

Análisis computacional de sensibilizadores D- π -A a base de trifenilamina con sustituyentes metílicos para su potencial aplicación en celdas solares sensibilizadas por colorante

Jesús Mijael Millán Barreras¹, Alberto Báez Castro¹, Jesús Baldenebro-López¹, José de Jesús Campos Gaxiola¹, Rody Abraham Soto Rojo¹, Daniel Glossman-Mitnik² y Carlos Alberto Peñuelas Gámez^{1,†}

¹Laboratorio de Modelado Molecular y Cálculos Computacionales (LAMMCAC), Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa, Los Mochis, Sinaloa, México

²Laboratorio Virtual NANOCOSMOS, Departamento de Medio Ambiente y Energía, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Chihuahua, Chihuahua, México

Resumen

Se analizaron cuatro sensibilizadores del tipo donador- π -aceptor (D- π -A), basados en trifenilamina con distintos grupos funcionales: metil ($-\text{CH}_3$), dimetilamino [$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$] y metoxi ($-\text{OCH}_3$), para su posible aplicación en celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC, por sus siglas en inglés). Para el cálculo de las geometrías se empleó la teoría del funcional de la densidad (DFT) con el nivel M06/6-31G(d). Asimismo, se analizaron los ángulos diedros más importantes de los sensibilizadores. Se realizó el análisis de los niveles de energía HOMO y LUMO, así como la transferencia de carga. Los espectros de absorción se calcularon con la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) y el nivel de cálculo M06-2X/6-31G(d). Los parámetros de reactividad química permitieron evaluar si los compuestos presentan las propiedades requeridas para su uso como sensibilizadores. Finalmente, se determinó la energía libre de inyección de electrones (ΔG_{injec}) y la eficiencia de recolección de luz (LHE, por sus siglas en inglés).

Keywords: DSSC, sensibilizador, DFT, trifenilamina, metil

†Autor de correspondencia: Carlos Alberto Peñuelas Gámez *Correo electrónico:* carlos.apg@uas.edu.mx

DOI: <https://www.doi.org/10.59730/rer.v13n60a1>

Recibido: 18 de marzo, 2026 Revisado: 23 de marzo, 2026 Aceptado: 26 de abril, 2026 Publicado: 23 de julio, 2026

1. Introducción

El uso intensivo de combustibles fósiles ha impulsado el desarrollo tecnológico e industrial durante décadas; sin embargo, su explotación ha generado un impacto ambiental significativo y una dependencia energética insostenible. Ante este panorama, las energías renovables han cobrado gran relevancia, particularmente la energía solar, debido a su carácter limpio, abundante y sostenible Olabi & Abdelkareem (2022). Dentro de las tecnologías fotovoltaicas de tercera generación destacan las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC), las cuales presentan ventajas como bajo costo de fabricación, buena eficiencia bajo luz difusa y flexibilidad estructural frente a las celdas tradicionales de silicio O'Regan & Grätzel (1991). En una DSSC, el colorante desempeña un papel fundamental, ya que es responsable de absorber la radiación solar y generar electrones excitados que serán inyectados al semiconductor, siendo uno de los más utilizados el TiO_2 . Para lograr una transferencia de carga eficiente, muchos sensibilizadores orgánicos modernos se diseñan con una arquitectura del tipo donador- π -aceptor (D- π -A) Zhou et al. (2012), la cual favorece la separación espacial de cargas tras la excitación electrónica. Dentro de esta arquitectura, la trifenilamina se ha consolidado como una excelente unidad donadora debido a su estabilidad estructural, adecuada alineación energética y su capacidad para absorber luz en la región visible Raju et al. (2019). En este trabajo se partió de un sensibilizador basado en trifenilamina previamente reportado Mahmood (2016) y se modificó la unidad donadora mediante la incorporación de distintos grupos funcionales, obteniendo tres nuevos sensibilizadores que fueron analizados mediante DFT Kohn & Sham (1965) y TD-DFT Casida & Huix-Rotlant (2012).

