

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey

Campus Monterrey



Modelación de sistemas moleculares

Q2002B, Grupo 603

Profesores:

Diego Alfonso Crespo Yapur

Rafael Grande Aztatzi

Reporte Final

Estudiantes:

Arely Daniela Pérez Haro | A01638009

Elí Padua Hernandez | A01735441

Ari Emilio Núñez Menéndez | A01752718

05 de diciembre de 2025

Evaluación Computacional de Sistemas Donador–Aceptor Basados en DPP para Celdas Solares Orgánicas: Análisis Electrónico y Óptico por DFT y TD-DFT

Arely Daniela Pérez Haro, Elí Padua Hernandez, Ari Emilio Núñez Menéndez. Estudiantes de Ingeniería en Nanotecnología, ITESM Campus Monterrey.

Abstract

En este trabajo se evaluó computacionalmente una serie de cinco sistemas donador–aceptor basados en un núcleo de dicetopirrollopirrol (DPP) funcionalizado con distintos grupos terminales, con el objetivo de analizar su potencial como materiales donadores en celdas solares orgánicas (OSCs). Las geometrías fueron optimizadas mediante DFT (PBE [31]/def2-SVP [32]) y posteriormente se calcularon propiedades electrónicas y ópticas mediante TD-DFT empleando el funcional CAM-B3LYP [33]. Se determinaron niveles frontera, brechas electrónicas, energías ópticas (Eopt), transiciones de máxima absorción (Emax) y espectros UV-Vis simulados. Adicionalmente, se estimaron energías de reorganización mediante un esquema simplificado para evaluar el transporte de carga. Los resultados muestran que todos los derivados presentan niveles LUMO superiores al del aceptor PCBM, permitiendo la transferencia electrónica, mientras que varios compuestos exhiben Eopt dentro del rango visible. En conjunto, los derivados B, D y E destacan como los candidatos más prometedores para su uso como materiales donadores en dispositivos fotovoltaicos orgánicos.

Introducción

Las celdas solares orgánicas (OSCs) representan una alternativa prometedora dentro de las tecnologías fotovoltaicas debido a su bajo costo de fabricación, flexibilidad mecánica y posibilidad de ajuste electrónico mediante diseño molecular.[1–7]

Como se observa en la **Figura 1**. En una celda solar orgánica la capa donadora absorbe la radiación incidente y promueve la excitación electrónica. Este proceso genera un excitón que migra hacia la interfase D–A, donde ocurre la separación

de cargas y la transferencia del electrón hacia el LUMO del aceptor (PCBM en este trabajo).[4,6,8–9]

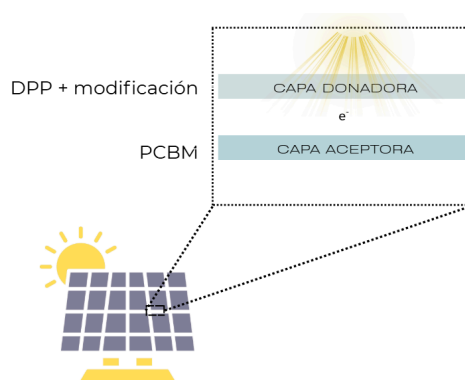


Figura 1. Diagrama ilustrativo del funcionamiento de un dispositivo D-A. En este trabajo se estudia una serie de sistemas donadores basados en un núcleo

dicetopirrolopirrol (DPP) funcionalizado con cinco grupos aceptores distintos en los extremos del conjugado. [4,9].

El análisis se enfoca en caracterizar:

- Los niveles HOMO y LUMO
- La brecha electrónica (gap HOMO-LUMO)
- Brecha óptica (Eopt)
- La transición de máxima absorción (Emax)
- La viabilidad de transferencia electrónica al aceptor de referencia PCBM, usando ampliamente en OSCs. [3,5–8]

Estas propiedades permiten evaluar qué tan eficiente podría ser cada derivado de DPP como donador en un sistema fotovoltaico.[4,6]

El núcleo DPP mostrado en **Figura 2**, fue elegido por su uso extenso en literatura, por su notable estabilidad fotoquímica, así como facilidad de modificación química mediante sustituyentes que permiten ajustar su absorción y solubilidad.

