

Universidade de São Paulo  
Instituto de Física

# Modelagem molecular de efeitos de solvente em processos físico-químicos em célula solar orgânica

Ricardo de Lima

Orientador: Profa. Dra. Kaline Rabelo Coutinho

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.



Profa. Dra. Kaline Rabelo Coutinho (IFUSP)

Profa. Dra. Helena Maria Petrilli (IFUSP)

Prof. Dr. Luis Gustavo Dias (FFCLRP USP)

Prof. Dr. Herbert de Castro Georg (UFG)

Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri (UFAM)

São Paulo

2022

**FICHA CATALOGRÁFICA**  
**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação**  
**do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Lima, Ricardo de

Modelagem molecular de efeitos de solvente em processos físico-químicos em célula solar orgânica. São Paulo, 2022.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física Geral

Orientador(a): Profa. Dra. Kaline Rabelo Coutinho

Área de Concentração: Física Atômica e Molecular.

Unitermos: 1. Célula solar; 2. Corantes orgânicos; 3. Conversão de luz; 4. Espectro de absorção; 5. Efeito Solvente.

USP/IF/SBI-009/2022

University of São Paulo  
Institute of Physics

# Molecular modeling of solvent effects on physicochemical processes in organic solar cells

Ricardo de Lima

Supervisor: Profa. Dra. Kaline Rabelo Coutinho

Thesis submitted to the Institute of Physics of  
the University of São Paulo as partial fulfillment  
of the requirements to obtain the degree of  
Doctor of Science.

Profa. Dra. Kaline Rabelo Coutinho (IFUSP)

Profa. Dra. Helena Maria Petrilli (IFUSP)

Prof. Dr. Luis Gustavo Dias (FFCLRP USP)

Prof. Dr. Herbert de Castro Georg (UFG)

Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri (UFAM)

São Paulo

2022



---

# Agradecimentos

---

Gostaria de agradecer inicialmente aos meus pais por toda força, motivação e perseverança que me deram em todo trabalho que fiz. Agradeço à Drielly por tantos momentos felizes e por sua companhia e apoio sempre.

A todo o pessoal do grupo de física atômica e molecular do IFUSP e aos amigos Leandro Rezende, Henrique Musseli, Tércius Ramos, Danillo Valverde, Fabio Andrijauskas, Alexander Vendite, Lucas Corneta, Marcelo Hidalgo, Matheus Bergami e enfim, a todos os integrantes do grupo, que sempre contribuíram e me ajudaram na pesquisa. Agradeço ao IFUSP por toda infraestrutura disponibilizada e todo conhecimento e crescimento que obtive por ser um aluno deste instituto.

Aos professores do IFUSP que tive em minha trajetória desde a graduação, pois foram muito marcantes e importantes neste caminho até aqui, em especial os professores Sylvio Canuto, Maria José Bechara, Suzana Salem, Gustavo Burdman, Adilson, Kazunori Watari, Oswaldo Rio Branco (IME) entre muitos outros, não poderia deixar de agradecer a vocês.

Por fim, agradeço muito à Profa. Kaline, pela excelente orientação e por todos conselhos e discussões sobre nossa pesquisa, que foram fundamentais para meu desenvolvimento e para o caminho deste trabalho. Obrigado por sua dedicação, paciência e amizade. A senhora e o Professor Sylvio são exemplos de pessoas e profissionais que levo comigo sempre.

Também agradeço ao CNPq e FAPESP pelo apoio aos recursos financeiros.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Obrigado,  
Ricardo



*“Ocupa-te com zelo e perseverança do trabalho que empreendeste com nosso concurso, porque este trabalho é nosso... Estaremos contigo todas as vezes que o pedirdes e para te ajudar em teus outros trabalhos... Crê em Deus e caminha com confiança. Aqui estaremos para sustentar-te, e está próximo o tempo em que a verdade brilhará por toda a parte”.*

Allan Kardec, o Livro dos Espíritos

*“Porque, onde estiver o vosso tesouro, ali estará também o vosso coração”.*

Lucas 12:34



# Resumo

Nos últimos anos, a busca por fontes alternativas de energia tem estado cada vez mais em destaque, principalmente devido à preocupação global com os gases de efeito estufa. Nesse cenário, as células solares de corantes fotossensíveis aparecem como uma alternativa. Neste trabalho estudamos com métodos teóricos três corantes orgânicos fotossensíveis pertencentes à classe das dialquilanilinas, com principal foco no corante NKX-2553 (*2-cyano-5-(4-dimethylaminophenyl) penta-2,4-dienoic acid*). Realizamos cálculos com métodos híbridos que utilizam mecânica quântica e mecânica molecular para compreender os efeitos de solvente acetonitrila nos processos físico-químicos de absorção de luz visível, oxidação do corante e sua restauração através da interação com o eletrólito (iodeto). Também analisamos como o ancoramento em nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  afetam estes processos. Inicialmente, realizamos uma parametrização clássica do campo de força OPLS para os corantes e uma vez estabelecido os parâmetros, simulações clássicas foram realizadas considerando o corante em solução de acetonitrila. Com configurações soluto-solvente geradas nas simulações, realizamos cálculos quânticos para obter as energias de excitação eletrônica, que apresentaram excelente concordância com o espectro experimental do corante medido em acetonitrila, o qual apresenta uma banda intensa em torno de 450 nm. Portanto, isso valida o procedimento de reparametrização do campo de força clássico do corante em solução. O potencial de oxidação do corante NKX-2553 também foi calculado através de cálculos de energia livre. O valor calculado com modelo explícito de solvente foi de 0.98 V, em ótima concordância com o valor experimental de 1.08 V, porém utilizando o modelo contínuo de solvente, obtivemos um valor de 0.83 V. Uma segunda e mais completa abordagem consiste em se estudar o espectro de absorção do corante ancorado à superfície de  $\text{TiO}_2$ . Para tanto preparamos duas estruturas da forma  $(\text{TiO}_2)_{14}$  sendo uma cristalina anatase e a outra amorfa. Para os dois casos, obtivemos valores de máxima absorção em concordância com a faixa de 460 a 600 nm, que foi medida experimentalmente para as bandas de maior eficiência em conversão de luz solar em energia para o corante NKX-2553. Comparando os máximos obtidos nas excitações eletrônicas do corante apenas em solução e depois também adsorvido ao  $\text{TiO}_2$ , obtemos uma diferença destas curvas em torno de 25 nm. Tal valor é bem inferior se comparado à esta mesma diferença para uma nanopartícula maior reportada na literatura, o que indica um efeito do tamanho da nanopartícula no espectro de absorção. Por fim, também realizamos simulações buscando entender o processo de restauração do corante através do eletrólito. Percebemos que o iodeto passa a amostrar regiões mais próximas ao corante quando consideramos o corante ancorado à superfície do  $\text{TiO}_2$ , o que não ocorre quando a nanopartícula não está presente no sistema. Assim, concluímos que utilizar modelos mais realistas para o solvente acetonitrila é importante e pode nos ajudar a compreender melhor os processos físico-químicos que ocorrem numa célula solar.

**Palavras-chaves:** Célula solar. Corantes orgânicos. Espectro de absorção. Efeito Solvente.



# Abstract

In recent years, the search for alternative energy sources has been increasingly highlighted, mainly due to the global concern about greenhouse gases. In this scenario, photosensitive dye solar cells appear as an alternative. In this work we study with theoretical methods three photosensitive organic dyes belonging to the class of dialkylanilines, with main focus on the dye NKX-2553 (*2-cyano-5-(4-dimethylaminophenyl) penta-2,4-dienoic acid*). We performed calculations with hybrid methods that use quantum mechanics and molecular mechanics to understand the effects of acetonitrile solvent on the physicochemical processes of visible light absorption, dye oxidation and its restoration through interaction with the electrolyte (iodide). We also analyzed how the dye anchoring in the TiO<sub>2</sub> nanoparticle affects this process. Initially, we performed a classical parameterization of the OPLS force field for the dyes and once the parameters were established, classical simulations were performed considering the dye in acetonitrile solution. With solute-solvent configurations generated in the simulations, we performed quantum calculations to obtain the electronic excitation energies, which showed excellent agreement with the experimental spectrum of the dye measured in acetonitrile, which presents an intense band around 450 nm. Therefore, this validates the classical force field reparameterization procedure of dye in solution. The oxidation potential of NKX-2553 dye was also calculated using free energy calculations. The value calculated with the explicit solvent model was 0.98 V, in excellent agreement with the experimental value of 1.08 V, but using the continuous solvent model, we obtained a value of 0.83 V. A second and more complete approach consists of studying the absorption spectrum of the dye anchored to the surface of TiO<sub>2</sub>. To do so, we prepared two structures of the form (TiO<sub>2</sub>)<sub>14</sub>, one being anatase crystalline and the other amorphous. For both cases, we obtained maximum absorption values in agreement with the range from 460 to 600 nm, which was experimentally measured for the bands with the highest efficiency in converting sunlight into energy for the NKX-2553 dye. Comparing the maximum obtained in the electronic excitations of the dye only in solution and then also adsorbed to TiO<sub>2</sub>, we obtain a difference in these curves around 25 nm. This value is much lower compared to the same difference for a larger nanoparticle reported in the literature, which indicates an effect of the nanoparticle size on the absorption spectrum. Finally, we also performed simulations to understand the process of dye restoration through the electrolyte. We noticed that iodide starts to sample regions closer to the dye when we consider the dye anchored to the surface of TiO<sub>2</sub>, which does not occur when the nanoparticle is not present in the system. Thus, we conclude that using more realistic models for the solvent acetonitrile is important and can help us to better understand the physicochemical processes that occur in a solar cell.