2. Metodología

Los cálculos computacionales se realizaron con el software Gaussian 16 Frisch et al. (2016). Para la obtención de las estructuras optimizadas, se utilizó la teoría del funcional de la densidad (DFT) con el funcional M06 Zhao & Truhlar (2008) y el conjunto base

6-31G(d) Francl et al. (1982). Se analizaron las moléculas aisladas en estado neutro y se verificó que correspondieran a estructuras de mínima energía mediante la ausencia de frecuencias imaginarias. Los espectros de absorción UV-Vis se obtuvieron mediante TD-DFT utilizando el funcional M06-2X Zhao & Truhlar (2008) y el mismo conjunto base empleado en la optimización, analizando los primeros 20 estados excitados y considerando las transiciones con mayor fuerza de oscilador (f). Para todos los cálculos realizados, se consideró al etanol como solvente y se modeló mediante un esquema de solvatación implícita, en el cual el etanol se representa como un medio continuo polarizable.

3. Resultados

Se analizaron los parámetros geométricos de las estructuras optimizadas mostradas en la Figura 1, correspondientes a la parte donadora y el puente π ($\phi\text{D}-\pi$), así como al puente π y la parte aceptora ($\phi\pi\text{-A}$). En la Tabla 1 se presentan los valores de las distancias de enlace (D- π y $\pi\text{-A}$), así como los ángulos diedros ($\phi\text{D}-\pi$ y $\phi\pi\text{-A}$) para todas las moléculas. Los compuestos C0, C1 y C3 presentan una distancia de enlace D- π de 1.47 Å, mientras que el compuesto C2 presenta una distancia de enlace ligeramente menor, de 1.46 Å. Por otra parte, la distancia de enlace $\pi\text{-A}$ es de 1.44 Å en todas las moléculas. En el análisis del ángulo diedro $\phi\text{D}-\pi$ se observa una diferencia de 0.5° a 1.8° en los compuestos C1, C2 y C3 con respecto a C0. Para el ángulo diedro $\phi\pi\text{-A}$, se observa una diferencia de 0.4° a 1.2° en los compuestos C1, C2 y C3 con respecto a C0.

Se obtuvieron los niveles de energía HOMO (orbital molecular más alto ocupado) y LUMO (orbital molecular más bajo desocupado), así como su brecha de energía (BE). Para que una DSSC funcione, la luz solar debe excitar al sensibilizador, promoviendo electrones desde el nivel HOMO hacia el LUMO. De acuerdo con Mehmood et al. (2015), el nivel LUMO del sensibilizador debe situarse por encima de la banda de conducción del TiO_2 . Al mismo tiempo, el nivel HOMO del sensibilizador debe ubicarse por debajo del potencial redox del

electrolito (I^-/I_3^-) Sharma et al. (2018), lo que permite recuperar los electrones cedidos por el sensibilizador y mantener el ciclo de funcionamiento de la celda.

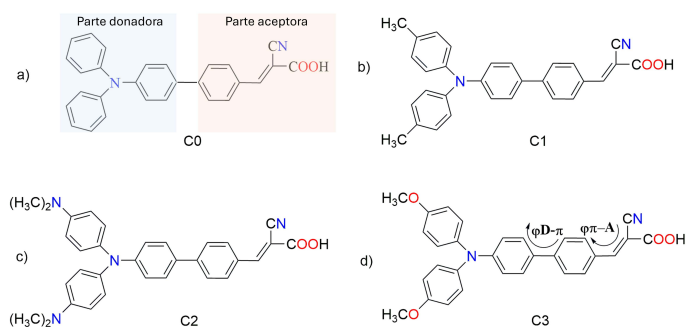


Figura 1. Estructura de los sensibilizadores C0–C3.

Tabla 1. Parámetros geométricos de los sensibilizadores C0–C3.

Compuesto	Parte	Distancia de enlace (Å)	Ángulo diedro (°)
C0	$\phi_{D-\pi}$	1.47	29.9
	$\phi_{\pi-A}$	1.44	−5.5
C1	$\phi_{D-\pi}$	1.47	29.1
	$\phi_{\pi-A}$	1.44	−5.9
C2	$\phi_{D-\pi}$	1.46	28.1
	$\phi_{\pi-A}$	1.44	−4.3
C3	$\phi_{D-\pi}$	1.47	29.4
	$\phi_{\pi-A}$	1.44	−4.5

Al comparar C0 con C1–C3 (Figura 2), la modificación del grupo donador reduce la diferencia de energía entre el LUMO y la banda de conducción del TiO_2 en 0.013, 0.048 y 0.024 eV, respectivamente, lo que favorece la transferencia electrónica. Asimismo, disminuye la brecha de energía entre el HOMO y el potencial redox del electrolito (0.102, 0.607 y 0.231 eV), lo que mejora la regeneración del sensibilizador. Las brechas energéticas de C0–C3 son de 2.95, 2.86, 2.39 y 2.74 eV, respectivamente. En comparación con el compuesto de referencia C0, los sensibilizadores modificados C1–C3 presentan brechas de energía menores. Este comportamiento podría relacionarse con los cambios observados en la conformación molecular y en la conjugación electrónica; sin embargo, las variaciones de los ángulos diedros son relativamente pequeñas.