Obsérvese en la **Figura 2**, la elección de los aceptores para el DPP se eligieron de la siguiente manera, maleimida por su uso clásico y electronegatividad, Benzodithiophene-4,8-dione (BDTD) mejora la planaridad y transporte de carga por rigidez estructural, 1-4 dimetoxibenceno nos permite contrastar

con los otros candidatos al ser más débil y ser un derivado de un aromático, yodobenceno por ser voluminoso y relativamente electronegativo polarizable, por último el 4-nitroanilina al ser atrayente electrónico, donde el grupo amino puede crear un sistema D - A.

Metodología

Teniendo ya elegido al DPP y sus modificaciones se realizó la geometría por medio de Avogadro [34] posteriormente los cinco sistemas basados en DPP se optimizaron empleando teoría funcional de la densidad (DFT).

Todas las geometrías se optimizaron con el funcional PBE [31] con el conjunto de bases def2-SVP. [32] Se usó el criterio de convergencia TightSCF y el aproximado IR. [24] en el programa ORCA v.6 [34], verificando la ausencia de frecuencias imaginarias .

Posteriormente, se calculadora los espectros y propiedades electrónicas mediante TD-DFT a partir del funcional híbrido CAM-B3LYP [33] con misma base y aproximación que en la optimización, esto para obtener las energías del primer estado excitado (Eopt), la transición de máxima absorción (Emax) y los espectros de UV-Vis. Y finalmente se realizó otro cálculo para las energías de reorganización simplificada.

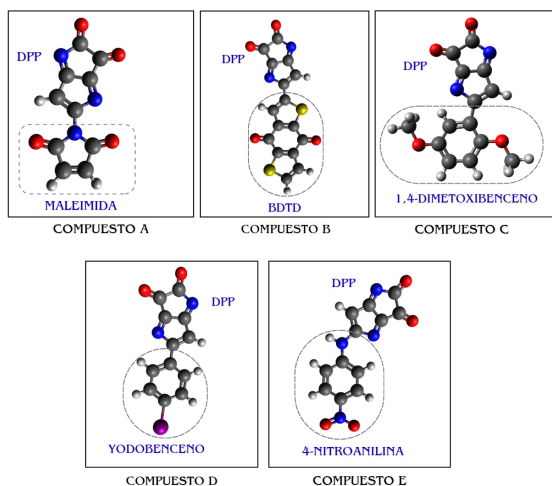


Figura 2. Estructuras optimizadas de los cinco derivados evaluados.

La energía del primer estado excitado que realmente absorbe luz (E_{opt}), es decir el primer pico que tiene una fuerza de oscilador significativa, tomando el primer valor de fosc que es significativo.

Por su parte, la transición con mayor fuerza de oscilador (E_{max}), siendo el pico dominante (de mayor intensidad) de espectro se obtiene del mayor valor fosc dentro de las 50 raíces calculadas.

Así mismo, se determinó la brecha electrónica ($E_{\text{Homo}} - E_{\text{Lumo}}$) y se analizó la alineación energética con el aceptor PCBM para evaluar la viabilidad de transferencia electrónica.

Finalmente, las energías de reorganización se estimaron mediante el esquema simplificado, utilizando optimizaciones del estado cargado en el nivel PBE [31] /def2-SVP [32]. La energía de reorganización se obtuvo como la

diferencia entre la energía del catión calculado en la geometría neutra (sin relajación) y la energía del mismo catión tras su optimización geométrica: $\lambda \approx E_{\text{catión, neutra}} - E_{\text{catión, optimizado}}$

Este enfoque permite obtener una aproximación razonable del costo de reorganización estructural asociado al transporte de carga, sin incrementar significativamente el costo computacional.

Resultados

Antes de analizar los valores calculados, se muestra en la **Figura 3**. El modelo energético empleado para evaluar la eficiencia potencial de cada derivado de DPP como donador. En este esquema se representa la alineación HOMO–LUMO entre un donador genérico y el aceptor de referencia PCBM, así como la brecha electrónica requerida para facilitar la transferencia del electrón hacia el LUMO del aceptor.

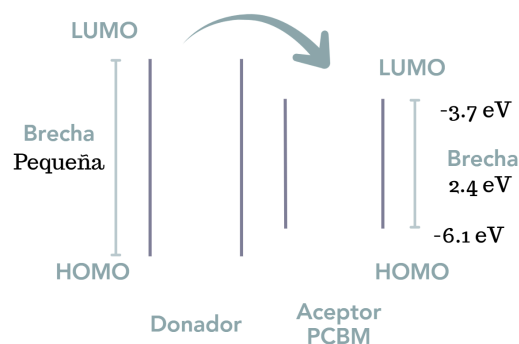


Figura 3. Modelo ilustrativo de la alineación energética entre el donador y el PCBM, mostrando la brecha electrónica y la dirección de transferencia del electrón.