**Keywords:** Solar cell. Organic dyes. Absorption spectrum. Solvent Effect.



---

## Lista de figuras

---

Figura 1 – Fluxo de fótons do espectro AM 1.5 G, considerando-se $1000 \text{ W.m}^{-2}$ . . . . .	22
Figura 2 – Representação do funcionamento de uma célula solar - DSSCs . . . . .	24
Figura 3 – Configuração esquemática do corante orgânico ligado à superfície de $\text{TiO}_2$ .	25
Figura 4 – Diagrama de Gerischer . . . . .	26
Figura 5 – Modelo Contínuo - SCRF . . . . .	46
Figura 6 – QM/MM . . . . .	48
Figura 7 – Ilustração de um ângulo de torcional e o seu potencial. . . . .	51
Figura 8 – Exemplo de uma curva do Potencial de Lennard-Jones. . . . .	52
Figura 9 – Representação de uma função $G(r)$ . . . . .	55
Figura 10 – Representação química e espectro de absorção experimental dos corantes. .	62
Figura 11 – Representação esquemática dos grupos doador, ponte e aceitador de elétron.	62
Figura 12 – Parâmetro de comprimento $L$ entre o carbono C5 do grupo carboxílico e o carbono C10. . . . .	63
Figura 13 – Geometrias otimizadas dos corantes NKX-2553, 2554 e 2569. . . . .	64
Figura 14 – MEP - NKX-2553 . . . . .	66
Figura 15 – MEP - NKX-2553 Neutro e Oxidado . . . . .	67
Figura 16 – Comparação qualitativa da densidade de cargas dos corantes . . . . .	68
Figura 17 – Fragmentos considerados para a molécula NKX-2553 . . . . .	70
Figura 18 – Perfil torsional de energia para os diedros D1 ou D2 e D6 . . . . .	71
Figura 19 – MDDF - NKX2553 . . . . .	75
Figura 20 – Espectro de absorção dos corantes em vácuo . . . . .	78
Figura 21 – Espectro de absorção dos corantes em PCM . . . . .	82
Figura 22 – Espectro de absorção dos corantes em solvente como 500 cargas pontuais ou 7 moléculas explícitas + 493 cargas pontuais . . . . .	83
Figura 23 – Espectro de absorção 500 CP com barras verticais representando as excitações.	86
Figura 24 – Espectro de absorção OPT para o corante NKX-2553 com barras verticais representando as excitações. . . . .	87
Figura 25 – Diagrama de nível de energia considerando uma situação para o cálculo de vácuo, outra para o meio solvente acetonitrila e por fim 500 CP . . . . .	88

Figura 26 – Representação dos orbitais HOMO → LUMO dos corantes . . . . .	89
Figura 27 – Comparação entre os estados neutro, oxidado e desprotonado do corante NKX-2553 . . . . .	91
Figura 28 – Níveis de energia HOMO-LUMO para os 3 estados do corante NKX-2553 . . . . .	92
Figura 29 – Níveis de energia HOMO-LUMO para os 3 estados do corante NKX-2553 . . . . .	94
Figura 30 – Amostragem em vácuo do Iodeto para o caso de corante NKX-2553 neutro. . . . .	98
Figura 31 – Amostragem em vácuo do Iodeto para o caso de corante NKX-2553 oxidado. . . . .	99
Figura 32 – Geometrias otimizadas para o corante neutro e oxidado e o iodeto . . . . .	100
Figura 33 – Configuração inicial da simulação corante + Iodeto + 1000 acetonitrilas. . . . .	101
Figura 34 – Configuração final da simulação corante + Iodeto + 1000 acetonitrilas. . . . .	101
Figura 35 – Representação apenas esquemática das estruturas rutilo e brookita . . . . .	104
Figura 36 – Anatase - TiO <sub>2</sub> . . . . .	105
Figura 37 – Estrutura amorfa (TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> [137] . . . . .	106
Figura 38 – Estrutura cristalina (TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> otimizada. . . . .	107
Figura 39 – Proposta de uma estrutura maior a ser estudada, composta por 759 titânios e 1252 oxigênios. . . . .	109
Figura 40 – Representação esquemática dos átomos que mais contribuem para interação e ancoragem do corante à nanopartícula. . . . .	112
Figura 41 – Aglomerado mais fortemente ligado. . . . .	113
Figura 42 – Corante ancorado na superfície de TiO <sub>2</sub> . . . . .	113
Figura 43 – Simulação teste de ancoragem considerando dois corantes e a nanopartícula . . . . .	114
Figura 44 – Representação ilustrativa do sistema simulado. . . . .	116
Figura 45 – IPCE . . . . .	117
Figura 46 – Espectros de absorção calculados para os sistemas nanopartícula (amorfa ou cristalina) + corante + meio solvente. . . . .	119
Figura 47 – Espectros calculados para o corante desprotonado com barras verticais das excitações. . . . .	121
Figura 48 – Orbitais envolvidos na excitação de maior intensidade para o sistema NKX-2553 + (TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Amorfa (PCM) . . . . .	122
Figura 49 – Orbitais envolvidos na excitação de maior intensidade para o sistema NKX-2553 + (TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Amorfa (500CP) . . . . .	123
Figura 50 – Excitação HOMO → LUMO+7 para o caso NKX-2553 + (TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Amorfa com 7 moléculas explícitas de acetonitrila e 493 como cargas pontuais. . . . .	123
Figura 51 – Orbitais envolvidos na excitação de maior intensidade para o sistema NKX-2553 + (TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Cristalina (PCM) . . . . .	124
Figura 52 – Orbitais envolvidos na excitação de maior intensidade para o sistema NKX-2553 + (TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Cristalina (500CP) . . . . .	124
Figura 53 – Excitação HOMO-1 → LUMO+3 para o caso NKX-2553 + (TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Cristalina (500CP). . . . .	125

Figura 54 – Diferentes tipos de excitações distribuídas entre o corante e a nanopartícula amorfa. . . . .	126
Figura 55 – Excitação H (-5.13) → L+9 (-2.22) (44.56 %) para o décimo estado excitado calculado para a estrutura amorfa PCM. . . . .	127
Figura 56 – Diagrama de níveis dos orbitais envolvidos na excitação de maior intensidade para os casos estudados. . . . .	129
Figura 57 – Simulações CBMC do sistema corante, nanopartícula, I <sup>-</sup> e solvente . . . .	131
Figura 58 – Regiões de interação corante - eletrólito analisadas durante as simulações CBMC . . . . .	131
Figura 59 – Distâncias durante a simulação considerando o <b>corante desprotonado oxidado</b> e 1x lodeto. . . . .	133
Figura 60 – Distâncias durante a simulação considerando o <b>corante desprotonado</b> e 1x lodeto. . . . .	134
Figura 61 – Evolução da distância relativa entre o lodeto e os carbonos do anel ou CH <sub>3</sub> do corante orgânico. . . . .	135
Figura 62 – Distâncias durante a simulação considerando o <b>corante desprotonado oxidado</b> e 2x lodetos (I74 e I75) . . . . .	136
Figura 63 – Distâncias durante a simulação considerando o <b>corante desprotonado</b> e 2x lodetos (I74 e I75 . . . . .	137
Figura 64 – Configuração escolhida da simulação corante desprotonado + (TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> amorfa + 1000 acetonitrilas + I <sup>-</sup> . . . . .	138
Figura 65 – Orbitais HOMO-4 - LUMO+3 e níveis energéticos característicos. . . . .	139
Figura 66 – Análise e caracterização dos estados excitados para o sistema corante - óxido semiconductor - I <sup>-</sup> , usando TD-DFT . . . . .	140
Figura 67 – Perfil torsional de energia para dos diedros D2, D3, D4, D5 e D7, obtidos através da análise feita para o corante NKX-2553. . . . .	174
Figura 68 – Passos para a implementação da simulação CBMC, no qual descrevemos o scripts DICEtools <sup>[88]</sup> necessários para gerar os inputs. . . . .	176
Figura 69 – Cálculos single point realizados para as estruturas amorfas (TiO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> . . . .	184
Figura 70 – Continuação - n = 5 a 10 . . . . .	185
Figura 71 – Continuação - n = 11 a 15 . . . . .	186



---

## Lista de tabelas

---

- Tabela 1 – Resumo das principais simulações clássicas CBMC realizadas neste trabalho. Em todas as simulações, o corante orgânico é tratado como flexível. . . . . 59
- Tabela 2 – Momentos de dipolo  $\mu(D)$  calculados para os corantes NKX-2553, 2554 e 2569 (neutro e oxidado\*) considerando situações de vácuo e em acetonitrila. Também indicamos os valores referentes ao corante NKX-2553 desprotonado e desprotonado oxidado. Nível de cálculo B3LYP e ROB3LYP/aug-cc-pVDZ. 65
- Tabela 3 – Comprimentos de onda (nm) e força de oscilador (f) entre parênteses. Cálculos realizados a nível B3LYP/aug-cc-pVDZ para 10 excitações em vácuo. A maior intensidade, a mais fraca e a intermediária, ocorrem para os comprimentos de onda referenciados como *s* (stronger), *w* (weak) e *sh* (shoulder) respectivamente. . . . . 79
- Tabela 4 – Comprimentos de onda (nm) e força de oscilador (f) entre parênteses. Cálculos realizados a nível B3LYP/aug-cc-pVDZ para 10 excitações, considerando o corante em solvente acetonitrila PCM, 500 cargas pontuais e 7 moléculas explícitas. . . . . 84
- Tabela 5 – Valores calculados das energias dos orbitais HOMO e LUMO e suas diferenças, considerando os corantes em vácuo e meio solvente PCM. Sendo  $\Delta E_{HL}$  a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO em unidades de energia (eV) e comprimento de onda (nm). Nível B3LYP/aug-cc-pVDZ. 90
- Tabela 6 – Diferença de energia livre calculada em fase gasosa. Para os casos oxidados (camada aberta), consideramos o Restricted Open-Shell (RO). . . . . 94
- Tabela 7 – Energia livre de solvatação  $\Delta G_{sol}$  obtida por meio das abordagens PCM e FEP. Também indicamos as respectivas contribuições eletrostática ( $\Delta G_{sol}^{ele}$ ) e não-eletrostática ( $\Delta G_{sol}^{nle}$ ). Para o PCM, consideramos o nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ. . . . . 96
- Tabela 8 – Campo de força <sup>[146]</sup> <sup>[147]</sup> para a nanopartícula TiO<sub>2</sub>. . . . . 110

