

Modelado computacional de complejos dinucleares de cobre(I) y evaluación como sensibilizadores para celdas solares tipo Grätzel

Ricardo Moreno-Inzunza¹, Jesús Baldenebro-López^{1,†}, Juan Pedro Palomares-Báez², Rody Soto-Rojó¹ y Daniel Glossman-Mitnik³

¹Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa. Prol. Ángel Flores y Fuente de Poseidón, S/N, C.P. 81223, Los Mochis, Sinaloa; México

²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua, Circuito Universitario s/n, Campus II, Chihuahua 31125, Chih., Mexico

³Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial, C.P. 31136, Chihuahua, Chihuahua; México

Resumen

Dos complejos homolépticos dinucleares a base de cobre(I) y ligandos de piridil-triazol con sustituyentes de tiazol y tiadiazol se estudiaron por medio de cálculos de Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). Las propiedades optoelectrónicas fueron determinadas para su evaluación como potenciales sensibilizadores en celdas solares tipo Grätzel (DSSCs). Los compuestos estudiados mostraron propiedades estructurales deseables, presentando geometrías del tipo balancín sobre los centros de coordinación con valores de τ_4 entre 0.42 y 0.45. Los niveles energéticos del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) de los complejos dinucleares se encontraron en -6.59 eV y -3.17 eV para el primer complejo y en -6.66 eV y -3.36 eV para el segundo compuesto, respectivamente. Además, las propiedades de absorción de luz visible los posicionan como excelentes candidatos para su utilización tanto como sensibilizadores como co-sensibilizadores debido a la variedad de bandas formadas, alcanzando los 526 nm, y las transiciones metal-ligando registradas.

Keywords: DFT, complejos dinucleares, Cu(I), DSSC, co-sensibilizadores

†Autor de correspondencia: Jesús Baldenebro-López *Correo electrónico:* jesus.baldenebro@uas.edu.mx

DOI: <https://doi.org/10.59730/rer.v12n57a5>

Recibido: 14 de agosto, 2025 Revisado: 9 de septiembre, 2025 Aceptado: 30 de septiembre, 2025 Publicado: 2 de octubre, 2025

1. Introducción

La evolución de las tecnologías fotovoltaicas a lo largo de los años ha convergido en el desarrollo de las celdas solares sensibilizadas por colorante (O'Regan & Grätzel 1991) (DSSCs, por sus siglas en inglés), una alternativa que destaca por su sencillez de fabricación y su potencial en aplicaciones de energía renovable. Estos dispositivos constan de varias capas de materiales específicos. En primer lugar, se necesita un ánodo, el cual se ajusta sobre un vidrio conductor transparente que permita el paso de la luz solar. En la parte inferior del ánodo se impregna un semiconductor poroso, siendo el dióxido de titanio (TiO_2) de los más utilizados debido a su bajo costo y sencillez de fabricación, además de un buen desempeño. A este semiconductor se le adhiere un compuesto que sea capaz de absorber radiación solar en el intervalo del visible del espectro electromagnético, al cual se le conoce como colorante o sensibilizador. Tanto el semiconductor como el colorante se cubren de un electrolito, donde uno de los más utilizados en estos dispositivos son el yoduro-triioduro (I^-/I_3^-). Por último, se añade un cátodo y un vidrio transparente, de tal manera que exista un flujo de corriente entre el ánodo y el cátodo (Conradie 2024). Para que se genere dicha corriente es necesario que se cumplan varias condiciones en cuanto a los materiales a utilizar y el proceso de producción de energía se puede dividir en cinco pasos relevantes (véase la Fig. 1). La luz solar incide sobre la celda provocando la excitación electrónica del sensibilizador. Este último, promueve un electrón del orbital molecular más alto ocupado (HOMO, por sus siglas en inglés) al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO, por sus siglas en inglés). (2) El electrón se transfiere a la banda de conducción (BC) del TiO_2 . Para que esto ocurra, el nivel energético LUMO debe encontrarse por encima de la banda de conducción del semiconductor, siendo de -4.0 eV para el TiO_2 . (3) El sensibilizador al quedar en estado oxidado, se regenera a partir del electrolito. La condición que se necesita para que la transferencia sea adecuada es que el nivel HOMO del colorante se encuentre por debajo del potencial redox del electrolito (-4.8 eV para el I^-/I_3^-) y por encima de la banda de valencia (BV) del TiO_2 . (4) El electrón inyectado en la BC del semiconductor se transfiere hacia el cátodo. (5) Por último, el

cátodo se encarga de transferir el electrón hacia el electrolito. Estos pasos se repiten de manera cíclica generando la corriente eléctrica (Korir et al. 2024).