Cómo se observa en la **Tabla 1**. Los candidatos (A - E) Aunque tienen brechas ópticas grandes tienen un LUMO mayor que el LUMO del aceptor PCBM.

Compuesto	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Brecha HOMO-LUMO (eV)
Compuesto A	-8.71	-3.25	5.46
Compuesto B	-8.51	-3.60	4.90
Compuesto C	-7.49	-3.03	4.45
Compuesto D	-8.22	-3.39	4.83
Compuesto E	-8.22	-3.45	4.77

Tabla 1. Energías HOMO, LUMO y brechas electrónicas (E_{gap}) de los compuestos A–E calculadas mediante DFT (PBE/def2-SVP).[31,32]

Como se observa en la **Figura 4**, todos los candidatos presentan niveles LUMO por encima del valor del aceptor PCBM (~3.7 eV), lo que permite la transferencia electrónica desde el donador hacia el aceptor. Además, los valores se encuentran cercanos al borde energético del PCBM, lo cual favorece una transferencia eficiente sin una pérdida excesiva de energía.

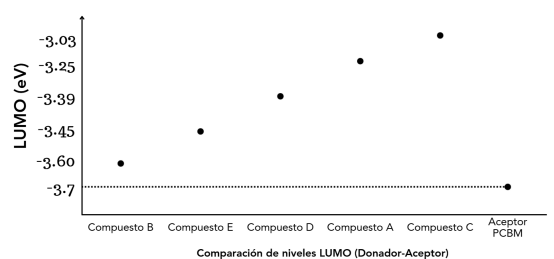


Figura 4. Comparación de los niveles LUMO de los compuestos A–E con respecto al aceptor PCBM.

Los valores de Eopt obtenidos (2.45 – 2.87 eV) se encuentran dentro o muy cercanos al intervalo considerado ideal para donadores orgánicos eficientes (2.0 – 2.8 eV).

Esto indica que los compuestos B, C, D y E presentan el comportamiento más favorable para iniciar la excitación electrónica con un costo energético adecuado y hacer posible la transferencia del electrón de LUMO a LUMO de donador a aceptor.

Por otro lado, los valores de Emax calculados (4.24 – 5.64 eV) confirman que estos sistemas poseen transiciones electrónicas intensas dentro de la región óptica relevante. En particular, los compuestos B, C, D y E caen dentro del intervalo típico reportado para donadores eficientes (3.5 – 5.5 eV), reforzando su potencial fotovoltaico.

Compuesto	Eopt (eV)	Emax (eV)
Deseable	1.65 - 3.25 (Visible)	
Compuesto A	2.88	5.64
Compuesto B	2.75	4.39
Compuesto C	2.50	4.49
Compuesto D	2.73	5.12
Compuesto E	2.46	4.24

Tabla 2. Energía óptica (Eopt) y energía del máximo absorbente (Emax) calculadas mediante TD-DFT para los compuestos A–E.