Tabela 9 – Análise das cargas atômicas $q(e)$ das estruturas amorfa e cristalina $(TiO_2)_{14}$ . Aqui apresentamos o ajuste de cargas CHELPG em vácuo e modelo contínuo acetonitrila apenas para alguns átomos mais importantes das estruturas. Consideramos o nível de cálculo B3LYP/6-31G* e raio de Van der Waals de 2.2 para o Titânio, de forma a ajustar melhor as cargas dos átomos com coordenação 6 às cargas do campo de força <sup>[146]</sup> <sup>[147]</sup> . Nas estruturas amorfa e cristalina com Titânios de coordenação 4, percebemos uma diferença relativa entre as cargas que é pouco significativa. Para a estrutura teste com coordenação 6 (também $(TiO_2)_{14}$ ), as cargas ficaram mais próximas às do campo de força. . . . .	111
Tabela 10 – Sumário das interações mais relevantes encontradas em todas as configurações analisadas, percentuais de ocorrência, energias e distâncias médias de interação. . . . .	112
Tabela 11 – Transições correspondentes a maior intensidade nos espectros de absorção dos corantes. Para cada caso indicamos a energia, força de oscilador entre colchetes e comprimento de onda no qual ocorre a intensidade máxima. Nas contribuições de cada orbital, entre parênteses indicamos a energia correspondente ao orbital e ao final a probabilidade de ocorrência. Nível B3LYP/6-31G*. . . . .	118
Tabela 12 – Níveis HOMO e LUMO calculados para os sistemas corante + nanopartícula (amorfa/cristalina) em meio solvente. Nível B3LYP/6-31G*. . . . .	128
Tabela 13 – Corante NKX-2553: Coordenadas cartesianas da geometria otimizada em modelo contínuo acetonitrila, parâmetros do potencial Lennard-Jones e ajuste de cargas (CHELPG) para as situações neutra ( $q(e)$ ) e oxidada ( $q(e)$ oxid.) em acetonitrila. Parâmetros utilizados na simulação clássica com programa DICE. . . . .	162
Tabela 14 – Corante NKX-2554: Coordenadas cartesianas da geometria otimizada em modelo contínuo acetonitrila, parâmetros do potencial Lennard-Jones e ajuste de cargas (CHELPG) para as situações neutra ( $q(e)$ ) e oxidada ( $q(e)$ oxid.) em acetonitrila. Parâmetros utilizados na simulação clássica com programa DICE. . . . .	163
Tabela 15 – Corante NKX-2569: Coordenadas cartesianas da geometria otimizada em modelo contínuo acetonitrila, parâmetros do potencial Lennard-Jones e ajuste de cargas (CHELPG) para as situações neutra ( $q(e)$ ) e oxidada ( $q(e)$ oxid.) em acetonitrila. Parâmetros utilizados na simulação clássica com programa DICE. . . . .	164
Tabela 16 – Campo de força acetonitrila <sup>[116]</sup> - Acetonitrile OPLS Jorgensen model JCC 22.1340-1552.2001 . . . . .	165

Tabela 17 – Parâmetros Ligados - Campo de força da molécula NKX2553, sendo $K_r$ em kcal/mol e $r_{eq}$ (Å). . . . .	166
Tabela 18 – Parâmetros dos Ângulos do campo de força da molécula NKX2553, sendo $K_\theta$ em kcal/mol e $\theta$ (°). . . . .	167
Tabela 19 – Parâmetros dos Diedros para o campo de força da molécula NKX2553. Os potenciais $V_1$ , $V_2$ e $V_3$ são dados em kcal/mol enquanto que as forças de oscilador $f_1$ , $f_2$ e $f_3$ são dados em radianos ( $f_1 = f_2 = f_3 = 0$ , para os três casos). . . . .	168
Tabela 20 – Parâmetros dos diedros impróprios, sendo $K_\phi$ em kcal/mol e $\phi_{eq}$ (°). . . . .	169
Tabela 21 – Cargas atômicas calculadas em vácuo e modelo contínuo de solvente acetonitrila para o corante NKX-2553. Nível B3LYP/aug-cc-pVDZ. . . . .	170
Tabela 22 – Cargas atômicas calculadas em vácuo e modelo contínuo de solvente acetonitrila para o corante NKX-2554. Nível B3LYP/aug-cc-pVDZ. . . . .	171
Tabela 23 – Cargas atômicas calculadas em vácuo e modelo contínuo de solvente acetonitrila para o corante NKX-2569. Nível B3LYP/aug-cc-pVDZ. . . . .	172
Tabela 24 – Coordenadas cartesianas da estrutura amorfa <sup>[137]</sup> , cargas calculadas em acetonitrila e parâmetros do campo de força <sup>[147]</sup> . . . . .	187
Tabela 25 – Coordenadas cartesianas da estrutura cristalina otimizada e cargas calculadas em acetonitrila - Nível de cálculo B3LYP/6-31G*. Parâmetros do campo de força <sup>[147]</sup> . . . . .	188
Tabela 26 – Corante NKX-2553 Desprotonado: Coordenadas cartesianas da geometria otimizada em modelo contínuo acetonitrila, parâmetros do potencial Lennard-Jones e ajuste de cargas (CHELPG) em acetonitrila. . . . .	189
Tabela 27 – Corante NKX-2553 Desprotonado Oxidado: Coordenadas cartesianas da geometria otimizada em modelo contínuo acetonitrila, parâmetros do potencial Lennard-Jones e ajuste de cargas (CHELPG) em acetonitrila. . . . .	190



---

## Lista de abreviaturas e siglas

---

ASEC	Configuração Eletrostática Média do Solvente
B3LYP	Método DFT com funcional híbrido de exchange de Becke e funcional de correlação de Lee-Yang-Parr
BOMD	Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer
BO	Aproximação de Born-Oppenheimer
CB	Banda de Condução
CBMC	Configurational Bias Monte Carlo
CC	Coupled Cluster
CT	Transferência de Carga
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DSSCs	Dye Sensitized Solar Cells
FEP	Perturbação de Energia Livre
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado
GTO	Gaussian-type Orbital
HF	Método de Hartree-Fock
HOMO	Orbital Molecular ocupado mais alto
IPCE	Incident Photon to Current Efficiency
LC	Ligante Centrado
LCAO	Combinação Linear de Orbitais Atômicos

LDA	Aproximação Local da Densidade
LLCT	Transferência de Carga do Ligante para o Ligante
LMCT	Transferência de Carga do Ligante para o Metal
LSDA	Aproximação Local da Densidade de Spin
LUMO	Orbital Molecular não ocupado mais baixo
MC	Monte Carlo
MD	Dinâmica Molecular
MDDF	Função de Distribuição de Mínima Distância
MLCT	Transferência de Carga do Metal para o Ligante
MM	Mecânica Molecular
NPT	Ensemble Isotérmico - Isobárico
NVT	Ensemble Canônico
OM	Orbital Molecular
PCM	Modelo Contínuo Polarizável
QM	Mecânica Quântica
QM/MM	Mecânica Quântica / Mecânica Molecular
RDF	Função de Distribuição Radial
RHF	Hartree-Fock Restrito
ROHF	Hartree-Fock Restrito para Camada Aberta
SCF	Campo Autoconsistente
S-QM/MM	Sequencial - Mecânica Quântica / Mecânica Molecular
SOM	Spin-Orbital Molecular
STO	Slater-type Orbital
TCO	Óxido Condutor Transparente
TD-DFT	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo
TPT	Teoria de Perturbação Termodinâmica

---

# Sumário

---

1	INTRODUÇÃO . . . . .	21
1.1	Célula solar de corante fotossensível . . . . .	21
1.2	Tipos de corantes e alguns trabalhos da literatura . . . . .	27
1.3	Objetivos deste trabalho, motivação e justificativa . . . . .	29
2	MÉTODOS QUÂNTICOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA . . . . .	31
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	31
2.2	Método de Hartree-Fock . . . . .	34
2.2.1	RHF, UHF, ROHF e Contaminação de Spin . . . . .	36
2.3	Métodos perturbativos . . . . .	37
2.4	Teoria do funcional da densidade . . . . .	39
2.5	Funções base . . . . .	42
2.6	Ajuste de cargas parciais - metodologia CHELPG . . . . .	43
3	MÉTODOS DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE LÍQUIDOS . . . . .	45
3.1	Modelos Contínuos . . . . .	45
3.2	Método Sequencial QM/MM . . . . .	47
3.3	Simulação computacional . . . . .	49
3.4	Campos de força e energia de interação . . . . .	50
3.5	Monte Carlo Metropolis . . . . .	52
3.6	Configurational Bias Monte Carlo e fragmentação da molécula . . . . .	53
3.7	Função de distribuição radial de pares $G(r)$ e a autocorrelação da energia . . . . .	54
3.7.1	A Função de distribuição de pares $G(r)$ . . . . .	54
3.7.2	Autocorrelação da energia . . . . .	56
3.8	Cálculos de variações de energia livre . . . . .	57
3.9	Sumário das simulações realizadas . . . . .	59
4	ESTUDO DE CORANTES FOTOSSENSÍVEIS APLICADOS EM DSSC . . . . .	61
4.1	Propriedades geométricas dos corantes . . . . .	61
4.2	Cargas atômicas . . . . .	65
4.3	Campo de força . . . . .	69

