging, K., Nunan, F., Reardon, L., Rogers, C. D. F., Rowlingson, K., & Thomson, I. (2024). Delivering sustainable climate action: reframing the sustainable development goals. *Npj Climate Action*, 3(1). <https://doi.org/10.1038/s44168-024-00194-2>.
5. Kablar, N. A. (2019). Renewable energy: Wind turbines, solar cells, small hydroelectric plants, biomass, and geothermal sources of energy. *Journal of Energy and Power Engineering*, 13(4), 162-172. <https://doi.org/10.17265/1934-8975/2019.04.004>.
6. Pannok, M., Finkbeiner, M., Fasel, H., Riese, J., & Lier, S. (2020). Transformable decentral production for local economies with minimized carbon footprint. *ChemBioEng Reviews*, 7(6), 216-228. <https://doi.org/10.1002/cben.202000008>.
7. Miliin, I. A., Mungiu Pupazan, M. C., Rehman, A., Chirtoc, I. E., & Ecobici, N. (2022). Examining the Relationship between Rural and Urban Populations' Access to Electricity and Economic Growth: A New Evidence. *Sustainability*, 14(13), 8125. <https://doi.org/10.3390/su14138125>.
8. Ali, A. O., Elgohr, A. T., El-Mahdy, M. H., Zohir, H. M., Emam, A. Z., Mostafa, M. G., Al-Razgan, M., Kasem, H. M., & Elhadidy, M. S. (2025). *Advancements in photovoltaic technology: A comprehensive review of recent advances and future prospects. Energy Conversion and Management: X* (Vol. 26). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2025.100952>.
9. Mirzakhani, A., & Pishkar, I. (2023). Finding the best configuration of an off-grid PV-wind-fuel cell system with battery and generator backup: A remote house in Iran. *Journal of Solar Energy Research*, 8(2), 1380-1392. <https://doi.org/10.22059/jser.2023.349781.1259>.
10. Alam, M. S., Al-Ismail, F. S., Abido, M. A., & Salem, A. (2020). High-Level Penetration of Renewable Energy with Grid: Challenges and Opportunities. *IEEE Access*. (Vol. 8), 190277-190299. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.3031481>.
11. Falcone, P. M. (2023). Sustainable Energy Policies in Developing Countries: A Review of Challenges and Opportunities. *Energies* (Vol. 16, Issue 18). *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* (MDPI). <https://doi.org/10.3390/en16186682>.
12. Al-Ezzi, A. S., & Ansari, M. N. M. (2022). Photovoltaic Solar Cells: A Review. *Applied System Innovation*, 5(4), 67. <https://doi.org/10.3390/asi5040067>.
13. Di Sabatino, M., Hendawi, R., & Sanchez Garcia, A. (2024). Silicon solar cells: Trends, manufacturing challenges, and AI perspectives. *Crystals*, 14(2), 167. <https://doi.org/10.3390/cryst14020167>.
14. Hendi, A. A., Alanazi, M. M., Alharbi, W., Ali, T., Awad, M. A., Ortashi, K. M., Aldosari, H., Alfaifi, F. S., Qindeel, R., Naz, G., & Alsheddi, T. H. (2023). Dye-sensitized solar cells constructed using titanium oxide nanoparticles and green dyes as photosensitizers. *Journal of King Saud University - Science*, 35(3). <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102555>.
15. S., R., M.R., V., Ammasi, A., & Kaliyamurthy, J. (2025). Anthocyanin and betalain pigments assisted green synthesis of TiO₂: A sustainable and cost-effective approach for dye-sensitized solar cells photoanodes. *Optical Materials*, 160. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2025.116710>.
16. Nasyori, A., Patunrengi, I. I., & Arofiati Noor, F. (2024). Investigate the utilization of novel natural photosensitizers for the performance of dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Journal of King Saud University - Science*, 36(9). <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2024.103423>.
17. Schoden, F., Detzmeier, J., Schnatmann, A. K., Blachowicz, T., & Schwenzfeier-Hellkamp, E. (2022). Investigating the Remanufacturing Potential of Dye-Sensitized Solar Cells. *Sustainability (Switzerland)*, 14(9). <https://doi.org/10.3390/su14095670>.