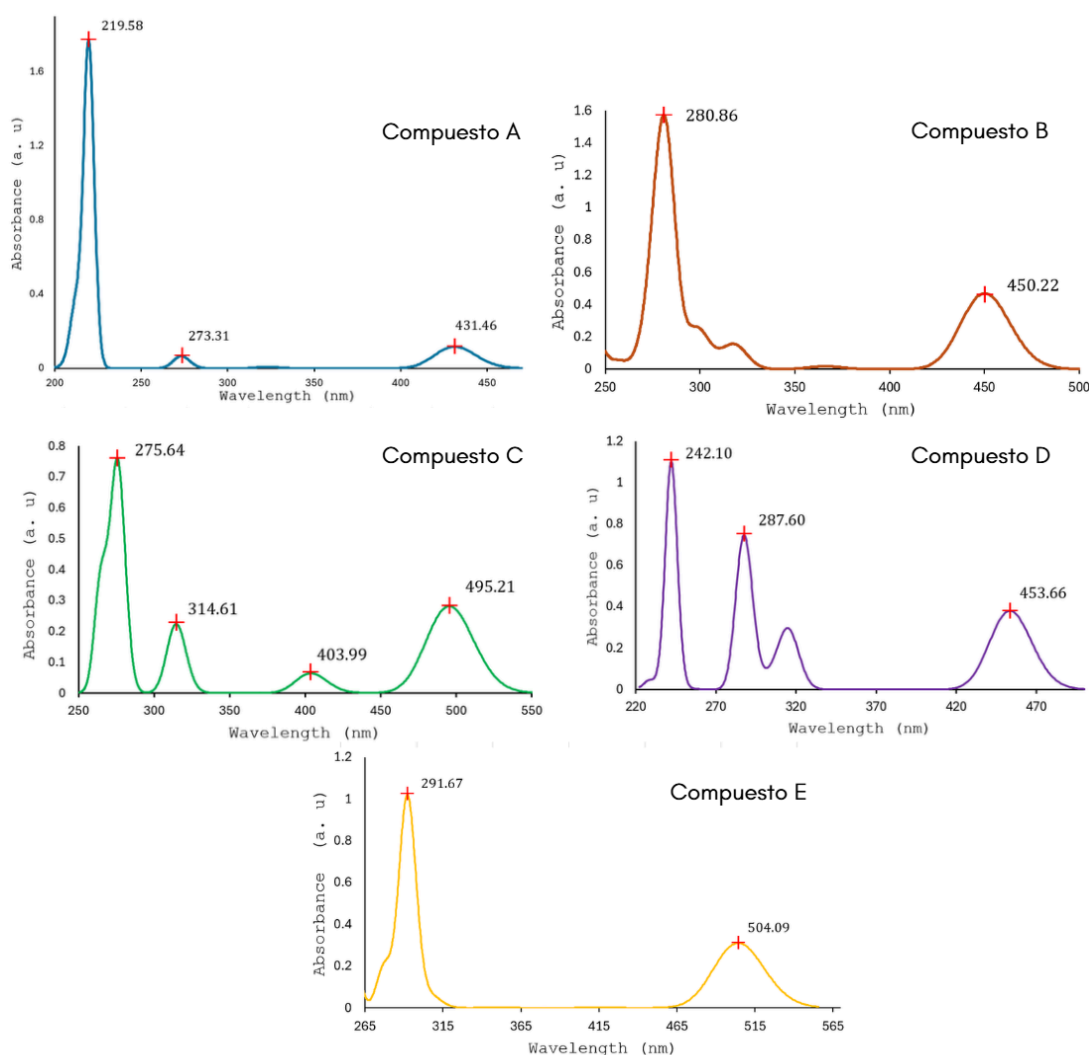


Figura 5. Espectros UV–Vis simulados para los compuestos A–E. Se muestran los valores de λ_{ax} correspondientes a las transiciones electrónicas de mayor intensidad para cada sistema.

Los espectros UV–Vis simulados muestran que cada compuesto presenta múltiples transiciones electrónicas, pero solo algunas exhiben intensidades significativas, correspondientes a los valores de λ_{ax} marcados en la **Figura 5**.

Para todos los compuestos A–E, el primer máximo intenso coincide con la energía E_{opt} previamente calculada, lo que confirma que esta transición corresponde al primer estado excitado con relevancia óptica. Asimismo, los máximos secundarios observados concuerdan con

las energías E_{max} determinadas mediante TD-DFT.

Los valores de λ_{ax} obtenidos se encuentran dentro de las regiones típicas para donadores orgánicos conjugados, indicando que estos sistemas absorben luz en un rango adecuado para aplicaciones fotovoltaicas. En particular, los compuestos B, C, D y E muestran transiciones intensas dentro del intervalo

esperado, lo que refuerza su potencial como materiales donadores en celdas solares orgánicas.

Compuesto	λ (eV)
Deseable	$(\lambda \leq 0.20)$ ó $(0.20 - 0.30)$
Compuesto A	2.51
Compuesto B	0.13
Compuesto C	0.39
Compuesto D	0.22
Compuesto E	0.23

Figura 6. Energías de reorganización simplificado de los compuestos A-E

En las energías de reorganización se espera un valor de $\lambda \leq 0.20$ eV o, en su defecto, aceptable de $(0.20 - 0.30)$. Como se observa en la **Figura 6**, el compuesto A presenta un valor de 2.51 eV, muy por encima de lo esperado, por lo que queda completamente descartado.

Por otro lado, el compuesto C también se descarta debido a su valor de 0.39 eV, ligeramente por arriba del límite aceptable. En contraste, los compuestos B, D y E muestran valores dentro del rango deseable, siendo adecuados para un buen transporte de carga. Entre ellos, destaca el compuesto B, que presenta el valor más bajo (0.13 eV), colocándolo como el candidato más óptimo en comparación con los demás.

