

DOI: <https://doi.org/10.47300/actasidi-unicyt-2025-94>

EFECTO DE LA SUSTITUCIÓN CON CALCÓGENOS (O, S, Se, Te) EN LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y ÓPTICAS DE SENSIBILIZADORES

Báez-Castro, Alberto

Universidad Autónoma de Sinaloa
Los Mochis, Sinaloa, México
alberto.baez@uas.edu.mx

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6137-0932>

Peñuelas-Gómez, Carlos Alberto

Universidad Autónoma de Sinaloa
Los Mochis, Sinaloa, México
carlos.apg@uas.edu.mx

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1387-3631>

Luque-Román Manuel Alonso

Universidad Autónoma de Sinaloa
Los Mochis, Sinaloa, México
alberto.baez@uas.edu.mx

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0986-5284>

Soto-Rojo, Rody Abraham

Universidad Autónoma de Sinaloa
Los Mochis, Sinaloa, México
rody.soto@uas.edu.mx

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2344-4689>

Baldenebro-López, Jesús Adrián

Universidad Autónoma de Sinaloa
Los Mochis, Sinaloa, México
jesus.baldenebro@uas.edu.mx

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2186-9552>

Glossman-Mitnik, Daniel

Centro de Investigación en Materiales Avanzados
Chihuahua, Chihuahua, México
daniel.glossman@cimav.edu.mx

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9583-4256>

RESUMEN

Se realizó un estudio teórico mediante DFT/TD-DFT (funcionales M06/M06-2X; bases 6-31G(d) para C, H, N, O y DZVP para S, Se, Te; modelo IEF-PCM en etanol, considerando 20 estados excitados) para evaluar el efecto de la sustitución heteroatómica (O→S→Se→Te) en las propiedades electrónicas y ópticas de cuatro moléculas basadas en un esqueleto de cumarina. Los resultados muestran una disminución sistemática en la brecha HOMO-LUMO (de 4.175 a

3.518 eV), así como un desplazamiento de la absorción máxima hacia longitudes de onda mayores (de 326.6 a 381.8 nm según TD-DFT), lo que implica una mejor cobertura espectral. Las transiciones electrónicas dominantes corresponden a HOMO→LUMO, con carácter $\pi\rightarrow\pi^*$. Los parámetros de inyección y regeneración (ΔG_{inj} entre 1.16 y 1.19 eV; ΔG_{reg} decreciente en la serie) sugieren una mejora en los procesos de transferencia de carga para las especies con Se y Te. Estos resultados indican su potencial como sensibilizadores en DSSC, aunque se requiere validación electroquímica y estudios de estabilidad para confirmar su aplicabilidad práctica.

Palabras clave: calcógenos, DFT, sensibilizadores, TD-DFT.

ABSTRACT

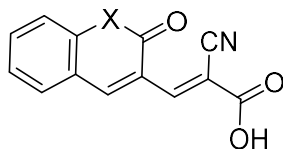
A theoretical study using DFT/TD-DFT (M06/M06-2X functionals; 6-31G(d) basis set for C, H, N, O and DZVP for S, Se, Te; IEF-PCM solvent model in ethanol, considering 20 excited states) was conducted to evaluate the effect of heteroatom substitution (O→S→Se→Te) on the electronic and optical properties of four coumarin-based molecules. The results show a systematic decrease in the HOMO–LUMO gap (from 4.175 to 3.518 eV), along with a red shift in the maximum absorption wavelength (from 326.6 to 381.8 nm according to TD-DFT), indicating improved spectral coverage. The dominant electronic transitions correspond to HOMO→LUMO with strong $\pi\rightarrow\pi^*$ character. Injection and regeneration parameters (ΔG_{inj} between 1.16 and 1.19 eV; decreasing ΔG_{reg} across the series) suggest enhanced charge-transfer processes for Se- and Te-containing species. These findings highlight their potential as sensitizers in DSSC applications, although further electrochemical validation and stability assessments are necessary to confirm their practical viability.

Keywords: chalcogens, DFT, sensitizers, TD-DFT.