18. Schoden, F., Dotter, M., Knepelkamp, D., Blachowicz, T., & Schwenzfeier-hellkamp, E. (2021). Review of state of the art recycling methods in the context of dye sensitized solar cells. *Energies* (Vol. 14, Issue 13). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/en14133741>.

19. Avilés-Betanzos, R., Oskam, G., & Pourjafari, D. (2023). Low-Temperature Fabrication of Flexible Dye-Sensitized Solar Cells: Influence of Electrolyte Solution on Performance under Solar and Indoor Illumination. *Energies*, 16(15), 5617. <https://doi.org/10.3390/en16155617>.
20. Iswarya, S., Dharshini, A., Scholastica Mary Vithiya, B., & Augustine Arul Prasad, T. (2025). Evolving smart homes to exploring space, dye-sensitized solar cells (DSSC) as a sustainable energy model for the future world—A review. *Next Energy* (Vol. 8). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.nxener.2025.100328>.
21. Li, B., Hou, B., & Amaratunga, G. A. J. (2021). Indoor photovoltaics, The Next Big Trend in solution-processed solar cells. *InfoMat* (Vol. 3, Issue 5, pp. 445–459). Blackwell Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1002/inf2.12180>.
22. Bruzzi, M., Cappelli, I., Fort, A., Pozzebon, A., & Vignoli, V. (2022). Development of a Self-Sufficient LoRaWAN Sensor Node with Flexible and Glass Dye-Sensitized Solar Cell Modules Harvesting Energy from Diffuse Low-Intensity Solar Radiation. *Energies*, 15(5). <https://doi.org/10.3390/en15051635>.
23. Korir, B. K., Kibet, J. K., & Ngari, S. M. (2024). A review on the current status of dye-sensitized solar cells: Toward sustainable energy. *Energy Science and Engineering* (Vol. 12, Issue 8, pp. 3188–3226). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/ese3.1815>.
24. Badawy, S. A., Salem, K. E., Fadda, A. A., Abdel-Latif, E., & Elmorsy, M. R. (2024). Advancements in metal-free organic dyes: Achieving over 10% efficiency in DSSCs. *Dyes and Pigments*, 225. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2024.112096>.
25. Lee, C. P., Li, C. T., & Ho, K. C. (2017). Use of organic materials in dye-sensitized solar cells. *Materials Today* (Vol. 20, Issue 5, pp. 267–283). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.01.012>.
26. Consiglio, G., Gorczyński, A., Spoto, G., Petralia, S., & Forte, G. (2024). Computational exploration of panchromatic dye-sensitized solar cells with broad visible to near-infrared absorption: a density functional theory study. *New Journal of Chemistry*, 48(22), 10026–10037. <https://doi.org/10.1039/d4nj00924j>.
27. Wulansari, A. D., Hayati, D., Long, D. X., Choi, K., & Hong, J. (2023). Hydroxycinnamic acid derivatives for UV-selective and visibly transparent dye-sensitized solar cells. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-17236-6>.
28. Fetouh, H. A., Dissouky, A. E., Salem, H. A., Fathy, M., Anis, B., & Hady Kashyout, A. E. (2024). Synthesis, characterization and evaluation of new alternative ruthenium complex for dye sensitized solar cells. *Scientific Reports*, 14(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-66808-1>.
29. Ennehary, S., Toufik, H., Bouzzine, S. M., Lazrak, M., & Lamchouri, F. (2023). Theoretical investigation for dye-sensitized solar cells: effect of donor variation on the optoelectronic properties and charge transfer parameters. *Research on Chemical Intermediates*, 49(4), 1731–1754. <https://doi.org/10.1007/s11164-023-04971-2>.
30. Kumar, V., & Chetti, P. (2023). The impact of aromatic π -spacers and internal acceptors in triphenylamine dyes for DSSCs: A DFT approach. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 123. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2023.108512>.