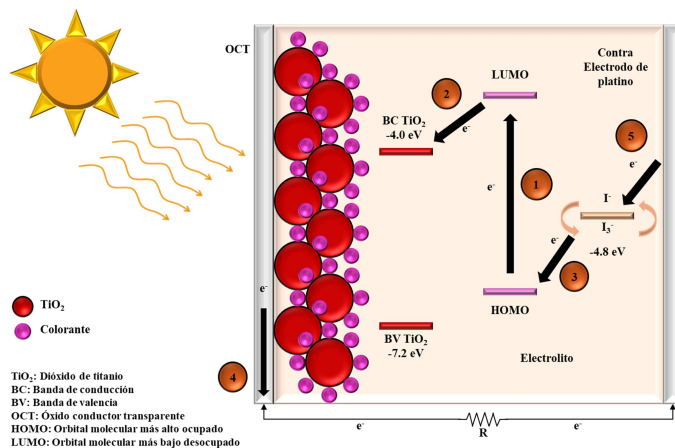


Figura 1. Diagrama de operación de una celda solar sensibilizada por colorante.

Dentro de los compuestos que han tenido mejor desempeño son los complejos de Rutenio(II), que tienen la característica de presentar estados excitados entre los 300 y los 700 nm (Portillo-Cortez et al. 2019). Otras propiedades interesantes de estos complejos son los altos tiempos de vida de los estados excitados, los cuales mejoran la transferencia de los electrones al TiO_2 (Zhao et al. 2012). Sin embargo, la desventaja de estos sensibilizadores es que la extracción y purificación del rutenio son de alto costo y con impactos negativos al medio ambiente. Una alternativa al uso de los sensibilizadores de complejos de Ru(II) son los complejos de Cu(I), los cuales presentan características similares a los derivados de rutenio. Entre estas características destacan las transferencias de carga metal-ligando en la zona del visible, tiempos de vida de estado excitado relativamente altos, facilidad de conducción de carga hacia el semiconductor, entre otras (Housecroft

& Constable 2022). Además, los complejos de Cu(I) presentan ventajas adicionales como lo es la facilidad de síntesis de estos materiales, el bajo costo de producción de estos y el impacto medioambiental se ve reducido en gran medida (Fagnani et al. 2023). En este sentido, los complejos dinucleares de Cu(I) han surgido también como una alternativa en el ámbito de la co-sensibilización en conjunto con los complejos de Ru(II) disminuyendo en un 50 % la cantidad de este material y manteniendo eficiencias relativas bastante prometedoras (Peñuelas et al. 2023). Algunas propiedades de importancia pueden ser predichas por modelos de química computacional, reduciendo la cantidad de posibles candidatos en esta aplicación, así como los tiempos de producción con una gran aproximación. Dentro de la gran variedad de modelos existentes en la química computacional, los métodos basados en Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) (Hohenberg & Kohn 1964, Kohn & Sham 1965) son los más utilizados, lo cual se debe a la gran aproximación de los resultados teóricos a los experimentales y a su bajo costo computacional. Algunas propiedades que pueden ser determinadas por DFT son las estructuras de menor energía, propiedades vibracionales, cargas puntuales, niveles energéticos de los orbitales moleculares, densidades electrónicas, entre otras (Conradie 2024). El presente trabajo trata con el análisis computacional por medio de (TD-)DFT de dos complejos dinucleares de cobre(I) para evaluar las propiedades optoelectrónicas de interés en el campo de aplicación de sensibilizadores en DSSCs.

2. Metodología

Los complejos dinucleares de la Fig. 2 fueron optimizados con el paquete computacional Gaussian 16 Rev. C (Frisch et al. 2016), para obtener las geometrías de menor energía. Para ello, también se analizaron las frecuencias vibracionales en las cuales se constató la no existencia de frecuencias imaginarias. El nivel de cálculo DFT utilizado fue M06/6-31G(d)+DZVP (Godbout et al. 1992, Hehre et al. 1969, Sosa et al. 1992, Zhao & Truhlar 2008), donde el conjunto base DZVP se utilizó para el centro metálico de Cu(I) mientras que el conjunto base 6-31G(d) se usó para el resto de los átomos (C, H, O y N). Los cálculos se llevaron a cabo en presencia del solvente de etanol a través del Formalismo de Ecuaciones Integrales del Modelo Continuo Polarizable (IEF-PCM, de sus siglas en inglés) (Miertuš et al. 1981, Miertuš & Tomasi 1982, Pascual-ahuir et al. 1994). A partir de estos cálculos se determinaron los parámetros geométricos sobre los centros de coordinación, así como los niveles energéticos de los orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO) y de aquellos que participan en las transiciones electrónicas. Los arreglos geométricos y la densidad de los orbitales moleculares se visualizaron en el software GaussView (Dennington et al. 2019). Finalmente, por medio de TD-DFT se calcularon 20 estados excitados utilizando el protocolo de no equilibrio para originar el espectro de absorción de UV-Vis. Los cálculos de los estados excitados fueron procesados a través del software AOMix (Gorelsky 1997).