5	CORANTES EM SOLUÇÃO . . . . .	73
5.1	Simulações, MDFF e ligações de hidrogênio . . . . .	73
5.2	Espectro de absorção . . . . .	76
5.3	Processo de oxidação . . . . .	93
5.4	Complexação do corante com o eletrólito I <sup>-</sup> : Abordagem inicial . . . . .	98
6	CORANTES EM SOLUÇÃO E ADSORVIDOS À NANOPARTÍCULA DE TiO <sub>2</sub> . . . . .	103
6.1	Nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . . . . .	103
6.2	Interação entre o corante desprotonado e a nanopartícula de TiO <sub>2</sub> . . . . .	110
6.3	Simulações clássicas: TiO <sub>2</sub> - Corante NKX-2553 Desprotonado - Solvente . . . . .	115
6.4	A interação do Iodeto com o sistema TiO <sub>2</sub> - Corante - Solvente . . . . .	130
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS . . . . .	143
	REFERÊNCIAS . . . . .	147

## APÊNDICES 159

APÊNDICE A	– PARÂMETROS DO CAMPO DE FORÇA PARA OS CORANTES NKX-2553, NKX-2554 E NKX-2569 - SIMULAÇÕES EM MEIO SOLVENTE . . . . .	162
APÊNDICE B	– ÂNGULOS TORSIONAIS - CORANTE NKX-2553 . . . . .	173
APÊNDICE C	– FLUXOGRAMA ORIENTATIVO - PASSOS NECESSÁRIOS PARA SIMULAÇÃO CBMC . . . . .	175
APÊNDICE D	– INPUTS PARA AS SIMULAÇÕES CBMC NO DICE . . . . .	177
APÊNDICE E	– ESTRUTURAS TiO <sub>2</sub> E PARÂMETROS DAS SIMULAÇÕES . . . . .	183
APÊNDICE F	– ATIVIDADES ACADÊMICAS DESENVOLVIDAS DURANTE O DOUTORADO . . . . .	191

## Capítulo 1

---

# Introdução

---

*Neste capítulo apresentaremos o problema considerado neste trabalho e as motivações para estudá-lo. Iremos abordar resumidamente o funcionamento de uma célula solar sensibilizada por um corante orgânico e citar alguns conceitos. Vamos listar certa classe de corante que compõem este tipo de célula e também citar alguns dos principais trabalhos que se tem feito na literatura. Ao longo deste trabalho, buscaremos estudar e modelar os processos que envolvem o funcionamento de uma célula solar, tendo como ponto principal uma classe específica de corante. Nosso trabalho tem como base uma abordagem com métodos híbridos que envolvem Mecânica Quântica e Mecânica Molecular, buscando representar o efeito de solvente de forma mais realista.*

### 1.1 Célula solar de corante fotossensível

Nos últimos anos a busca pelo desenvolvimento de fontes alternativas de energia tem ganhado cada vez mais destaque, principalmente em decorrência da preocupação mundial com os gases de efeito estufa. Neste cenário, as células solares sensibilizadas por corantes (Dye Sensitized Solar Cells - DSSCs) <sup>[1]</sup> <sup>[2]</sup> surgem como uma alternativa. Numa sociedade sustentável, a utilização de fontes de energia renováveis e viáveis economicamente é essencial. Levando em conta que a taxa média de consumo de energia global foi de 13 TW no ano 2000 <sup>[1]</sup> e sua projeção para 2050 é de 28 TW <sup>[3]</sup> <sup>[4]</sup>, a energia solar teria o maior potencial para atender à esta demanda, uma vez que  $1.7 \times 10^5$  TW de energia solar atinge a superfície da Terra e um valor de potencial solar global prático e útil é estimado em 600 TW <sup>[1]</sup>, o que atende a demanda de energia mundial. Com isto, vemos que o Sol pode suprir a demanda mundial de forma sustentável e, para se ter uma perspectiva, a quantidade de energia solar atingindo a Terra em um dia, poderia alimentar o planeta por um ano inteiro <sup>[5]</sup>.

Numa situação durante o dia e com o céu claro, a radiação que atinge a superfície da Terra considerando que o Sol esteja diretamente acima (verticalmente) é máxima, tendo com isto o menor caminho através da atmosfera. O comprimento do caminho é conhecido como

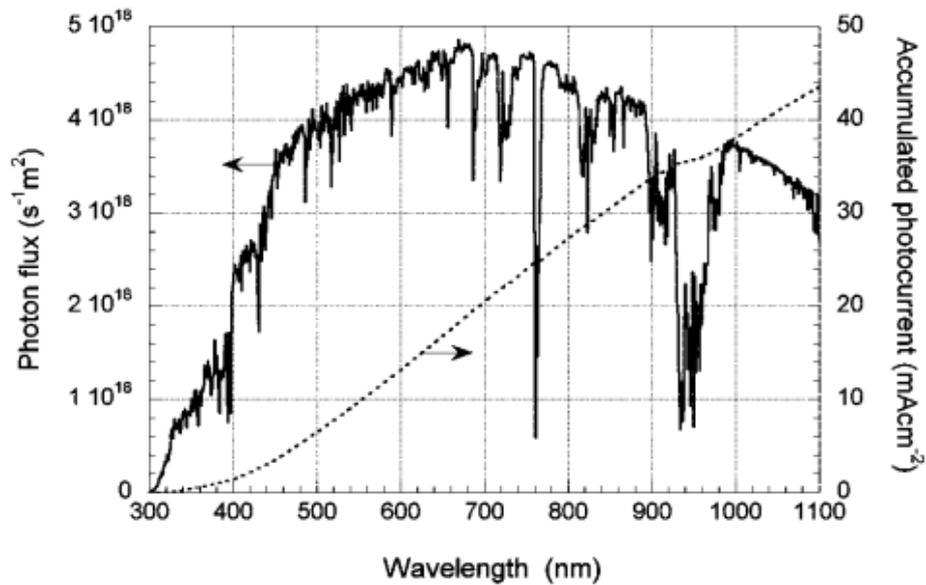


Figura 1 – Fluxo de fótons do espectro AM 1.5 G, considerando-se  $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ . Figura extraída da referência [1].

coeficiente de massa de ar (AM), do inglês *air mass*, e pode ser estimado por  $AM = 1/\cos\varphi$ , onde  $\varphi$  é considerado como o ângulo de elevação do Sol. Para medições de eficiência de células solares, o espectro solar padrão utilizado é AM 1.5 G (global), de onde se obtém  $\varphi = 42^\circ$ . O espectro é normalizado, de forma que a irradiância integrada, ou seja, a quantidade de radiação recebida pelo Sol por unidade de área e tempo, seja de  $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ . Por sua vez, a irradiância depende de certos fatores, como por exemplo a posição do Sol, a orientação da Terra e as condições climáticas do céu. A luz do Sol também pode ser classificada como direta ou difusa, sendo: (i) direta: mais concentrada e tende a aumentar a eficiência da célula; (ii) difusa: ocorre devido dispersões e perdas sofridas pela luz na atmosfera. Alguns materiais com superfícies mais ásperas, tais como DSSCs, são geralmente mais adequados para luz difusa do que superfícies mais planas.

Na figura 1 é mostrado o espectro de radiação solar AM 1.5 G [1]. É indicado a corrente máxima, conhecida como condição de curto-circuito para um dispositivo de célula solar, convertendo todos os fótons incidentes abaixo do comprimento de onda inicial de absorção em corrente elétrica [6]. Por exemplo, a corrente máxima de curto-circuito ( $J_{sc}$ ) para uma célula solar com um início de absorção de 800 nm é  $26 \text{ mA cm}^{-2}$ . A eficiência de conversão de energia solar em elétrica ( $\eta$ ) para uma célula solar, é dada pela densidade de fotocorrente medida em curto-circuito ( $J_{sc}$ ), a fotovoltagem de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), o fator de preenchimento da célula (FF) e a intensidade da luz incidente ( $P_{in}$ ).

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (1.1)$$

O fator FF pode assumir valores entre 0 e menos de 1 e é definido como a razão da

potência máxima ( $P_{max}$ ) da célula solar por unidade de área dividida pelo  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$ , sendo:

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (1.2)$$

onde a potência máxima pode ser obtida como o produto da fotocorrente e fotovoltagem na tensão em que a potência de saída da célula é máxima.