En la Figura 2 se observa que la densidad electrónica del HOMO se localiza principalmente sobre el grupo donador, mientras que la del LUMO se distribuye sobre el grupo aceptor. Esto indica que todos los compuestos presentan una adecuada separación espacial de la densidad electrónica, característica favorable para su aplicación como sensibilizadores en celdas solares sensibilizadas por colorante.

Para que un compuesto pueda ser utilizado como sensibilizador, es importante que la banda de absorción máxima (λ_{max}) se encuentre dentro de la región visible. Como se muestra en la Figura 3, C0 presenta una λ_{max} de 443 nm, C1 una λ_{max} de 458 nm, C2 una λ_{max} de 533 nm y C3 una λ_{max} de 486 nm. Todos los sensibilizadores presentan su λ_{max} en la región visible, lo que resulta adecuado para su aplicación en celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC).

Por otra parte, en la Tabla 2 se muestra un resumen de las transiciones de orbitales moleculares más importantes para cada molécula, donde el porcentaje de cada transición indica su contribución a la longitud de onda correspondiente. Asimismo, se presentan los valores de la fuerza de oscilador (f), la cual es una medida de la intensidad o probabilidad de una transición electrónica entre dos estados de energía cuando un sistema interactúa con radiación electromagnética.

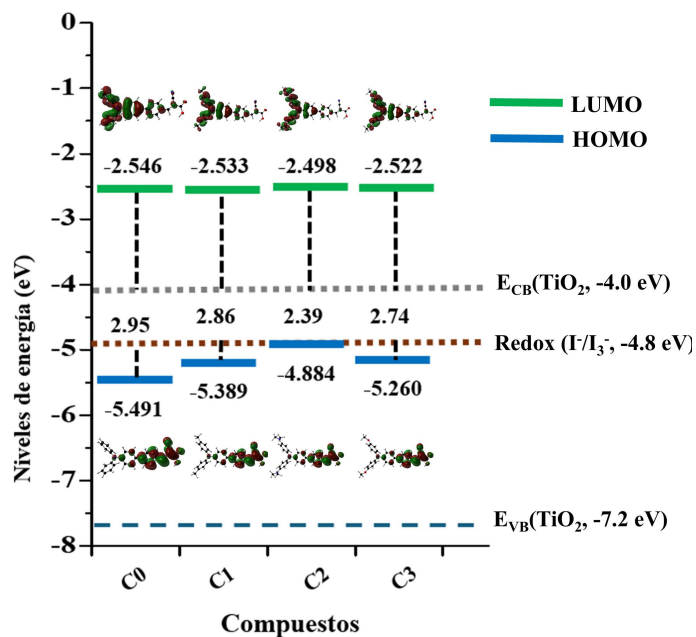


Figura 2. Niveles de energía y distribuciones de densidad electrónica de los orbitales HOMO y LUMO de los sensibilizadores C0–C3.

Las energías de excitación asociadas con las bandas de máxima absorción se encuentran en el intervalo de 2.33 a 2.80 eV, mientras que las fuerzas de oscilador correspondientes varían entre 0.70 y 1.17. Estas bandas se atribuyen principalmente a transiciones HOMO→LUMO. Los resultados indican una absorción favorable en la región visible y un adecuado acoplamiento electrónico entre las unidades donadora y aceptor a través del puente π , características apropiadas para su aplicación como sensibilizadores en DSSC.

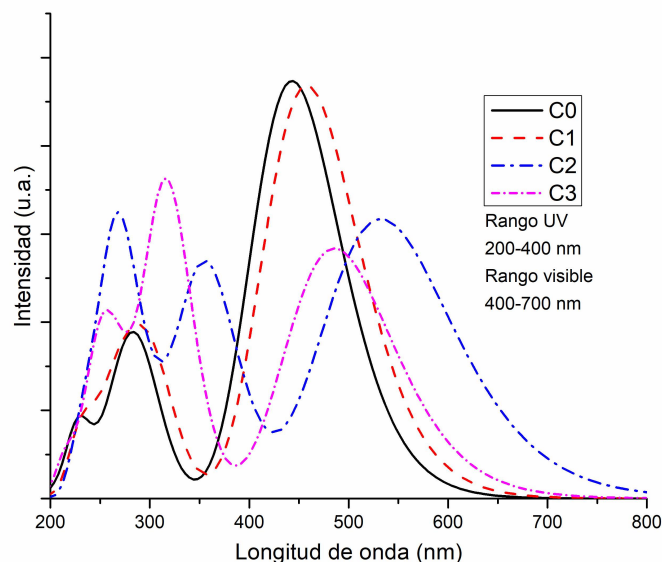


Figura 3. Espectros de absorción de los sensibilizadores C0–C3.