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) y otros dispositivos foto electrónicos dependen críticamente de la naturaleza del sensibilizador para determinar la eficiencia de absorción, la transferencia electrónica y la estabilidad a largo plazo. La operación de las DSSCs involucra cuatro pasos principales: absorción de luz por parte del sensibilizador, inyección electrónica desde el sensibilizador al dióxido de titanio, transportación de electrones a través de la capa semiconductor y regeneración del sensibilizador mediante una reacción oxido-reducción en el electrolito (Grätzel, 2003). En este estudio teórico se investiga cómo la sustitución del átomo de oxígeno en un esqueleto de cumarina por distintos calcógenos (S, Se y Te), modifica las propiedades electrónicas y ópticas de una serie de cuatro sensibilizadores. La elección de esta serie permite estudiar un cambio progresivo en la polarizabilidad y la energía de los orbitales de frontera asociado al aumento de la masa atómica del heteroátomo, con expectativas de observar tendencias en la brecha HOMO–LUMO, desplazamientos de absorción y variaciones en los parámetros termodinámicos de inyección y regeneración eléctrica. Estos aspectos son relevantes tanto para la optimización del acoplamiento con la banda de conducción de semiconductor típicos (por ejemplo, TiO_2) como para la selección de pares redox adecuados en DSSC. Además, estudiar sistemáticamente la familia O→S→Se→Te permite generar estrategias para el diseño de nuevos sensibilizadores más robustos. El objetivo principal de este trabajo es caracterizar computacionalmente las tendencias energéticas y espectroscópicas de la serie, identificar candidatos prometedores para ensayos experimentales y proponer experimentos de validación que faciliten su traslado a aplicaciones prácticas.

Figura 1. Estructura de moléculas propuestas.



X= **1** (O), **2** (S), **3** (Se) y **4** (Te)

2. MARCO CONCEPTUAL

La relación entre estructura molecular y propiedades ópticas es clave para entender cómo la sustitución hetero atómica modifica la absorción y la distribución electrónica. Estudios sobre la influencia de calcógenos señalan que la polarizabilidad y el efecto inductivo afectan los niveles frontera (Deogratias et al., 2023). En particular, la evaluación de ΔG_{inj} y ΔG_{reg} requiere comparar niveles HOMO/LUMO con el borde de la banda de conducción de TiO_2 y con pares redox comunes, metodología respaldada por precedentes en la literatura (Mehmood et al., 2015). La estabilidad fotoquímica y la adsorción al semiconductor constituyen variables críticas que condicionan la aplicabilidad práctica, aspectos discutidos en trabajos experimentales y de modelado de superficie. Por otra parte, la descripción teórica mediante DFT y TD-DFT se ha consolidado como herramienta para predecir tendencias espectroscópicas y energéticas, siempre complementada por validación electroquímica.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