Outro termo fundamental relacionado ao desempenho de uma célula solar é conhecido como IPCE (*incident photon to current conversion efficiency*). O valor IPCE equivale na verdade à densidade da fotocorrente produzida no circuito externo sob iluminação monocromática da célula dividido pelo fluxo de fótons que atinge a célula e fornece informações a respeito da eficiência prática de uma célula solar. Experimentalmente, o IPCE em função do comprimento de onda pode ser calculado a partir da relação (1.3), sendo  $e$  a carga elementar.

$$IPCE = \frac{J_{sc}(\lambda)}{e \cdot \phi(\lambda)} = 1240 \frac{J_{sc}(\lambda)[A \cdot cm^{-2}]}{\lambda[nm] \cdot P_{in}(\lambda)[W \cdot cm^{-2}]} \quad (1.3)$$

Uma vez que apresentamos alguns conceitos relacionados ao desempenho das células, é importante pensar a respeito da classificação e tipos de células que são conhecidos. As células solares convencionais atualmente são baseadas em silício (primeira geração). Células solares de primeira e segunda geração são baseadas em dispositivos de junção única, utilizando tecnologias de filme fino, silício e compostos envolvendo cobre, índio e gálio (CIGS), sendo que a tecnologia de filme fino mais estabelecida é a de silício amorfo (a-Si) [7], apresentando eficiências em torno de 13.5%. Já os sistemas CIGS (disseleneto de cobre, índio e gálio) são compostos de alta eficiência, alcançando até 19.9% em laboratório [8]. Os dispositivos de junção única utilizam processos de semicondutores bulk onde a separação de cargas ocorre devido a formação de um campo elétrico na interface entre dois semicondutores de silício dopados positivamente e negativamente (junção p-n). Esses processos apresentam um custo econômico elevado [9] e desta maneira, os DSSCs se enquadram como uma tecnologia entre células solares de segunda e terceira geração, com potencial para se tornar uma tecnologia de terceira geração. Assim como ocorre no processo de fotossíntese, no qual a conversão de energia e absorção da luz solar envolve um corante (clorofila), nas células DSSCs quando expostas a iluminação, o corante fotossensível absorve luz, passando para um estado excitado.

Desde o seu surgimento nos anos 90, há um interesse acadêmico e industrial no estudo de células solares, em decorrência de seu desempenho e como uma possibilidade de produção em baixo custo, aparecendo como uma alternativa às células baseadas em silício. A diferença fundamental entre DSSCs e células solares de silício é o fato da absorção de luz e o transporte de elétrons/buracos não ser realizado pelo mesmo material, uma vez que em DSSCs a absorção de luz é realizada pelo corante e o transporte de elétrons é realizado pelo óxido de metal nanocristalino. É importante citar que as propriedades de absorção do corante descrevem a capacidade de coleta de luz da célula. No aspecto de aplicação, os DSSCs podem oferecer

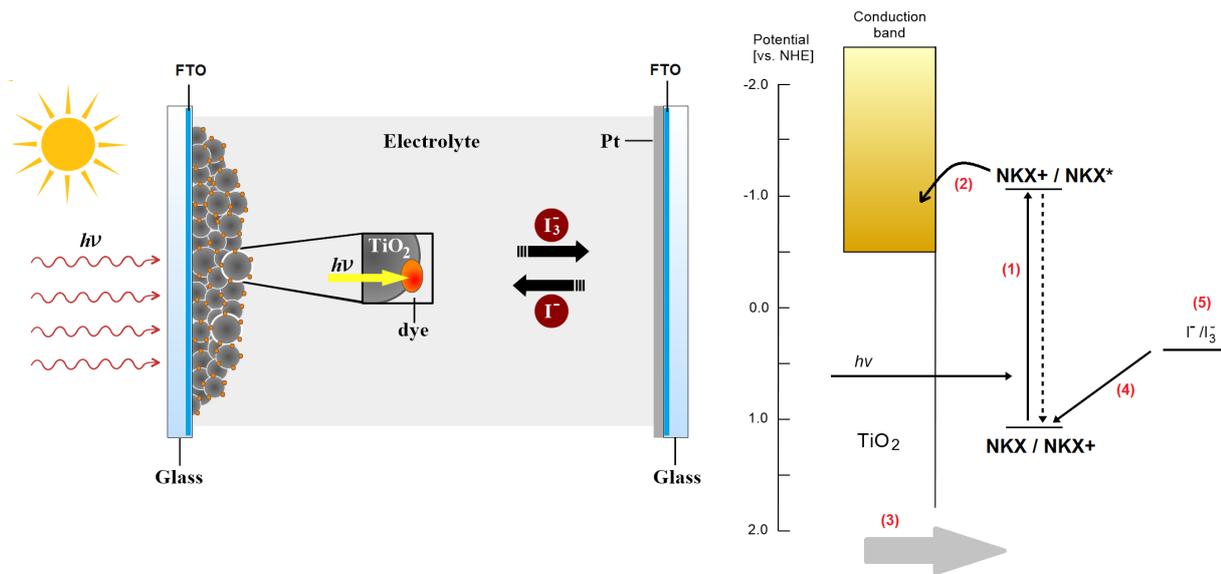


Figura 2 – Representação do funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante - DSSCs.

uma maior flexibilidade de forma, cor e integração em diferentes produtos, gerando novas oportunidades comerciais.

Esquemáticamente podemos representar uma célula DSSCs como indicado na figura 2.

O ponto principal deste dispositivo é uma camada de óxido mesoporoso composto por uma rede de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , com uma espessura em torno de  $10\mu\text{m}$ , porosidade de 50-60% e a nanopartícula com 10-30 nm de diâmetro. Essa camada mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  por sua vez é depositada em um óxido condutor transparente (Transparent Conducting Oxide - TCO) sobre um substrato de vidro revestido com óxido de estanho dopado com flúor (Fluorine doped Tin Oxide - FTO). Numa outra extremidade da célula DSSCs, temos um outro eletrodo preparado com um filme catalítico de prata. Neste meio entre os dois eletrodos das extremidades, há uma solução com eletrólitos  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  como par redox <sup>[10]</sup> e o solvente é em geral a base de nitrila. O filme nanocristalino de  $\text{TiO}_2$  será sensibilizado pelo corante fotossensível, que absorve luz em toda a região do visível e no início da região do infravermelho. Esse corante fica ancorado nas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e geralmente são utilizados corantes organometálicos a base de compostos polipiridínicos de Rutênio. Na figura 2 temos: (1) a luz é absorvida pelo corante sensibilizador formando com isso um estado excitado; (2) este estado excitado ( $\text{NKX}^*$ ) pode injetar um elétron para a banda de condução do semiconductor, o que causa uma separação de carga; (3) o elétron percorre o filme através de um circuito externo; (4) o corante sensibilizador oxidado ( $\text{NKX}^+$ ) será regenerado por um doador de elétrons externo, no caso um par redox de eletrólitos  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ ; (5) o par redox será reduzido num filme fino de prata, presente no outro eletrodo. Temos que o eletrólito  $\text{I}_3^-$  será detectado no filme catalítico de prata e o eletrólito  $\text{I}^-$  é detectado no meio solvente. Todo esse processo confere as células DSSCs uma característica regenerativa, podendo ser estabelecido taxas de densidade de corrente de

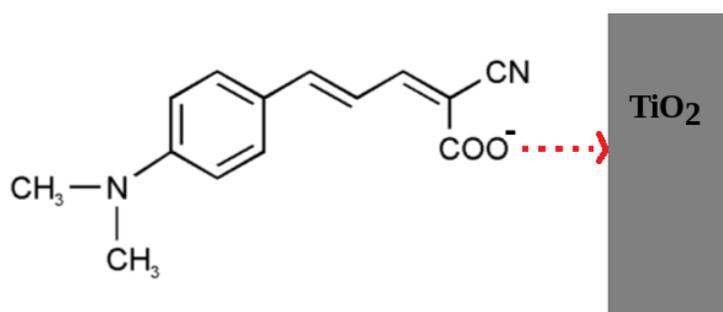


Figura 3 – Configuração esquemática do corante orgânico ligado à superfície de  $\text{TiO}_2$ , indicando o grupo responsável pela ancoragem do corante à nanopartícula.

cada processo. Processos não desejados, tais como a recombinação dos elétrons injetados no  $\text{TiO}_2$  para o corante oxidado ou para o eletrólito, também podem ocorrer. É interessante notar que as escalas de tempo e densidades de corrente podem ser específicas para determinada classe de corantes e eletrólitos.

Em resumo temos:

1. Absorção de luz e excitação do corante:  $\text{Corante} + \text{Luz} \rightarrow \text{Corante}^*$
2. Transferência de elétrons:  $\text{Corante}^* + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Corante}^+ + \text{TiO}_2^-$  (elétron na banda de condução do  $\text{TiO}_2$ )
3. Regeneração do corante oxidado:  $\text{Corante}^+ + 3/2 \text{I}^- \rightarrow \text{Corante} + 1/2 \text{I}_3^-$
4. Regeneração do par  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ :  $1/2 \text{I}_3^- + e^-(\text{Pt}) \rightarrow 3/2 \text{I}^- + (\text{Pt})$

Outro ponto importante está no fato da necessidade do corante possuir grupos para ancoragem à superfície de  $\text{TiO}_2$ . Geralmente isso se dá através de grupos como  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{H}_2\text{PO}_3$  e  $-\text{SO}_3\text{H}$ , que possibilitam uma forte ligação entre o corante e o óxido semiconductor. Na figura 3, indicamos uma configuração apenas esquemática do processo de ancoragem do corante NKX-2553 à superfície de  $\text{TiO}_2$ , por meio do grupo ácido do corante.