Conclusiones

En este estudio se evaluaron cinco derivados de DPP funcionalizados con distintos grupos aceptores, con el objetivo de determinar su viabilidad como

donadores frente al aceptor de referencia PCBM en celdas solares orgánicas.

Los cálculos DFT iniciales con PBE/def2-SVP [31, 32] subestimaron las brechas electrónicas, por lo que se aplicó CAM-B3LYP [33] para obtener niveles frontera y propiedades ópticas más realistas para sistemas conjugados. Con este método corregido, todos los compuestos presentaron niveles LUMO superiores al del PCBM (≈ -3.7 eV), cumpliendo la condición fundamental para permitir la transferencia electrónica tras la excitación. Además, la diferencia entre el LUMO del donador y el del PCBM se mantuvo moderada, lo que favorece la separación de carga sin generar pérdidas energéticas excesivas.

El análisis óptico mediante TD-DFT mostró que cuatro compuestos (A, B, D y E) presentan valores de E_{opt} y E_{max} dentro del rango deseable para donadores orgánicos ($E_{opt} \approx 2.0-2.8$ eV; $E_{max} \approx 3.5-5.5$ eV) o muy cercanos a él, además de transiciones intensas dentro del espectro visible, lo cual sugiere una adecuada captación de luz. El compuesto C mostró desviaciones importantes y menor probabilidad de absorción eficiente.

Integrando la información electrónica y óptica, los compuestos B, D y E destacan como los candidatos más prometedores. Estos sistemas combinan:

- LUMO favorable para transferencia hacia PCBM,
- Absorción significativa en el visible,
- Valores de E_{opt} y E_{max} dentro del intervalo esperado,

- Perfiles espectrales congruentes con la participación efectiva en procesos fotovoltaicos.
- Valores de energías de reorganización dentro del rango deseable.

En conjunto, los resultados sugieren que estos derivados de DPP son plataformas potencialmente eficientes para el diseño de donadores orgánicos en celdas solares, dejando como trabajo futuro el análisis de energías de reorganización y simulaciones excitónicas completas para validar su desempeño en materiales reales.

Por último cabe destacar que el compuesto B es el candidato más ideal ya que fue aquel que cumplió de mejor manera todos los requisitos mencionados anteriormente.

Contribuciones:

Ari: redacción y estructura de la Introducción, búsqueda y síntesis de bibliografía, análisis e interpretación de resultados ya calculados, redacción de la comparación con trabajos experimentales y apoyo en conclusiones, corrección de estilo y edición final del reporte y de las diapositivas.

Bibliografía

[1] J. Phys. Chem. B 2024, 128, 32, 7888–7902.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c03167>

[2] Phys. Chem. Chem. Phys., 2011,13, 13942-13950.

<https://doi.org/10.1039/C1CP20591A>

[3] Chem. Sci., 2024, 15, 13650.

[10.1039/D4SC03352C](https://doi.org/10.1039/D4SC03352C)

[4] López-Estrada O, Laguna HG, Barrueta-Flores C, Amador-Bedolla C. Reassessment of the Four-Point Approach to the Electron-Transfer Marcus-Hush Theory. ACS Omega. 2018;3(2):2130-2140. Published 2018 Feb 21. [doi:10.1021/acsomega.7b01425](https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01425)

[5] Dreuw, A., & Head-Gordon, M. (2005). Single-reference ab initio methods for excited states. <https://doi.org/10.1021/cr0505627>

[6] Martin, R. L. (2003). Natural transition orbitals. J. Chem. Phys., 118, 4775 <https://doi.org/10.1063/1.1558471>

[7]Cave, R. J., & Newton, M. D. (1997). Generalization of the Mulliken–Hush treatment for electron transfer. *J. Chem. Phys.*, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)01310-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)01310-5)

[8] Würthner, F. (2016). Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures. *Chem.* <https://doi.org/10.1039/B401630K>

[9] PubChem. SID 275092656. PubChem Substance Database. National Center for Biotechnology Information. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/275092656>

[10] PubChem. Tiophene. PubChem Compound Database. National Center for Biotechnology Information. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8030>