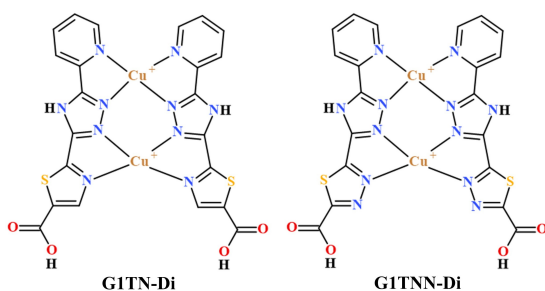


Figura 2. Estructuras moleculares de los complejos dinucleares de Cu(I) estudiados en el presente trabajo.

3. Resultados y discusión

En la presente sección, se presentan y se discuten a detalle los resultados de las caracterizaciones más relevantes que involucran el diseño de nuevos colorantes para DSSCs (Abdel Aal & Awadh 2023, Conradie 2022, 2023b, Franchi et al. 2022, Inomata et al. 2021, Risi et al. 2023, Soto-Acosta et al. 2022, Xu et al. 2020, Zhang et al. 2020).

3.1. Estructuras de menor energía

La Fig. 3 muestra el arreglo de menor energía calculado en los complejos dinucleares de Cu(I). La geometría central resultante de los complejos es del tipo balancín, con una tendencia a la cuadrada plana, lo cual se deduce a partir del cálculo de τ_4 (véase la Tab. 1).

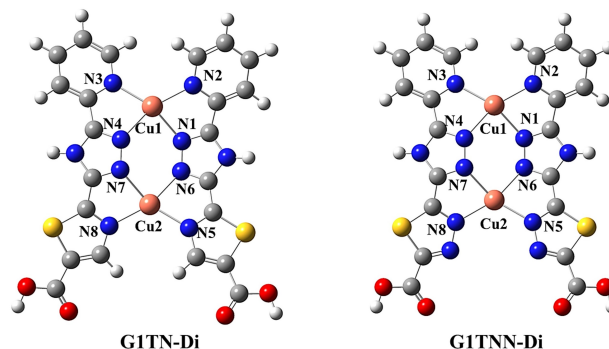


Figura 3. Arreglo geométrico de menor energía de los complejos dinucleares.

Tabla 1. Distancias de enlace (Å) y parámetro geomérico τ_4 de los complejos dinucleares.

Parámetro	G1TN-Di	G1TNN-Di
Cu1–N1	2.16	2.17
Cu1–N2	2.07	2.07
Cu1–N3	2.07	2.07
Cu1–N4	2.16	2.17
Cu2–N5	2.06	2.06
Cu2–N6	2.17	2.16
Cu2–N7	2.17	2.16
Cu2–N8	2.06	2.06
(τ_4)1	0.44	0.45
(τ_4)2	0.43	0.42

3.2. Propiedades de absorción de UV-Vis

Los espectros de absorción de UV-Vis calculados de los complejos dinucleares se muestran en la Fig. 4. Se destaca el hecho de que este conjunto de compuestos es capaz de absorber radiación por encima de los 500 nm, así como también alrededor de los 420 nm. Sin embargo, a partir de los datos registrados en la Tab. 2, se observa que, aunque hay un desplazamiento batocrómico en el rango de absorción del visible, la fuerza del oscilador es relativamente baja. Esto es común en complejos dinucleares de Cu(I), donde se han estudiado tanto experimental como teóricamente vía TD-DFT y, a pesar de tener bajos coeficientes de absorción, han demostrado ser de gran utilidad como co-sensibilizadores en DSSCs en conjunto con complejos de Rutenio (Peñuelas et al. 2023).

En G1TN-Di (Fig. 5), la longitud de onda de absorción máxima se encuentra a 516 nm y ocurre debido a transferencias de carga ML de H-1 a L con un 88 % de contribución y una fuerza del oscilador de 0.0579. Luego, a 483 nm se halla otra transición electrónica entre los centros metálicos hacia los ligandos (H-1→L+1 y H→L+1). De manera similar, a 465 nm se registraron transferencias de carga ML con una fuerza del oscilador de 0.0356 entre los orbitales moleculares H→L+1 (72 %) y H-1→L+1 (21 %). La transición electrónica de

Complejo	λ (nm)	E (eV)	f f	Transición (H = HOMO, L = LUMO)
G1TN-Di	516	2.4	0.0579	H-1→L (88 %)
	483	2.57	0.0199	H-1→L+1 (74 %) H→L+1 (21 %)
	465	2.67	0.0356	H→L+1 (72 %) H-1→L+1 (21 %)
	422	2.94	0.0985	H→L+2 (85 %)
	377	3.29	0.0262	H-4→L+1 (65 %)
	363	3.41	0.0365	H-3→L+1 (43 %) H-6→L+1 (35 %)
	348	3.56	0.0238	H-2→L+1 (61 %) H-4→L+1 (20 %)
	340	3.64	0.0154	H-9→L+1 (74 %)
	327	3.8	0.0455	H-6→L+1 (36 %) H-3→L+1 (34 %)
	326	2.36	0.052	H-1→L (95 %)
G1TNN-Di	485	2.56	0.0228	H→L+1 (67 %) H-1→L+1 (27 %)
	424	2.92	0.0865	H→L+2 (91 %)
	379	3.27	0.0175	H-5→L+1 (63 %) H-2→L+1 (24 %)
	365	3.39	0.0389	H-7→L+1 (53 %) H-3→L+1 (22 %)

Tabla 2. Longitud de onda de absorción (λ), energía (E), fuerza del oscilador (f) y transiciones electrónicas de los complejos dinucleares.