31. Yusuf, A. K. N. M., Mustafar, S., Borines, M. L., Kusumawati, E. N., & Hashim, N. (2022). Versatility of photosensitizers in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 12(6), 8543–8560. <https://doi.org/10.33263/BRIAC126.85438560>.
32. Deka, R., Bora, S. R., & Kalita, D. J. (2023). Hopping transport in triphenylamine and indoline based semiconductors in the context of dye sensitized solar cells: A DFT Study. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 123. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2023.108514>.
33. Lee, M. W., Kim, J. Y., Lee, H. G., Cha, H. G., Lee, D. H., & Ko, M. J. (2021). Effects of structure and electronic properties of D- π -A organic dyes on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, 54, 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.05.060>.
34. Khadiri, A., Warad, I., Abuelizz, H. A., Touhami, M. E., Oudda, H., & Zarrouk, A. (2024). Predicting photovoltaic parameters using DFT and TD-DFT calculations of novel triphenylamine-based organic dyes: The effect of the internal or auxiliary acceptors on photovoltaic performance for DSSC. *Solar Energy*, 279. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2024.112832>.
35. A. Slimi, M. Hachi, A. Fitri, A. T. Benjelloun, M. Benzakour & M. Mcharfi. (2020). DFT and TD-DFT study of novel triphenylamine based organic dyes for dye-sensitized solar cells, *5th International Conference on Renewable Energies for Developing Countries (REDEC)*, Marrakech, Morocco, pp. 1-6, doi: [10.1109/REDEC49234.2020.9163607](https://doi.org/10.1109/REDEC49234.2020.9163607).
36. Balasaravanan, R., Sadhasivam, V., Siva, A., Pandi, M., Thanasekaran, G., & Arulvasu, C. (2016). Synthesis, Characterization and Photophysical Studies of D- π -A Based Conjugated Triphenylamine Derivatives. *ChemistrySelect*, 1(11), 2792–2801. <https://doi.org/10.1002/slct.201600608>.

37. Mustafa, F. M., Abdel Khalek, A. A., Mahboob, A. A., & Abdel-Latif, M. K. (2023). Designing Efficient Metal-Free Dye-Sensitized Solar Cells: A Detailed Computational Study. *Molecules*, 28(17). <https://doi.org/10.3390/molecules28176177>.
38. Hasan, M. A., Rahman, I. M. M., Uddin, J., & Chowdhury, F. I. (2024). Study of photosensitizer dyes for high-performance dye-sensitized solar cells application: A computational investigation. *Chemical Physics Impact*, 9, 100719. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2024.100719>.
39. Conradie, J. (2024). Effective dyes for DSSCs—Important experimental and calculated parameters. *Energy Nexus* (Vol. 13). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2024.100282>.
40. Ramasamy, S. (2021). Organic photosensitizers containing fused indole-imidazole ancillary acceptor with triphenylamine donor moieties for efficient dye-sensitized solar cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5), 3475–3483. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.248>.
41. Zang, X. F., Cheng, H., Chen, M., Zhang, Y., Huang, T., & Xia, H. ling. (2021). The role of the π -bridge length in the performance of diketopyrrolopyrrole-based organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Synthetic Metals*, 281. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116916>.
42. Steparuk, A. S., Irgashev, R. A., Zhilina, E. F., Emets, V. v., Grinberg, V. A., Krivogina, E. v., Belova, E. v., Lazarenko, P. I., Rusinov, G. L., & Kozyukhin, S. A. (2022). Performance evaluation of dye-sensitized solar cells (DSSCs) based on metal-free thieno[3,2-b]indole dyes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(9), 6307–6317. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-07805-w>.
43. Du, J., Fortney, A., Washington, K. E., Biewer, M. C., Kowalewski, T., & Stefan, M. C. (2017). Benzo[1,2-B:4,5-b']difuran and furan substituted diketopyrrolopyrrole alternating copolymer for organic photovoltaics with high fill factor. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(30), 15591–15600. <https://doi.org/10.1039/c7ta04618a>.
44. Tripathi, A., Ganjoo, A., & Chetti, P. (2020). Influence of internal acceptor and thiophene based π -spacer in D-A- π -A system on photophysical and charge transport properties for efficient DSSCs: A DFT insight. *Solar Energy*, 209, 194–205. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.08.084>.