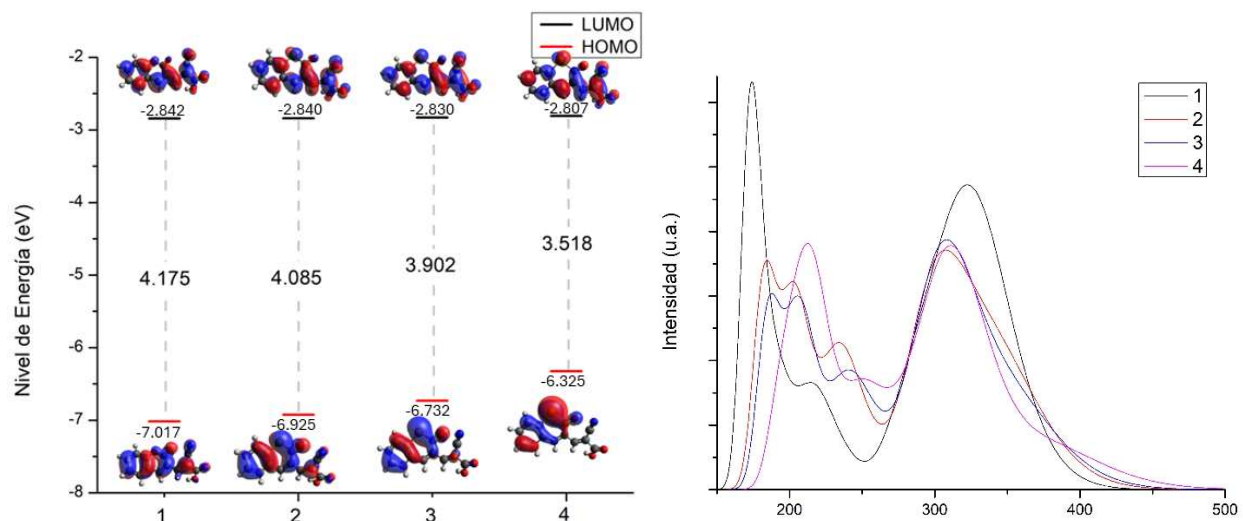
Los cálculos se llevaron a cabo con el paquete Gaussian 16 (Frisch et al., 2009). Las optimizaciones geométricas de las estructuras se realizaron empleando el funcional M06 (Zhao & Truhlar, 2008) acompañado de la base 6-31G(d) para los átomos C, H, N y O M06 (Francl et al., 1982) y la base DZVP para los calcógenos S, Se y Te (Sosa et al., 1992). Todas las estructuras optimizadas fueron verificadas mediante análisis de frecuencias para garantizar que correspondieran a mínimos (ausencia de frecuencias imaginarias). Para obtener las propiedades ópticas se realizaron cálculos TD-DFT con el funcional M06-2X (Zhao & Truhlar, 2008) usando las mismas familias de bases, solicitando 20 estados excitados y aplicando el modelo de solvente IEF-PCM (Cancès et al., 1997) en etanol con protocolo no-equilibrado. Los potenciales de inyección y regeneración se estimaron a partir de los niveles HOMO y LUMO calculados y de las expresiones termodinámicas habituales para ΔG_{inj} y ΔG_{reg} considerando los potenciales redox de referencia. La interpretación de las transiciones y los espectros fue realizada con el software AOMix (S. I. Gorelsky, 2019), que permitió descomponer los porcentajes de contribución orbital a las excitaciones principales. Las condiciones de cálculo se escogieron buscando un balance entre precisión y costo computacional, y son consistentes con estudios previos en la literatura sobre sensibilizadores orgánicos y organometálicos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La energía de los orbitales de frontera se incluye en la figura 2 (izquierda). Desde el punto de vista electrónico, se observó un incremento sistemático de la energía del HOMO al pasar de O a Te en **1** y **4** respectivamente; en paralelo, la energía del LUMO también se modifica, resultando en una reducción global de la brecha HOMO–LUMO desde 4.175 eV (**1**) hasta 3.518 eV (**2**). Esta reducción de la brecha se correlaciona con un corrimiento hacia longitudes de onda mayores de las transiciones principales: los valores calculados de λ_{max} por TD-DFT pasan de 326 nm (**1**) a 381 nm (**4**), lo que implica una mayor cobertura del espectro cercano al visible cuando se

emplean calcógenos más pesados. La descomposición orbital indica que las transiciones dominantes son principalmente H→L; favoreciendo la posibilidad de inyección de electrones hacia la banda de conducción de TiO₂ siempre que el nivel LUMO quede situado por encima del borde de la banda de conducción del semiconductor. Los parámetros termodinámicos de inyección (ΔG_{inj}) mostraron valores en torno a 1.16-1.19 eV, con variaciones modestas lo largo de la serie, mientras que ΔG_{reg} experimentó una disminución sustancial lo que sugiere que la regeneración por el redox podría ser más favorable para especies con Se y Te.

Figura 2. Niveles energéticos de orbitales de frontera. (izquierda), espectro de emisión UV-Vis (derecha)



Esta reducción de la brecha se correlaciona con un corrimiento hacia longitudes de onda mayores de las transiciones principales. Como se observa en la Tabla 1, se observa un desplazamiento en los valores calculados de λ_{max} de 326 nm en **1** a 381 nm en **4**, lo que implica una mayor cobertura del espectro cercano al visible cuando se emplean calcógenos más pesados. Esto a su vez también es observable en el espectro de UV-Vis, mostrado en la figura 2 (derecha).

En cuanto a la intensidad del oscilador, se observó una disminución progresiva con el aumento del número atómico del calcógeno, lo que puede indicar transiciones ligeramente menos intensas, aunque desplazadas al rojo; este efecto conjunto tendrá impacto en la corriente de cortocircuito potencial (J_{sc}) en una DSSC real. También cabe mencionar que la mayor polarizabilidad de Se y Te puede incrementar la interacción con el medio y la superficie del semiconductor, posibilitando acoplamiento más fuertes, pero también potencialmente acelerando procesos de degradación si la estabilidad fotoquímica es insuficiente. Desde la perspectiva práctica, las especies con Se y Te surgen como candidatas atractivas para ensayos experimentales focalizados en maximizar la cobertura espectral, mientras que las variantes con O y S podrían ofrecer mayor robustez química y menor complejidad en la síntesis.