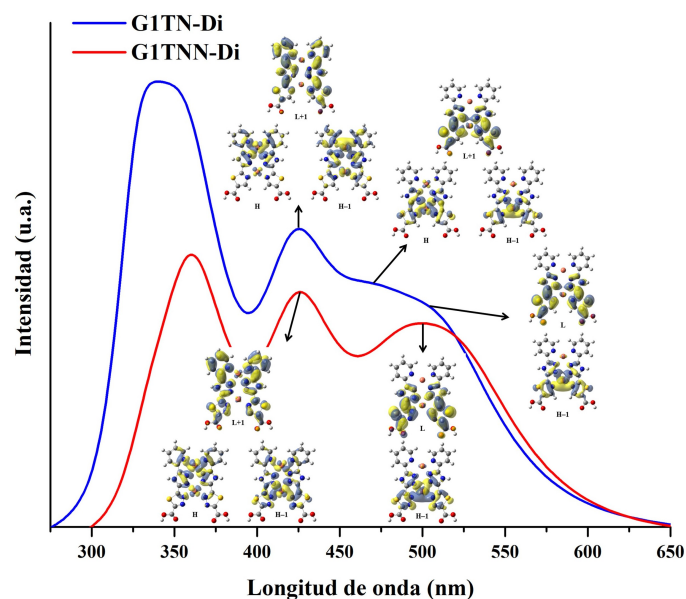


Figura 4. Espectros de absorción de UV-Vis de los complejos dinucleares.

mayor intensidad se halló a 422 nm ($f = 0.0985$), la cual tiene una contribución del 85 % del orbital molecular HOMO al LUMO+2.

Por último, en G1TNN-Di (Fig. 6), la longitud de onda de absorción máxima se desplazó en 10 nm hacia el rojo en comparación con el complejo G1TN-Di. La fuerza del oscilador no varió significativamente, siendo de 0.0520, con una contribución del 95 % entre los orbitales moleculares H-1 y L. A 485 nm ocurre una transición electrónica en donde los orbitales moleculares involucrados en esta transición fueron de H→L+1 (67 %) y H-1→L+1 (27 %). Nuevamente, la transición electrónica con mayor fuerza del oscilador se encontró en el intervalo visible del espectro electromagnético, específicamente a 424 nm con un valor de 0.0865 y de naturaleza metal-ligando (H→L+2, 91 %).

Las bandas de absorción representan gran potencial de estos complejos como sensibilizadores. Compuestos similares han sido analizados mediante técnicas TD-DFT, los cuales muestran fuerzas del oscilador bastante similares. Sin embargo, muchos de estos diseños exhiben sus bandas de absorción entre los 250 y 400 nm (Jayapal et al. 2018, Stoianov et al. 2018, Xu et al. 2024, Zhang et al. 2014). Por otro lado, las transiciones electrónicas se encuentran dentro de lo ya estudiado por diferentes autores tanto en complejos mononucleares como dinucleares (Conradie 2022, 2023a, Peppas et al. 2022, Tomás et al. 2024, Yam & Kwok 2024).

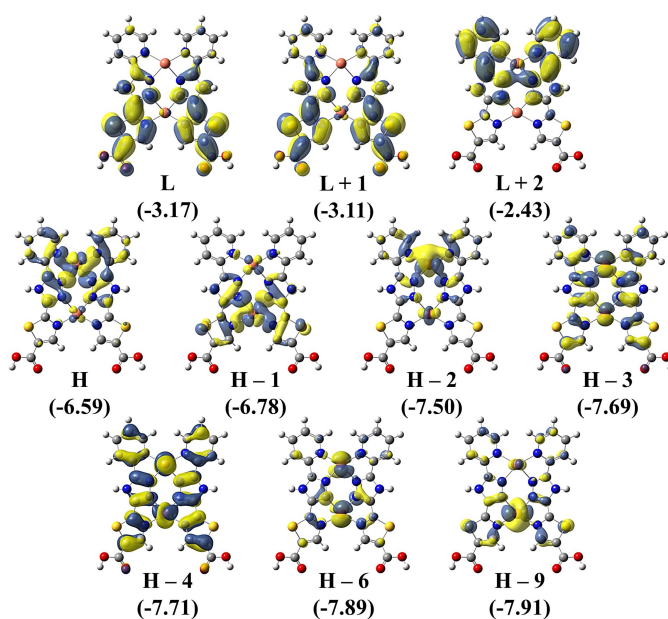


Figura 5. Orbitales moleculares (y sus energías en eV) involucrados en las transiciones electrónicas del complejo G1TN-Di.