Na figura 4 está representado um diagrama de energia conhecido como Diagrama de Gerisher <sup>[1]</sup>. Em todo esse processo de funcionamento de uma DSSC, é necessário que sejam atendidas algumas condições em suas energias relativas. Sendo:

- A energia do estado excitado do corante deve ser mais alta que o início da banda de condução do semiconductor, ou seja,  $E(S^*) > E_c$ , onde S representa a distribuição de energia do corante nos seus três estados possíveis (S no estado fundamental,  $S^*$  no estado excitado após a absorção de luz solar e  $S^+$  no estado fundamental oxidado) e  $E_c$  é a banda de condução do óxido poroso semiconductor.
- A energia relativa entre o corante no estado fundamental e no estado oxidado,  $E^0(S^+/S^-)$ , deve ser menor que a energia relativa entre o eletrólito no seu estado com e sem elétron,

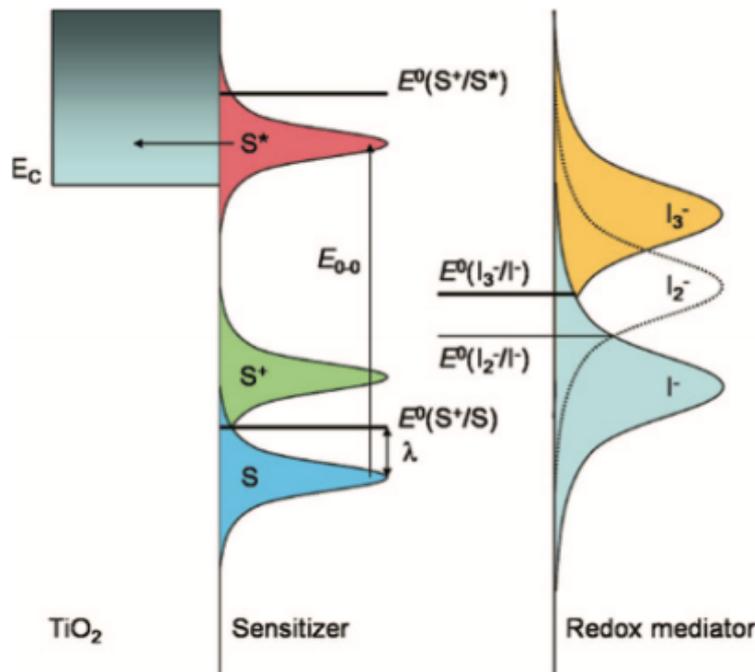


Figura 4 – Diagrama de Gerischer, representando uma escala vertical de energia crescente. Devido as flutuações térmicas e interações com o solvente, aparecem distribuições de energia. Figura retirada da referência [1].

$E^0(I_2^-/I^-)$  ou  $E^0(I_3^-/I^-)$ , onde  $I^-$  representa a distribuição de energia do eletrólito (doador de elétron),  $I_3^-$  do composto formado após a redução do eletrólito e  $I_2^-$  do composto intermediário formado entre o  $I^-$  e  $I_3^-$ .

Neste ponto é feita uma aproximação no cálculo da diferença de energia  $E^0(S^+/S^-)$ , que considera o soluto apenas nos seus dois estados (oxidado e não oxidado). Isso não leva em conta a energia de interação entre essas duas espécies com o solvente e a energia de relação do solvente ao interagir com ambas espécies.

Tipicamente estas relações são verificadas do ponto de vista teórico através de cálculos quânticos de sistemas isolados e sem considerar os efeitos térmicos e de solvente. Adicionalmente, em vários trabalhos a energia do estado excitado é calculada de forma aproximada através da energia do estado fundamental,  $E(S)$ , adicionada a diferença de energia entre os orbitais mais alto ocupado, HOMO, e mais baixo desocupado, LUMO, ou seja  $E(S^*) = E(S) + E^0(LUMO/HOMO)$ . Outra aproximação bastante utilizada nesta área é o cálculo da diferença de energia  $E^0(S^+/S^-)$  considerando apenas o soluto nos seus dois estados, não-oxidado e oxidado, sem considerar a energia de interação destas duas espécies com o solvente e a energia de relação do solvente ao interagir com ambas espécies. Portanto, observa-se a necessidade de estudos teóricos mais realistas para melhor compreensão dos processos elementares envolvidos no funcionamento das DSSCs, principalmente no que diz respeito as interações do corante fotossensível nos seus três estados,  $S$ ,  $S^+$  e  $S^*$ , com o solvente e os eletrólitos.

## 1.2 Tipos de corantes e alguns trabalhos da literatura

Uma vez que já se tem estabelecidas as características essenciais para os corantes, diferentes fotossensibilizadores passaram a ser desenvolvidos com forte projeção e aplicação para células solares, seja por exemplo complexos metálicos, ftalocianinas ou corantes orgânicos.

Na classe de complexos metálicos, destacam-se os complexos de Rutênio (Ru) <sup>[11]</sup> <sup>[12]</sup>. Estudados desde 1979 <sup>[13]</sup>, inicialmente complexos de Ru com ligantes de bipyridina foram utilizados como sensibilizadores em cristais de TiO<sub>2</sub>. Quase sempre são testados ligantes diferentes, buscando melhorar a propriedade fotovoltaica. Desde então, diversos estudos tem sido feitos para aplicação em células solares, uma vez que tais complexos apresentam amplo espectro de absorção e propriedades favoráveis. São formados por um íon central de metal, composto também por ligantes auxiliares, além do grupo específico de ancoragem. O processo de transferência de carga do metal para o grupo ligante (MLCT) é responsável pelo processo de absorção de luz no comprimento visível do espectro solar. O composto mais eficiente para estes tipos de corantes com complexos metálicos é o N3 <sup>[14]</sup> <sup>[15]</sup>, apresentando eficiência de 10%. Outros íons metálicos também foram testados, tais como Ósmio <sup>[16]</sup>, Rênio <sup>[17]</sup>, Ferro <sup>[18]</sup>, Platina <sup>[19]</sup> e Cobre <sup>[20]</sup>.

Em seguida, temos os sensibilizadores formados por porfirinas e ftalocianinas. A utilização de porfirinas e clorofilas em DSSCs torna-se interessante, uma vez que geralmente estes compostos apresentam bandas do espectro de absorção na região de 400-450 nm e na região de 500-700 nm <sup>[21]</sup>. Um trabalho pioneiro com este tipo de sistema, é o corante mesoporfirina IX estudado por Kay e Grätzel <sup>[22]</sup>, apresentando eficiência em torno de 2.6%. Por sua vez, as ftalocianinas também possuem uma banda intensa de absorção na banda de 700 nm, porém apresentam condições ruins de solubilidade precisando de melhorias por meio de otimização estrutural, além de uma tendência de se agregar na superfície do semiconductor. Ftalocianinas de zinco (Zn(II)) foram amplamente estudadas <sup>[23]</sup> <sup>[24]</sup> e como um trabalho inicial neste sentido, podemos citar um outro trabalho de Grätzel <sup>[23]</sup> <sup>[25]</sup>, aplicando um sensibilizador de ftalocianina-Ru e também desenvolvendo um corante ftalocianina-Zn, com eficiência de 1%.

Como uma alternativa aos compostos citados anteriormente, temos os corantes orgânicos. Aqui nos deparamos com uma diversidade de compostos divididos em classes tais como corantes de cumarina <sup>[26]</sup>, indolina <sup>[27]</sup>, tetra-hidroquinolina <sup>[28]</sup>, carbozol <sup>[29]</sup>, dialquilanilina <sup>[10]</sup> <sup>[30]</sup>, merocianina <sup>[31]</sup> entre outros. O trabalho de Hagfeldt et. al <sup>[1]</sup> é uma ótima referência para estudo destes corantes, trazendo detalhes relativos a cada um e apresentando diversos compostos pertencentes a cada classe em específico. Aqui neste trabalho, apenas citaremos alguns pontos resumidamente.

Os corantes de cumarina foram inicialmente desenvolvidos por Hara, Arakawa e colaboradores e consistem basicamente de uma unidade de cumarina e uma unidade de ácido

cianocrílico, que são ligadas por outros grupos (geralmente isoforona, tienil ou vinileno) [26]. Para determinadas estruturas desta classe de corantes, obteve-se uma eficiência em torno de 6% [32]. Uchida e colaboradores trabalharam no desenvolvimento de corantes de indolina obtendo eficiências da ordem de 6.1% [33] e, trabalhos posteriores considerando a inclusão um grupo rodanina na estrutura inicial, obteve eficiência de 8%. Grätzel e colaboradores obtiveram uma eficiência de 9% para um corante de indolina, já considerando a extensão com o grupo rodanina e otimizando também a espessura do eletrodo de  $\text{TiO}_2$  [34]. Os trabalhos de Komura sobre corantes de carbozol [35] indicaram que a eficiência fotovoltaica neste caso depende principalmente das cadeias de n-hexila e frações de tiofeno agregadas às estruturas moleculares dos corantes, obtendo eficiências em torno de 8.3% . Corantes de merocianina apresentam uma eficiência relativamente menor (4.5%) se comparada aos demais corantes e os trabalhos de Arakawa et. al, se destacam pelo desenvolvimento de uma série de corantes desta classe [36].