45. Kaur, N., Mughal, E. U., Naeem, N., Sadiq, A., Zafar, M. N., & Alzahrani, A. Y. A. (2025). Terpyridine-based metal complexes: a combined experimental and DFT investigation of electronic and vibrational properties. *Structural Chemistry*. <https://doi.org/10.1007/s11224-025-02607-245>.
46. Ahmed, M., Malhotra, S. S., Yadav, O., Monika, Saini, C., Sharma, N., Gupta, M. K., Mohapatra, R. K., & Ansari, A. (2024). DFT and TDDFT exploration on electronic transitions and bonding aspect of DPA and PTDC ligated transition metal complexes. *Journal of Molecular Modeling*, 30(5). <https://doi.org/10.1007/s00894-024-05912-5>.
47. Anthony, W. O., Abubakar, M. K., Obiyenwa, K. G., Abdulsalami, I. O., Salaw, O. W., & Semire, B. (2025). Computational design of phenoxazine and phenothiazine dye sensitizers with improved charge separation for application in DSSCs: a DFT study. *Discover Chemistry*, 2(1), 263. <https://doi.org/10.1007/s44371-025-00352-3>.
48. Jabbar, M. L. (2021). Computational studies on electronic and optical properties of dopamine derivatives structure: A DFT study. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*, 30(1), 279–284. <https://doi.org/10.1515/jmbm-2021-0030>.
49. Xiao, B. B., Huang, Q. Y., Wu, J., Song, E. H., & Jiang, Q. (2022). Tetragonal transition metal selenide for hydrogen evolution. *Applied Surface Science*, 591. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153249>.
50. Roohi, H., & Mohtamadifar, N. (2022). The role of the donor group and electron-accepting substitutions inserted in π -linkers in tuning the optoelectronic properties of D- π -A dye-sensitized solar cells: a DFT/TDDFT study. *RSC Advances*, 12(18), 11557–11573. <https://doi.org/10.1039/d2ra00906d>.
51. Lopera, A., Vélez, E., Restrepo, J., & Polo, V. (2024). A DFT study on natural sensitizers with donor- π -acceptor architecture based on 1,7-diazaheptametine for applications in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC). *Computational and Theoretical Chemistry*, 1232. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2023.114450>.
52. Carella, A., Borbone, F., & Centore, R. (2018). Research progress on photosensitizers for DSSC. *Frontiers in Chemistry* (Vol. 6, Issue SEP). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00481>.
53. Kzar Al-Masoodi, K. O., Rafiq, I., Assyry, A. el, & Derouiche, A. (2021). DFT/TD-DFT Study of Donor π -Acceptor Organic Dye models contained Triarylamine for an Efficient Dye-Sensitized Solar Cell. *Journal of Physics: Conference Series*, 1963(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1963/1/012012>.
54. Mol, W., & van Heerwaarden, C. (2025). Mechanisms of surface solar irradiance variability under broken clouds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 25(8), 4419–4441. <https://doi.org/10.5194/acp-25-4419-2025>.
55. Bachtiar, M. I., Agustina, M. N. P., Hariyani, L. W., & Nurosyid, F. (2019). Effect of dye variation on DSSC efficiency. *Journal of Physics: Conference Series*, 1153(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1153/1/012097>.

56. Olyaei, A., Zanjanchi, F., Farzogi, M., & Sadeghpour, M. (2025). Comparative Study of Electronic Structure and Photophysical Properties of Some New LawsONE Dyes in Dye-Sensitized Solar Cells by DFT and TD-DFT. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 19(2), 336–347. <https://doi.org/10.1134/S1990793125700071>.
57. Ouared, I., & Rekis, M. (2021). Efficient triphenylamine-based organic sensitizers for dye sensitized solar cells: Density functional theory study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1202. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113309>.
58. Islam, N., & Ghosh, D. C. (2012). On the electrophilic character of molecules through its relation with electronegativity and chemical hardness. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(2), 2160–2175. <https://doi.org/10.3390/ijms13022160>.