3.3. Propiedades electrónicas

La disminución de la brecha energética representa un reto en el diseño racional de nuevos compuestos como sensibilizadores. En complejos metálicos a base de Cu(I) en el área de colorantes, las brechas energéticas reportadas se calculan entre los 3.00 y 5.00 eV (Báez-Castro et al. 2017, Conradie 2023a, Wei et al. 2016, Xu et al. 2020). Dicha disminución impacta de manera significativa en parámetros de transferencia de carga, llevando a cabo un mejor transporte electrónico (Soto-Rojas et al. 2015). En la Fig. 7 se exhiben los niveles de energía de los orbitales moleculares HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 de los dos complejos dinucleares. En los niveles desocupados se observa la degeneración de los orbitales LUMO y LUMO+1, mientras que en los niveles ocupados existe una mayor separación entre HOMO y HOMO-1, lo cual puede deberse a que los enlaces covalentes coordinados no corresponden a los mismos grupos en ambos centros metálicos. Los niveles energéticos de los orbitales HOMO y HOMO-1 del complejo G1TN-Di se encontraron en -6.59 eV y -6.78 eV, respectivamente, por otro lado, para el complejo G1TNN-Di los valores calculados fueron -6.66 eV y -6.91 eV. Todos estos valores están por encima de la banda de valencia del TiO₂ y por debajo del potencial redox del electrolito, lo cual es deseable. Por otro lado, los orbitales LUMO y LUMO+1 se encontraron -3.17 eV y -3.11 eV, respectivamente, para el complejo G1TN-Di, y -3.36 eV y -3.28 eV, respectivamente, para el complejo G1TNN-Di. Estos orbitales moleculares son los principales involucrados en las transiciones electrónicas por encima de los 380 nm, lo que sugiere que los complejos dinucleares pueden ser excelentes sensibilizadores o co-sensibilizadores debido a la gran cantidad de estados excitados en la zona del visible y a la disminución de la brecha energética. Las brechas energéticas calculadas indican un gran potencial en esta área de aplicación. Jayapal et al. (2018), evaluaron complejos dinucleares a base de ligandos de piridina y anillos de tiofeno, registrando brechas energéticas entre 2.50 y 3.50 eV y eficiencias de conversión por encima de 1.2 %. Por otro lado, Peñuelas et al. (2023) obtuvieron una brecha de energía de 3.623 eV y una eficiencia de conversión relativa a N719 de 92.27 % al cosensibilizarse con este último. Los complejos estudiados en este trabajo presentaron características muy similares a las investigaciones anteriores, lo cual sugiere que estos compuestos puedan ser una buena alternativa para su uso como colorantes.

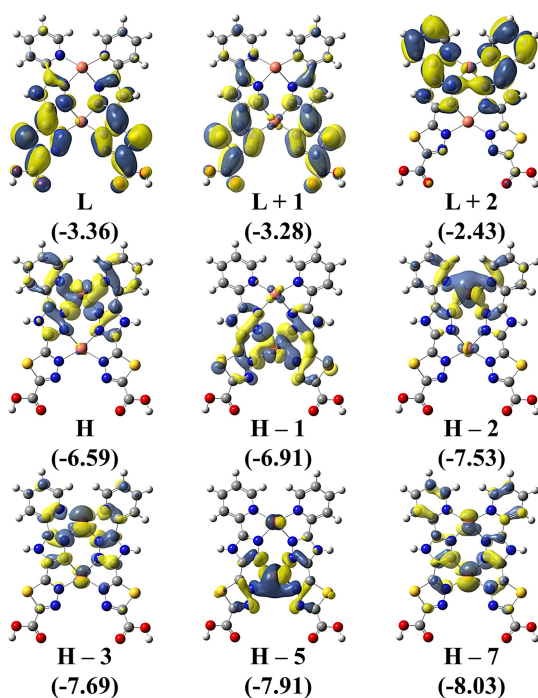


Figura 6. Orbitales moleculares (y sus energías en eV) involucrados en las transiciones electrónicas del complejo GITNN-Di.

4. Conclusiones

Se demostró computacionalmente que dos complejos dinucleares de Cu(I) poseen una alineación de niveles de energía HOMO/LUMO adecuada para la inyección de electrones en TiO₂ y la regeneración por el par I⁻/I³⁻. Sin embargo, sus transiciones MLCT en la región visible presentan fuerzas de oscilador modestas. Su capacidad para absorber radiación en la zona visible se observa a partir de la variedad de bandas formadas por las transiciones electrónicas mostrando una absorción significativa entre 400-550 nm. Las brechas energéticas calculadas los posicionan como candidatos viables para ser utilizados como sensibilizadores o co-sensibilizadores en DSSCs debido a que los niveles energéticos se encuentran en los rangos adecuados para esta aplicación. Los complejos mostraron propiedades en cuanto a las brechas energéticas, estabilidad estructural y de absorción de luz visible bastante prometedoras. Además de su potencial en DSSCs, las propiedades fotofísicas calculadas sugieren que estos complejos podrían ser explorados como emisores en diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) o como fotosensibilizadores en catálisis para la reducción de CO₂. La validación experimental de estos hallazgos teóricos y el diseño de ligandos para modular la fuerza del oscilador son los siguientes pasos lógicos en esta línea de investigación.