Os corantes de dialquilanilina [30] são as estruturas moleculares mais simples se comparadas aos corantes de carbozol, indolina e cumarina por exemplo, uma vez que não possuem grupos formados por enxofre ou cadeias mais extensas. Isto é ponto forte quando pensamos em modelagem e otimização de tais estruturas. São formadas por um grupo ácido cianocrílico (aceitador de elétrons) e um grupo N,N-dialquilanilina (doador) e apresentam boas eficiências fotovoltaicas com valores médios entre 6.2% a 6.8%. Estes são os corantes que tomamos como base e daremos destaque ao longo do texto. De forma geral, nossa escolha por corantes orgânicos se deu pela diversidade de estruturas e pela presença de compostos mais simples, fáceis de se projetar e sintetizar. Também temos pontos favoráveis se compararmos custos e questões ambientais, fazendo com que corantes orgânicos sejam superiores neste aspecto a complexos metálicos, além de apresentarem eficiências que corroboram sua aplicação.

### 1.3 Objetivos deste trabalho, motivação e justificativa

Na literatura de DSSCs, podemos considerar como um trabalho divisor de águas o artigo de Grätzel and O'Regan em 1991 [37]. Encontram-se também diversos trabalhos de revisão e contextualização geral de células solares, tais como os trabalhos de Ardo [14], Hagfeldt [1] e Clifford [38], os quais nos fornecem uma visão geral em detalhes da pesquisa em DSSCs e a importância de cada estrutura como sensibilizador. Existem muitos dados experimentais sobre os corantes fotossensíveis e seu papel nos dispositivos DSSC [1] [2] [37] [39]. Como exemplos de trabalhos com enfoque em desenvolvimento experimental, testando diferentes morfologias de corantes e semicondutores e também trabalhando para se obter melhores eficiências, podemos citar os trabalhos de Hara [10], Arakawa [30], Wang e colaboradores [26], que dentre seus estudos, trabalharam no desenvolvimento de corantes de cumarina e dialquilanilina. A questão aqui é que cada passo experimental sempre foi acompanhado também da modelagem teórica, usando como ferramenta a teoria do funcional da densidade (DFT) e dinâmica molecular clássica ou quântica, para se gerar modelos que possam descrever as propriedades de absorção eletrônica dos corantes.

Desta maneira, muitos estudos teóricos são realizados para moléculas isoladas ou adsorvidas nos modelos de superfície de  $\text{TiO}_2$ , principalmente em sua geometria otimizada e considerando o solvente apenas implicitamente usando modelo contínuo PCM [40] [41] [42] [43]. Recentemente, algumas simulações de dinâmica molecular, principalmente ab initio [44] [45] [46], estão tentando entender alguns processos envolvidos no corante de uma DSSC. No trabalho teórico de Agrawal et al. [40] por exemplo, é feito um estudo baseado em TD-DFT, considerando cálculos para os corantes isolados e o efeito de solvente é considerado através da metodologia PCM. Muitos detalhes específicos com relação aos processos de funcionamento de células solares de corantes orgânicos permanecem mal compreendidos, o que justifica a importância da modelagem molecular e torna necessário que mais estudos sejam realizados a fim de se fornecer informações fundamentais sobre o ambiente de solvatação de moléculas ligadas a nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Um entendimento completo dos processos que ocorrem nas células solares sensibilizadas por corantes demanda uma descrição e modelagem precisa, inicialmente da estrutura eletrônica dos corantes, da superfície da nanopartícula e sua interação com o corante e, por fim, do eletrólito e suas interações com o sistema. Existe, portanto, a necessidade de estudos teóricos mais realistas com relação a descrição do solvente, para um melhor entendimento e compreensão dos processos de funcionamento das células solares DSSCs, especialmente no que se refere as interações do corante fotossensível em seus três estados, com o solvente e eletrólitos. O objetivo deste trabalho busca estudar 3 corantes fotossensíveis, considerando agora o solvente de forma explícita e também levando em consideração a flexibilidade dos corantes fotossensíveis na simulação. Buscaremos identificar pontos importantes dos processos e modelar as etapas de funcionamento da DSSCs, dentro de uma abordagem (QM/MM) com

métodos híbridos que usam Mecânica Quântica e Mecânica Molecular [47] [48]. Estudaremos os seguintes processos que envolvem o corante no funcionamento da célula solar de materiais orgânicos:

1. A absorção de luz pelos corantes e cálculos de energia eletrônica de excitação dos corantes livres em solução e posteriormente adsorvidos em nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em solução. Neste ponto o principal problema relacionado ao cálculo de absorção de fótons é a identificação de métodos que têm baixo custo computacional que permitem cálculos com sistemas grandes com boa precisão, principalmente para excitações que envolvem transferência de carga de grupos doadores para grupos aceitadores de elétrons separados por grandes distâncias.
2. Processos de adsorção dos corantes na superfície de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em solução.
3. Estabilidade relativa dos corantes nos seus estados não-oxidados e oxidados em solução, através dos cálculos de energia livre para obtenção do potencial de oxidação. A determinação da estabilidade relativa de moléculas envolvem diferenças de energia livre e não mais diferenças de energia interna. Com isso, os estudos teóricos ganham um nível adicional de dificuldade pelo fato de serem fortemente dependente das interações com o solvente e da energia de relação do solvente ao redor dos dois estados considerados. Os cálculos de diferenças de energia livre não podem ser realizados em simulações computacionais com MM [49], com os métodos de Dinâmica Molecular ou Monte Carlo, mas necessitam de métodos perturbativos como o método Energia Livre de Perturbação (Free Energy Perturbation, FEP) [50] [51] [52] que são métodos com grande custo computacional comparativamente às simulações tradicionais.
4. Reparação dos corantes através da interação com eletrólito  $\text{I}^-$  em solução, onde o potencial de redução pode ser estimado por meio de ciclos termodinâmicos.

Estes são os temas que serão estudados neste trabalho.

Nos capítulos seguintes, discutiremos os principais métodos quânticos de estrutura eletrônica utilizados como ferramentas fundamentais (capítulo 2); apresentaremos de forma resumida os conceitos de simulação computacional de líquidos (capítulo 3); nos capítulos 4, 5 e 6 discutiremos os resultados obtidos e, por fim, mostraremos nossas conclusões e perspectivas (capítulo 7).

Observamos que neste texto utilizaremos os números com ponto como separador das casas decimais.

## Capítulo 2

---

# Métodos Quânticos de Estrutura Eletrônica

---

*Apresentaremos neste capítulo alguns métodos utilizados para resolver a equação de Schroedinger e que nos servem como ferramentas para cálculos de estrutura eletrônica. Iremos abordar resumidamente pontos como a aproximação de Born-Oppenheimer, o método de Hartree-Fock, Teoria de Perturbação de Møller Plesset e a Teoria do Funcional da Densidade. Alguns conceitos como contaminação de spin, conjuntos de funções base e ajuste de cargas atômicas pelo método CHELPG, de forma a se reproduzir o potencial eletrostático molecular, também serão abordados. Muitas propriedades eletrônicas podem ser obtidas por meio dos métodos descritos neste capítulo, tais como energias, propriedades espectroscópicas, cargas atômicas etc. Diversos livros textos abordam detalhadamente tais conceitos <sup>[53] [54] [55] [56]</sup>.*

### 2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schroedinger independente do tempo para um sistema molecular é dada por

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano do sistema,  $\Psi$  é sua função de onda, a coordenada para os elétrons é  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  e a coordenada para os núcleos é  $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ .

Resolvendo-se tal equação, podemos obter propriedades moleculares do sistema tais como os espectros de absorção e emissão, propriedades estruturais como as distâncias, ângulos e diedros e se obter também as cargas atômicas de determinado grupo molecular.

Se assumirmos que os núcleos e os elétrons possam ser descritos como massas pontuais e desprezando-se efeitos relativísticos e interação spin-órbita, no sistema de unidades atômicas (com  $e = \hbar = a_0 = 1$  e  $1 \text{ hartree} \cong 27.21eV$ ), o operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  para um sistema

com  $N$  núcleos e  $n$  elétrons pode ser escrito de forma geral como

$$H = - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j<1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B<A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.2)$$

Cada termo desta relação é apresentado como:

1. Operador de energia cinética dos núcleos:

$$\hat{T}_N = - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$$

2. Operador de energia cinética eletrônica:

$$\hat{T}_e = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2$$

3. Operador da energia potencial repulsiva elétron-elétron:

$$\hat{V}_e = \sum_{i=1}^n \sum_{j<1}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

4. Operador da energia potencial repulsiva núcleo-núcleo:

$$\hat{V}_N = \sum_{A=1}^N \sum_{B<A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

5. Operador referente à atração elétron-núcleo

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

Os índices minúsculos referem-se aos elétrons e os maiúsculos referem-se aos núcleos. Os termos  $Z_A$  e  $Z_B$  são os números atômicos dos átomos  $A$  e  $B$ , enquanto que  $R_{AB}$  é a distância entre tais núcleos. O termo  $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$  e  $r_{iA}$  é a distância entre o elétron e o núcleo  $A$ . A massa do núcleo de  $A$  é dada por  $M_A$ .

A relação (2.2) é muito complexa, já que o operador Hamiltoniano leva em conta termos cinéticos para os elétrons e núcleos, potenciais de interação entre os elétrons, entre núcleos e entre elétrons e núcleos. Aqui o nível zero de energia potencial corresponde a ter todas as cargas (elétrons e núcleos) infinitamente distantes umas das outras.