- [11] PubChem. Fluorene. PubChem Compound Database. National Center for Biotechnology Information.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6853>
- [12] PubChem. Diketopyrrolopyrrole. PubChem Compound Database. National Center for Biotechnology Information.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diketopyrrolopyrrole>
- [13] PubChem. Perylenediimide. PubChem Compound Database. National Center for Biotechnology Information.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Perylenediimide>
- [14] Rajaram, S., Shivanna, R., Kandappa, S. K., Narayan, K. S. Nonplanar Perylene Diimides as Potential Alternatives to Fullerenes in Organic Solar Cells.
<https://doi.org/10.1021/jz301047d>
- [15] Yadagiri, B., Narayanaswamy, K., Kumar, V., Maricherla, H., Ravva, M. k., Singh, S. P., Sharma, G. D. Novel Low-Bandgap Organic Dyads Derived from Diketopyrrolopyrrole for Efficient Single-Component Organic Solar Cells.
<https://doi.org/10.1002/solr.202400749>
- [16] Adan M., Kashif, M., Irshad, Z., Hussain, R., Darwish, H. W., Lim, J. Advancing optoelectronic characteristics of Diketopyrrolopyrrole-Based molecules as donors for organic and as hole transporting materials for perovskite solar cells.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124615>
- [17] Cao, J., Yang, S. Progress in perylene diimides for organic solar cell applications.
<https://doi.org/10.1039/d1ra08484d>
- [18] ScienceDirect Topics. Optical Gap.
<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/optical-gap>
- [19] Marcus, R. A. Electron Transfer Reactions in Chemistry. Theory and Experiment. Rev. Mod. Phys. 1993, 65, 599–610
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.65.599>
- [20] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A New Hybrid Exchange–Correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method. Chem. Phys. Lett. 2004, 393, 51–57.
[10.1016/j.cplett.2004.06.011](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011)
- [21] Qu, S.; Tian, H. Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Materials for Organic Photovoltaics. Chem. Commun. 2012, 48, 3039–3051.
<https://doi.org/10.1039/C2CC17886A>
- [22] Chandran, D.; Lee, K.-S. Diketopyrrolopyrrole: A Versatile Building Block for Organic Photovoltaic Materials. Macromol. Res. 2013, 21, 272–283.
<https://doi.org/10.1007/s13233-013-1141-3>
- [23] Liu, Q.; Bottle, S. E.; Sonar, P. Developments of

Diketopyrrolopyrrole-Dye-Based Organic Semiconductors for a Wide Range of Applications in Electronics. *Adv. Mater.* 2020, 32, 1903882.

<https://doi.org/10.1002/adma.201903882>

[24] Tang, A.; Zhan, C.; Yao, J.; Zhou, E. Design of Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Small Molecules for Organic-Solar-Cell Applications. *Adv. Mater.* 2017, 29, 1600013.

<https://doi.org/10.1002/adma.201600013>

[25] Bao, W.; Li, R.; Dai, Z.; Tang, J.; Shi, X.; Geng, J.; et al. Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Materials and Its Applications: A Review. *Front. Chem.* 2020, 8, 679.

<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00679>

[26] Jin, R.; Wang, K. Rational Design of Diketopyrrolopyrrole-Based Small Molecules as Donating Materials for Organic Solar Cells. *Int. J. Mol. Sci.* 2015, 16, 20326–20343.

<https://doi.org/10.3390/ijms160920326>

[27] Yin, Q.-R.; Miao, J.-S.; Wu, Z.; Chang, Z.; Wang, J.; Wu, H.-B.; Cao, Y. Rational Design of Diketopyrrolopyrrole-Based Oligomers for High Performance Small Molecular Photovoltaic Materials via an Extended Framework and Multiple Fluorine Substitution. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3,

11575–11586.

<https://doi.org/10.1039/C5TA00367A>

[28] Kozma, E.; Catellani, M. Perylene Diimides Based Materials for Organic Solar Cells. *Dyes Pigm.* 2013, 98, 160–179.

<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.02.011>

[29] Mishra, A.; Bäuerle, P. Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012, 51, 2020–2067.

<https://doi.org/10.1002/anie.201102326>

[30] Dou, L.; Liu, Y.; Hong, Z.; Li, G.; Yang, Y. Low-Bandgap Near-IR Conjugated Polymers/Molecules for Organic Electronics. *Chem. Rev.* 2015, 115, 12633–12665.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00165>

[31] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.

[32] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.

[33] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51.

[34] Neese, F. *The ORCA program system. Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2012, 2, 73–78.

[34] Hanwell, M. D.; et al. *Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform*. **J. Cheminformatics** 2012, 4, 17