Tabla 1 Orbitales involucrados en las transiciones más importantes.

Molécula	λ (nm)	E (eV)	f	Transición	
				H=HOMO	L=LUMO
1	326	3.8	0.536	H→L (96%)	
	218	5.68	0.0905	H-2→L (68%)	

	189	6.53	0.141	H→L+2 (33%)
	173	7.14	0.43	H-1→L+2 (44%); H→L+3 (33%)
	172	7.17	0.2158	H-1→L+3 (64%)
2	346	3.58	0.2158	H→L(+95%)
	303	4.09	0.3792	H-1→L(+87%)
	234	5.29	0.2227	H-1→L+1(+64%)
	206	6.02	0.1346	H→L+5(+32%) H→L+2(20%)
	202	6.14	0.1262	H→L+5(+34%) H→L+2(+28%)
	181	6.83	0.2041	H-1→L+3(+65%)
3	355	3.48	0.1481	H→L (+94%)
	306	4.05	0.4336	H-1→L (82%)
	241	5.13	0.1592	H-1→L+1 (69%)
	208	5.94	0.1196	H→L+2 (+51%)
	206	6.01	0.1775	H→L+2 (29%)
	187	6.61	0.1092	H-1→L+2 (+21%)
4	183	6.75	0.1375	H-1→L+3 (40%)
	381	3.25	0.0744	H→L (+91%)
	312	3.96	0.4144	H-1→L (+82%)
	249	4.96	0.1609	H-1→L+1(+69%)
	220	5.63	0.1281	H→L+3(+61%)
	218	5.69	0.0904	H-4→L(45%) H-5→L(+23%)
	194	6.36	0.1013	H-1→L+3(52%) H→L+4(18%)

5. CONCLUSIONES

El estudio revela tendencias claras promovidas por la sustitución del heteroátomo anclante: a mayor masa atómica del calcógeno, menor brecha HOMO–LUMO y desplazamiento de la absorción hacia longitudes de onda mayores, con implicaciones positivas para la cobertura espectral en aplicaciones fotovoltaicas. Los parámetros de inyección y regeneración apuntan a un comportamiento favorable especialmente en especies con Se y Te, si bien la verificación electroquímica y la evaluación de estabilidad son imprescindibles antes de proponer su uso práctico en dispositivos. Se recomienda priorizar la síntesis y caracterización electroquímica de las variantes Se/Te, junto con estudios de adsorción a TiO₂ y pruebas de celdas DSSC a pequeña escala para determinar métricas operativas (J_{sc}, V_{oc}, FF, eficiencia). Este trabajo proporciona una base computacional sólida para seleccionar candidatos y orientar experimentos que permitan cerrar la brecha entre predicción teórica y desempeño experimental.

REFERENCIAS

- Deogratias, G., Al-Qurashi, O. S., & Wazzan, N. (2023). Optical and electronic properties enhancement via chalcogenides: promising materials for DSSC applications. *Journal of Molecular Modeling*, 29(4), 86. <https://doi.org/10.1007/s00894-023-05472-0>
- Francl, 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. <https://doi.org/10.1063/1.444267>

- Frisch, M., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., & others. (2009). Gaussian 09, Revision A. 02, Gaussian. Inc., Wallingford, CT, 200.
- 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. <https://doi.org/10.1139/v92-079>
- Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2), 145–153. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1)
- 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, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2015/286730>
- Rassolov, V. A., Ratner, M. A., Pople, J. A., Redfern, P. C., & Curtiss, L. A. (2001). 6-31G* basis set for third-row atoms. *Journal of Computational Chemistry*, 22(9), 976–984.
- 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. *Journal of Physical Chemistry*, 96(16), 6630–6636. <https://doi.org/10.1021/j100195a022>
- 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 function. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1–3), 215–241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>

Los autores del trabajo autorizan a la Universidad Internacional de Ciencia y Tecnología (UNICYT) a publicar este resumen en extenso en las Actas del Congreso IDI-UNICYT 2025 en Acceso Abierto (Open Access) en formato digital (PDF) e integrarlos en diversas plataformas online bajo la licencia CC: Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (CC BY-NC-SA 4.0) <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>.

La Universidad Internacional de Ciencia y Tecnología y los miembros del Comité Organizador del Congreso IDI-UNICYT 2025 no son responsables del contenido ni de las implicaciones de lo expresado en este artículo.