Se calcularon los parámetros de reactividad química y las propiedades fotoelectrónicas, cuyos resultados se muestran en la Tabla 3. Los parámetros analizados incluyen la dureza química (η), el índice de electrofilicidad (ω), el poder electrodonador (ω^-), el poder electroaceptor (ω^+), la energía libre de inyección de electrones (ΔG_{injec}) y la eficiencia de recolección de luz (LHE, por sus siglas en inglés).

En este estudio, los sensibilizadores con grupos funcionales modificados (C1–C3) presentan valores de η menores que el compuesto C0. En particular, C2 presenta la menor dureza química, lo que podría

traducirse en una mayor eficiencia de transferencia electrónica. Por
 otra parte, los valores más altos del índice de electrofilicidad, del po-
 der electroaceptor y del poder electrodonador en C1–C3 demuestran
 una mejora en el intercambio electrónico con respecto a C0, atribuida
 a la presencia de grupos funcionales metílicos en la unidad donadora.

Tabla 2. Principales transiciones electrónicas de los sensibilizadores C0–C3.

Molécula	λ_{max} (nm)	E (eV)	Fuerza del oscilador (f)	Transiciones H = HOMO, L = LUMO
C0	443	2.80	1.17	H $\rightarrow$ L (92 %)
	296	4.18	0.24	H – 1 $\rightarrow$ L (83 %)
C1	458	2.71	1.16	H $\rightarrow$ L (92 %)
	306	4.05	0.29	H – 1 $\rightarrow$ L (84 %)
C2	533	2.33	0.78	H $\rightarrow$ L (94 %)
	357	3.47	0.62	H – 2 $\rightarrow$ L (82 %)
C3	486	2.55	0.70	H $\rightarrow$ L (93 %)
	318	3.90	0.84	H – 2 $\rightarrow$ L (68 %)

Además, la eficiencia de inyección de electrones desde el sensi-
 bilizador hacia la banda de conducción del TiO₂ se evaluó mediante
 el cálculo de la energía libre de inyección, ΔG_{injec} [Mehmood et al.](#)
 (2015). Los valores de ΔG_{injec} obtenidos indican una fuerza impulsora
 suficiente para favorecer la transferencia de los electrones excitados
 desde el sensibilizador hacia la banda de conducción del semicon-
 ductor [Mehmood et al.](#) (2015).

LHE es otro de los parámetros incluidos en la Tabla 3 y se relaciona
 con la fuerza de oscilador (f) mediante la siguiente expresión [Ahmadi
 et al.](#) (2024):

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

La LHE, calculada a partir de la fuerza de oscilador, presenta valo-
 res elevados y comparables para todos los sensibilizadores [Shariatinia](#)
 (2025), lo que indica una capacidad similar para la absorción de foto-
 nes.

Tabla 3. Parámetros de reactividad química y fotoelectrónicos de los
 sensibilizadores C0–C3.

(a) Parámetros de reactividad química					
Molécula	η	ω	ω^+	ω^-	
C0	2.40	3.10	4.43	8.29	
C1	2.27	3.14	4.53	8.30	
C2	1.86	3.40	5.12	8.67	
C3	2.14	3.41	5.04	8.86	

(b) Parámetros fotoelectrónicos					
Molécula	$E_{\text{ox}}^{\text{dye}}$	ΔE	$E_{\text{ox}}^{\text{dye*}}$	ΔG_{injec}	LHE*
C0	5.491	2.80	2.691	1.309	0.932
C1	5.389	2.71	2.679	1.321	0.930
C2	4.884	2.33	2.554	1.446	0.834
C3	5.260	2.55	2.710	1.290	0.800

Nota: Los parámetros energéticos están expresados en eV. * La eficiencia de recolección
 de luz (LHE) es adimensional.