59. Chakraborty, D., & Chattaraj, P. K. (2021). Conceptual density functional theory based electronic structure principles. *Chemical Science*, 12(18), 6264–6279. <https://doi.org/10.1039/d0sc07017c>.
60. Gázquez, J. L., Cedillo, A., & Vela, A. (2007). Electrodonating and electroaccepting powers. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(10), 1966–1970. <https://doi.org/10.1021/jp065459f>.
61. Kirenga, P., Mkoma, S. L., Mlowe, S., Msambwa, Y., Kiruri, L. W., Jacob, F. R., Mghaya, J. E., Kinunda, G. A., & Deogratias, G. (2022). Influence of heteroatoms on the optoelectronic properties of triphenylamine-based dyes for DSSCs application: A computational approach. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1210. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113644>.
62. Tegegn, D. F., Belachew, H. Z., Wirtu, S. F., & Salau, A. O. (2024). Geometry, reactivity descriptors, light harvesting efficiency, molecular radii, diffusion coefficient, and oxidation potential of RE(I)(CO)₃Cl(TPA-2, 2'-bipyridine) in DSSC application: DFT/TDDFT study. *BMC Chemistry*, 18(1). <https://doi.org/10.1186/s13065-024-01218-y>.
63. Deogratias, G., Seriani, N., Pogrebnyaya, T., & Pogrebnoi, A. (2020). Tuning optoelectronic properties of triphenylamine based dyes through variation of pi-conjugated units and anchoring groups: A DFT/TD-DFT investigation. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 94. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2019.107480>.
64. Lin, Y. Z., Yeh, C. W., Chou, P. T., Watanabe, M., Chang, Y. H., Chang, Y. J., & Chow, T. J. (2014). Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene and benzo[1,2-b:4,5-b']difuran based organic dipolar compounds for sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 109, 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.04.043>.
65. Rajapaksha, I. N., Wang, J., Leszczynski, J., & Scott, C. N. (2023). Investigating the Effects of Donors and Alkyne Spacer on the Properties of Donor-Acceptor-Donor Xanthene-Based Dyes. *Molecules*, 28(13). <https://doi.org/10.3390/molecules28134929>.
66. Kim, S. H., Choi, J., Sakong, C., Namgoong, J. W., Lee, W., Kim, D. H., Kim, B., Ko, M. J., & Kim, J. P. (2015). The effect of the number, position, and shape of methoxy groups in triphenylamine donors on the performance of dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 113, 390–401. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.09.014>.
67. Hussein, H. H., & Fadhil, G. F. (2025). Investigation of structural and conformational stability, electronic transition, NLO, FMO, and DSSC parameters of trans-dichloro-nitro chalcone isomers: a DFT insight. *Journal of Computational Electronics*, 24(5). <https://doi.org/10.1007/s10825-025-02378-3>.
68. Arifin, N. M., Mhd Noor, E. E., Mohamad, F., Mohamad, N., & Mohamed Muzni, N. H. (2024). Enhancing the Properties of Nanostructure TiO₂ Thin Film via Calcination Temperature for Solar Cell Application. *Energies*, 17(14). <https://doi.org/10.3390/en17143415>.
69. Makowska-Janusik, M., Filipecka-Szymczyk, K., Pelczarski, D., Stampor, W., & Zalas, M. (2025). The Adsorption of Ru-Based Dyes on the TiO₂ Surface to Enhance the Photovoltaic Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell Devices. *Molecules*, 30(6), 1312. <https://doi.org/10.3390/molecules30061312>.
70. Arunkumar, A., Anbarasan, P. M., & Ju, X. H. (2024). Acceptor tuned effect on the D-π-A-based organic efficient sensitizers for optoelectronic properties using quantum chemical study. *Optical and Quantum Electronics*, 56(4). <https://doi.org/10.1007/s11082-023-06196-4>.
71. Bálint, D., & Jäntschi, L. (2021). Comparison of Molecular Geometry Optimization Methods Based on Molecular Descriptors. *Mathematics*, 9(22), 2855. <https://doi.org/10.3390/math9222855>.