Agradecimientos

Ricardo Moreno-Inzunza agradece el apoyo de la beca N° 4033892 del CONAHCYT y SECIHTI (México). Además, se agradece profundamente al Dr. Jesús Baldenebro-López, al Dr. Juan Pedro Palomares Báez y al Dr. Rody Soto-Rojó por su gran enseñanza y colaboración para la realización de este y muchos otros trabajos de investigación. Asimismo, agradezco al Dr. Daniel Glossman-Mitnik por la colaboración con el equipo de super cómputo del laboratorio de NANOCOSMOS en el CIMAV, Chihuahua.

Referencias

Abdel Aal, S. & Awadh, D. (2023), 'The effect of central transition metals and electron-donating substituent on the performances of dye/tio2 interface for dye-sensitized solar cells applications',

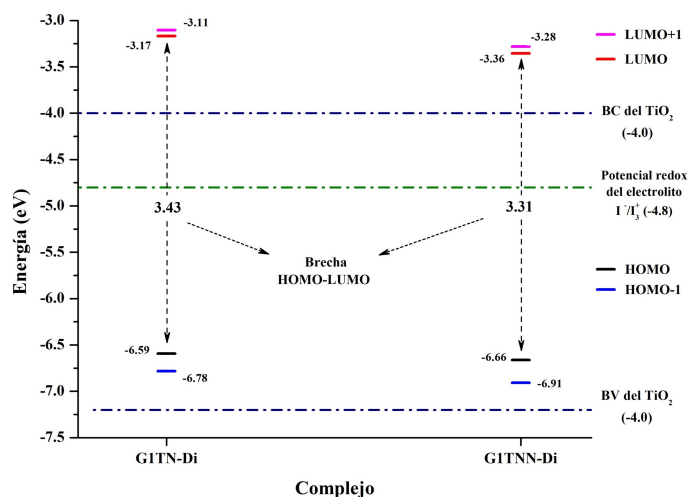


Figura 7. Diagrama de niveles de energía de los complejos dinucleares. Todos los valores se encuentran en eV.

Journal of Molecular Graphics and Modelling **123**, 108525.

URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmgm.2023.108525>

Báez-Castro, A., Baldenebro-López, J., Cruz-Enríquez, A., Höpfl, H., Glossman-Mitnik, D., Miranda-Soto, V., Parra-Hake, M., Reynoso-Soto, E. & Campos-Gaxiola, J. J. (2017), 'Heteroleptic cu(i) complexes containing polypyridyl ligands and triphenylphosphine: Synthesis, structure, photophysical properties, dft studies and applications in co-sensitized solar cells', *Inorganica Chimica Acta* **466**, 486–496. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2017.07.007>

Conradie, J. (2022), 'Dft study of bis(1,10-phenanthroline)copper complexes: Molecular and electronic structure, redox and spectroscopic properties and application to solar cells', *Electrochimica Acta* **418**, 140276.

URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140276>

Conradie, J. (2023a), 'Bis(1,10-phenanthroline)copper: Tddft and "reactivity descriptors - experimental reduction potentials" relationship data', *Chemical Data Collections* **44**, 101005.

URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cdc.2023.101005>

Conradie, J. (2023b), 'Dft study of uv-vis-properties of thiophene-containing cu(β-diketonato)2 – application for dssc', *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **121**, 108459.

URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmgm.2023.108459>

Conradie, J. (2024), 'Effective dyes for dsscs–important experimental and calculated parameters', *Energy Nexus* **13**, 100282.

URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nexus.2024.100282>

Dennington, R., Keith, T. A. & Millam, J. M. (2019), 'Gaussview 6 (6)'. Semichem Inc. Shawnee Mission KS.

Fagnani, F., Colombo, A., Dragonetti, C. & Roberto, D. (2023), 'Recent investigations on the use of copper complexes as molecular materials for dye-sensitized solar cells', *Molecules* **29**(1), 6.

URL: <http://dx.doi.org/10.3390/molecules29010006>

Franchi, D., Leandri, V., Pizzichetti, A. R. P., Xu, B., Hao, Y., Zhang, W., Sloboda, T., Svanström, S., Cappel, U. B., Kloo, L., Sun, L. & Gardner, J. M. (2022), 'Effect of the ancillary ligand on the performance of heteroleptic cu(i) diimine complexes as dyes in dye-sensitized solar cells', *ACS Applied Energy Materials* **5**(2), 1460–1470.

URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acsaem.1c02778>

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A.,

- Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., ... & Fox, D. J. (2016), 'Gaussian~16 Revision C.01'. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- Godbout, N., Salahub, D. R., Andzelm, J. & Wimmer, E. (1992), 'Optimization of gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. part i. boron through neon, optimization technique and validation', *Canadian Journal of Chemistry* **70**(2), 560–571.
 URL: <http://dx.doi.org/10.1139/v92-079>
- Gorelsky, S. (1997), 'Aomix: Program for molecular orbital analysis (6.92)'.
 URL: <http://www.sg-chem.net>
- Hehre, W. J., Stewart, R. F. & Pople, J. A. (1969), 'Self-consistent molecular-orbital methods. i. use of gaussian expansions of slater-type atomic orbitals', *The Journal of Chemical Physics* **51**(6), 2657–2664.
 URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1672392>
- Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964), 'Inhomogeneous electron gas', *Physical Review* **136**(3B), B864–B871.
 URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- Housecroft, C. E. & Constable, E. C. (2022), 'Solar energy conversion using first row d-block metal coordination compound sensitizers and redox mediators', *Chemical Science* **13**(5), 1225–1262.
 URL: <http://dx.doi.org/10.1039/d1sc06828h>
- Inomata, T., Hatano, M., Kawai, Y., Matsunaga, A., Kitagawa, T., Wasada-Tsutsui, Y., Ozawa, T. & Masuda, H. (2021), 'Synthesis and physico-chemical properties of homoleptic copper(i) complexes with asymmetric ligands as a dssc dye', *Molecules* **26**(22), 6835.
 URL: <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26226835>
- Jayapal, M., Haque, A., Al-Busaidi, I. J., Al-Rasbi, N., Al-Suti, M. K., Khan, M. S., Al-Balushi, R., Islam, S. M., Xin, C., Wu, W., Wong, W.-Y., Marken, F. & Raithby, P. R. (2018), 'Dicopper(i) complexes incorporating acetylide-functionalized pyridinyl-based ligands: Synthesis, structural, and photovoltaic studies', *Inorganic Chemistry* **57**(19), 12113–12124.
 URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01684>
- Kohn, W. & Sham, L. J. (1965), 'Self-consistent equations including exchange and correlation effects', *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138.
 URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- 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* **12**(8), 3188–3226.
 URL: <http://dx.doi.org/10.1002/ese3.1815>
- Miertuš, S., Scrocco, E. & Tomasi, J. (1981), 'Electrostatic interaction of a solute with a continuum. a direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects', *Chemical Physics* **55**(1), 117–129.
 URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)85090-2](http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(81)85090-2)
- Miertuš, S. & Tomasi, J. (1982), 'Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes', *Chemical Physics* **65**(2), 239–245.
 URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104\(82\)85072-6](http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(82)85072-6)
- O'Regan, B. & Grätzel, M. (1991), 'A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal tio₂ films', *Nature* **353**(6346), 737–740.
 URL: <http://dx.doi.org/10.1038/353737a0>
- Pascual-ahuir, J. L., Silla, E. & Tuñón, I. (1994), 'Gepol: An improved description of molecular surfaces. iii. a new algorithm for the computation of a solvent-excluding surface', *Journal of Computational Chemistry* **15**(10), 1127–1138.
 URL: <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.540151009>
- Peppas, A., Sokalis, D., Perganti, D., Schnakenburg, G., Falaras, P. & Philippopoulos, A. I. (2022), 'Sterically demanding pyridine-quinoline anchoring ligands as building blocks for copper(<sc>i>scp</i>-based dye-sensitized solar cell (dssc) complexes', *Dalton Transactions* **51**(39), 15049–15066.
 URL: <http://dx.doi.org/10.1039/d2dt02382b>
- Peñuelas, C. A., Campos-Gaxiola, J. J., Soto-Rajo, R., Cruz-Enríquez, A., Reynoso-Soto, E. A., Miranda-Soto, V., García, J. J., Flores-Álamo, M., Baldenebro-López, J. & Glossman-Mitnik, D. (2023), 'Synthesis of a new dinuclear cu(i) complex with a triazine ligand and diphenylphosphine methane: X-ray structure, optical properties, dft calculations, and application in dsscs', *Inorganics* **11**(10), 379.
 URL: <http://dx.doi.org/10.3390/inorganics11100379>
- Portillo-Cortez, K., Martínez, A., Dutt, A. & Santana, G. (2019), 'N719 derivatives for application in a dye-sensitized solar cell (dssc): A theoretical study', *The Journal of Physical Chemistry A* **123**(51), 10930–10939.
 URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.9b09024>
- Risi, G., Devereux, M., Prescimone, A., Housecroft, C. E. & Constable, E. C. (2023), 'Back to the future: asymmetrical dπa 2,2'-bipyridine ligands for homoleptic copper(i)-based dyes in dye-sensitized solar cells', *RSC Advances* **13**(7), 4122–4137.
 URL: <http://dx.doi.org/10.1039/d3ra00437f>
- Sosa, C., Andzelm, J., Elkin, B. C., Wimmer, E., Dobbs, K. D. & Dixon, D. A. (1992), 'A local density functional study of the structure and vibrational frequencies of molecular transition-metal compounds', *The Journal of Physical Chemistry* **96**(16), 6630–6636.
 URL: <http://dx.doi.org/10.1021/j100195a022>
- Soto-Acosta, S., Campos-Gaxiola, J. J., Reynoso-Soto, E. A., Cruz-Enríquez, A., Baldenebro-López, J., Höpfl, H., García, J. J., Flores-Álamo, M., Miranda-Soto, V. & Glossman-Mitnik, D. (2022), 'Synthesis, crystal structure, dft studies and optical/electrochemical properties of two novel heteroleptic copper(i) complexes and application in dssc', *Crystals* **12**(9), 1240.
 URL: <http://dx.doi.org/10.3390/cryst12091240>
- Soto-Rajo, R., Baldenebro-López, J. & Glossman-Mitnik, D. (2015), 'Study of chemical reactivity in relation to experimental parameters of efficiency in coumarin derivatives for dye sensitized solar cells using dft', *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**(21), 14122–14129.
 URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP01387A>
- Stoianov, A., Gourlaouen, C., Vela, S. & Daniel, C. (2018), 'Luminescent dinuclear copper(i) complexes as potential thermally activated delayed fluorescence (tadf) emitters: A theoretical study', *The Journal of Physical Chemistry A* **122**(5), 1413–1421.
 URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.7b11793>
- Tomás, F. M. A., Calvo, N. L., Vega, N. C., Vieyra, F. E. M., Vega, D. R., Comedi, D., Katz, N. E. & Fagalde, F. (2024), 'Syntheses, characterization, crystal structures and applications as sensitizers in solar cells of novel heteroleptic cu(<sc>i>scp</i>-complexes containing nitrile-substituted 2,2'-bipyridyl ligands', *Dalton Transactions* **53**(2), 808–819.
 URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D3DT02777E>