4. Conclusiones

Se realizó con éxito el cálculo de cuatro sensibilizadores del tipo D- π -
 A basados en trifenilamina con los grupos funcionales metil, dimeti-
 lamino y metoxi, empleando DFT y TD-DFT. El análisis geométrico
 reveló que los grupos funcionales no afectan significativamente los
 ángulos diedros de los sensibilizadores. Asimismo, el estudio de los

niveles de energía HOMO-LUMO demostró que el uso de estos grupos
 funcionales reduce la brecha de energía, destacando C2 por presentar
 el valor más adecuado para su aplicación como sensibilizador. El estu-
 dio de la densidad electrónica confirma una adecuada transferencia
 de carga en todos los sensibilizadores. Por otra parte, el análisis de los
 espectros de absorción reveló que todos los compuestos absorben luz
 en la región visible, siendo C2 el que presenta la absorción más am-
 plia en esta región, característica deseable para aplicaciones en DSSC.
 Los valores teóricos de ΔG_{injec} y LHE, obtenidos a partir de las pro-
 piedades electrónicas, indican que las moléculas propuestas podrían
 considerarse candidatas para su uso como colorantes en DSSC. Los
 resultados obtenidos en este estudio computacional contribuyen al
 diseño y la optimización de materiales orgánicos donador- π -aceptor
 (D- π -A) con potencial aplicación en celdas solares sensibilizadas por
 colorante, ayudando a reducir los costos asociados al desarrollo y
 evaluación experimental de nuevos materiales.

Referencias

Ahmadi, Y., Teymourinia, H., Hosseini-ninezhad, S. & Ramazani, A. (2024), ‘DFT and TD-DFT optoelectronic study on hybrid alizarin-carbazol based dyes incorporated on titanium dioxide (TiO₂) for dye sensitized solar cell application’, *Inorganic Chemistry Communications* **162**, 112153.
 URL: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112153>

Casida, M. & Huix-Rotllant, M. (2012), ‘Progress in time-dependent density-functional theory’, *Annual Review of Physical Chemistry* **63**, 287–323.
 URL: <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143803>

Franci, M. M., Pietro, W. J., Hehre, W. J., Binkley, J. S., Gordon, M. S., DeFrees, D. J. & Pople, J. A. (1982), ‘Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements’, *The Journal of Chemical Physics* **77**(7), 3654–3665.
 URL: <https://doi.org/10.1063/1.444267>

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., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B. & Fox, D. J. (2016), ‘Gaussian 16, revision C.01’.

Kohn, W. & Sham, L. J. (1965), ‘Self-consistent equations including exchange and correlation effects’, *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138.
 URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>

Mahmood, A. (2016), ‘Triphenylamine based dyes for dye sensitized solar cells: A review’, *Solar Energy* **123**, 127–144.
 URL: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.11.015>

Mehmood, U., Hussein, I. A., Harrabi, K. & Ahmed, S. (2015), ‘Density functional theory study on the electronic structures of oxadiazole based dyes as photosensitizer for dye sensitized solar cells’, *Advances in Materials Science and Engineering* **2015**(1), 286730.
 URL: <https://doi.org/10.1155/2015/286730>

- Olabi, A. & Abdelkareem, M. A. (2022), 'Renewable energy and climate change', *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **158**, 112111.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112111>
- O'Regan, B. & Grätzel, M. (1991), 'A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films', *Nature* **353**, 737–740.
URL: <https://doi.org/10.1038/353737a0>
- Raju, T. B., Gopikrishna, P., Vaghasiya, J. V., Soni, S. S. & Iyer, P. K. (2019), 'The solvatochromism and aggregation-induce enhanced emission of triphenylamine substituted styrene derivatives and its application in dye sensitized solar cells', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **376**, 12–21.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.015>
- Shariatnia, Z. (2025), 'Development of high-efficiency D- π -A dye photosensitizers for dye-sensitized solar cells: Substantial influence of electronic properties', *Applied Surface Science Advances* **29**, 100846.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2025.100846>
- Sharma, K., Sharma, V. & Sharma, S. (2018), 'Dye-sensitized solar cells: fundamentals and current status', *Nanoscale Research Letters* **13**(1), 381.
URL: <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2760-6>
- 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), 215–241.
URL: <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
- Zhou, L., Jia, C., Wan, Z., Li, Z., Bai, J., Zhang, L., Zhang, J. & Yao, X. (2012), 'Triphenylamine-based organic dyes containing benzimidazole derivatives for dye-sensitized solar cells', *Dyes and Pigments* **95**(3), 743–750.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.05.007>