Wei, S., Shao, Y., Shi, X., Lu, X., Li, K., Zhao, Z., Guo, C., Zhu, H. & Guo, W. (2016), 'Heteroleptic cu(i) complexes integrating functionalized chromophores for dye-sensitized solar cells: An in-depth analysis of electronic structure, spectrum, excitation, and intramolecular electron transfer', *Organic Electronics* **29**, 142–150.
URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2015.12.004>

Xu, W.-Z., Song, L., Jin, H.-X., Jin, D.-F., Wei, X.-Y., Zhang, Y.-X., Shen, H.-Y. & Chai, W.-X. (2024), 'A luminescent binuclear cu(i) complex constructed by bipyridine, td-dft calculation, and its fluorescent sensing properties for vocs', *Journal of Molecular Structure* **1318**, 139283.
URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139283>

Xu, Z., Lu, X., Li, Y. & Wei, S. (2020), 'Theoretical analysis on heteroleptic cu(i)-based complexes for dye-sensitized solar cells: Effect of anchors on electronic structure, spectrum, excitation, and intramolecular and interfacial electron transfer', *Molecules* **25**(16), 3681.
URL: <http://dx.doi.org/10.3390/molecules25163681>

Yam, V. W.-W. & Kwok, W.-K. (2024), Chapter one - photophysical properties of copper(i), zinc(ii) and nickel(ii) complexes, in R. van Eldik & P. C. Ford, eds, 'Photochemistry and Photophysics of Earth-Abundant Transition Metal Complexes', Vol. 83 of *Advances in Inorganic Chemistry*, Academic Press, pp. 1–31.
URL: <https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2024.01.003>

Zhang, Q., Wei, S., Zhou, S., Wei, X., Xu, Z., Wang, Z., Wei, B. & Lu, X. (2020), 'Theoretical investigation on copper(i) complexes featuring a phosphonic acid anchor with asymmetric ligands for dssc', *ACS Applied Electronic Materials* **2**(7), 2141–2150.
URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acsaelm.0c00353>

Zhang, X., Song, L., Hong, M., Shi, H., Xu, K., Lin, Q., Zhao, Y., Tian, Y., Sun, J., Shu, K. & Chai, W. (2014), 'Luminescent dinuclear copper(i) halide complexes double bridged by diphosphine ligands: Synthesis, structure characterization, properties and td-dft calculations', *Polyhedron* **81**, 687–694.
URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2014.07.034>

Zhao, J., Ji, S., Wu, W., Wu, W., Guo, H., Sun, J., Sun, H., Liu, Y., Li, Q. & Huang, L. (2012), 'Transition metal complexes with strong absorption of visible light and long-lived triplet excited states: from molecular design to applications', *RSC Adv.* **2**(5), 1712–1728.
URL: <http://dx.doi.org/10.1039/c1ra00665g>

Zhao, Y. & Truhlar, D. G. (2008), 'The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals', *Theoretical Chemistry Accounts* **120**(1–3), 215–241.
URL: <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>