De forma resumida, podemos escrever:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} \quad (2.3)$$

onde  $\hat{V}_{eN}$  engloba os potenciais. Porém o acoplamento entre os movimentos nuclear e eletrônico gera dificuldades para se resolver a relação (2.3). Felizmente, existe uma aproximação simplificada. É preciso propor que tais movimentos possam ser separados e com isso escrevemos uma função de onda total como um produto entre uma função de onda para os núcleos e outra para os elétrons, sendo que esta última é parametricamente dependente da posição dos núcleos.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi_N(\mathbf{R}) \quad (2.4)$$

onde  $\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  é uma função que descreve o movimento eletrônico, dependendo parametricamente das coordenadas nucleares  $\mathbf{R}$ . Já  $\chi_N(\mathbf{R})$  descreve o movimento nuclear. Esta é a aproximação de Born-Oppenheimer (BO), ou seja, a separação dos movimentos eletrônicos e nucleares baseando-se no fato de que os elétrons possuem massa muito menor que os núcleos e por isso não irão interferir significativamente no movimento dos núcleos [53]. A ideia básica aqui é que a razão entre as massas do elétron e do núcleo é pequena o bastante de forma que os núcleos não conseguem acompanhar a mudança rápida dos elétrons e, portanto, podemos considerar os núcleos como fixos. Considerando que  $\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  varia lentamente com  $\mathbf{R}$ , ou seja, a função de onda eletrônica varia lentamente com as coordenadas nucleares, temos que:

$$\hat{T}_N\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi_N(\mathbf{R}) \cong \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\hat{T}_N\chi_N(\mathbf{R}) \quad (2.5)$$

Por meio de separação de variáveis, obtemos então equações separadas para o movimento eletrônico e nuclear:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{eN})\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.6)$$

$$(\hat{T}_N + E_e(\mathbf{R}))\chi_N(\mathbf{R}) = E_N\chi_N(\mathbf{R}) \quad (2.7)$$

A relação (2.6) é na verdade uma equação estacionária de Schroedinger para os elétrons e pode ser resolvida com valores fixos de  $\mathbf{R}$ :

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.8)$$

onde  $E_e(\mathbf{R})$  é a energia total eletrônica e o hamiltoniano eletrônico  $\hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  não possui o termo de energia cinética dos núcleos (os núcleos são fixados para o cálculo da função de onda eletrônica).

Pela relação (2.7) vemos que ao resolver o problema eletrônico, a relação para os núcleos pode ser resolvida utilizando-se  $E_e(\mathbf{R})$  como um potencial para o movimento dos núcleos, ou seja, estudamos o problema nuclear a partir do problema eletrônico. A aproximação de Born-Oppenheimer se torna inválida se houver um forte acoplamento entre diferentes estados eletrônicos [54] [55]. Um cruzamento entre curvas de potenciais é um exemplo que leva a um forte acoplamento. Os métodos seguintes buscarão uma solução aproximada para o problema eletrônico.

## 2.2 Método de Hartree-Fock

A busca de soluções da equação de Schroedinger é o objetivo da mecânica quântica e como a solução exata em geral não é factível, torna-se necessário a utilização de métodos aproximativos. Dentro da variedade de métodos usados, uma abordagem popular é o método de Hartree-Fock (HF), que pode nos fornecer uma solução aproximada para o caso de muitos elétrons. Para um sistema de férmions, é necessário atender o princípio da indistinguibilidade, o que exige que a função de onda que descreve um sistema de muitos elétrons seja antissimétrica mediante a troca de coordenadas de dois quaisquer elétrons. Visto que a antissimetria é uma característica própria de determinantes, uma maneira adequada seria expandir a função de onda eletrônica para um conjunto completo de funções determinantis, conhecidas como determinante de Slater <sup>[57]</sup>.

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{r}_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{r}_N) & \chi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

onde  $\chi$ 's são os spin-orbitais moleculares (SOM), compostos por funções de onda das coordenadas espaciais e do spin de um único elétron, ou seja:  $\chi_a = \phi_p(\mathbf{r}_1)\alpha(1)$  ou  $\chi_a = \phi_p(\mathbf{r}_1)\beta(1)$ . Já os  $\phi$ 's representam funções apenas de coordenadas espaciais de um elétron, os orbitais moleculares (OM). Aqui o intuito de aproximação por um determinante único, é a troca do problema de se encontrar uma função de onda que depende das coordenadas de N elétrons, para o problema de se encontrar N funções de onda para um único elétron.

Se os orbitais moleculares não tiverem nenhuma restrição, denomina-se o método como Hartree-Fock não restrito (UHF) <sup>[58]</sup>, geralmente utilizado para sistemas de camada aberta. Já em sistemas de camada fechada, com número par de elétrons, a recomendação é se usar a restrição de que cada orbital espacial seja associado a dois elétrons, sendo um com spin up ( $\alpha$ ) e outro com spin down ( $\beta$ ), ou seja, temos o Hartree-Fock Restrito (RHF) <sup>[59]</sup>. Em certos casos, sistemas de camada aberta também podem adquirir restrições, de forma que a função de onda restrita impõem que as partes espaciais dos spin-orbitais duplamente ocupados são forçadas a serem as mesmas. Este método é conhecido como Hartree-Fock Restrito para Camada Aberta (ROHF) <sup>[60]</sup> e foi utilizado em alguns cálculos que fizemos neste trabalho para sistemas de camada aberta, evitando problemas de contaminação de spin.

Basicamente, combinar o princípio variacional com a proposta de que a função de onda seja um determinante de Slater é a ideia do método HF. Maiores detalhes podem ser encontrados nas referências <sup>[53] [54] [55] [56]</sup>.

Os operadores de Coulomb ( $J_b$ ) e de troca ( $K_b$ ) são definidos por <sup>[54]</sup>:

$$J_b(1)\chi_a(1) = \langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \rangle \chi_a(1) \quad (2.10)$$

$$K_b(1)\chi_a(1) = \langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \rangle \chi_b(1) \quad (2.11)$$

O operador de Coulomb se relaciona com a repulsão eletrônica, representando um potencial médio de Coulomb dada à densidade eletrônica. Já o termo de troca/exchange não tem uma explicação ou algum exemplo clássico, sendo apenas associado com a antissimetria da função de onda.

O operador de Fock é <sup>[54]</sup>:

$$\hat{F}(1) = h(1) + \sum_b [J_b(1) - K_b(1)] \quad (2.12)$$

com  $h(1) = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN}$

A equação canônica HF é <sup>[54]</sup>:

$$F(1)\chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (2.13)$$

Para resolver a equação de Fock, damos uma condição inicial para a função de onda e calculamos o operador de Fock. Em seguida, usando o formalismo por meio do determinante de Slater, princípio variacional e toda abordagem descrita no método HF, encontramos uma outra função de onda. Calcula-se um novo operador de Fock para esta nova função e resolve-se novamente o processo. Estas iterações mantêm-se até que se obtenha uma convergência. Tal procedimento é chamado de Campo Auto Consistente (*Self-Consistent Field - SCF*) <sup>[59]</sup>.

Podemos tomar ainda uma aproximação para os orbitais moleculares  $\phi_p$  e passar a escrevê-los como uma combinação linear de orbitais atômicos (*LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals*)

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu p} g_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

onde  $k$  é o número de funções base conhecidas ( $g_{\nu}(\mathbf{r})$ ) e coeficientes  $C_{\nu p}$ 's são determinados pelo princípio variacional.

Isto levou ao método de Hartree-Fock-Roothan <sup>[53]</sup> que é eficiente computacionalmente e é o método que utilizamos atualmente. Este método utiliza um processo matricial para se resolver a equação de Hartree-Fock e se determinar os coeficientes. A diferença entre a energia exata (não-relativística) e a energia HF é conhecida como correlação eletrônica <sup>[61]</sup>.

Métodos tradicionais tomam o HF como ponto de partida, sendo que uma solução da equação de Hartree-Fock pode obter até 99% da energia total exata não relativista.

### 2.2.1 RHF, UHF, ROHF e Contaminação de Spin

Tratando inicialmente de camadas fechadas, a abordagem variacional de Hartree-Fock é feita considerando-se classes de funções com determinantes restritos. Temos nesta situação que todos orbitais moleculares estão duplamente ocupados e o número de elétrons com spin  $\alpha$  é igual ao número de elétrons com spin  $\beta$  (RHF). Podemos considerar então apenas as partes espaciais, por simplicidade, e os spin-orbitais passam a ser escritos como  $\chi_1 = \phi_1\alpha$ ,  $\chi_2 = \phi_1\beta$  por exemplo. Utilizando a definição do operador de Fock e a relação (2.13), obtemos os operadores de Coulomb e de troca para camadas fechadas como:

$$J_q(1)\phi_p(1) = \langle \phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q(2) \rangle \phi_p(1) \quad (2.15)$$

$$K_q(1)\phi_p(1) = \langle \phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q(2) \rangle \phi_q(1) \quad (2.16)$$

O operador de Fock e a equação HF espacial para camadas fechadas, envolvendo apenas as partes espaciais dos spin-orbitais moleculares ficam respectivamente:

$$\hat{f}(1) = h(1) + \sum_q [2J_q(1) - K_q(1)] \quad (2.17)$$

$$f(1)\phi_p(1) = \varepsilon_p\phi_p(1) \quad (2.18)$$

No método de Hartree-Fock não restrito (UHF), consideramos uma formulação em que não existe relação entre as partes espaciais dos spin-orbitais e as funções de spin  $\alpha$  e  $\beta$ . O trabalho de Pople-Nesbet é uma das formulações não restritas [58]. Nesta situação, é preciso pensar que existam  $n_\alpha$  spin-orbitais com funções de spin up  $\alpha$  e  $n_\beta$  spin-orbitais com funções de spin down  $\beta$ . Considerando-se um funcional de energia, condições de ortonormalização e usando-se os multiplicadores de Lagrange [55], pode-se obter os operadores para esta situação. Em resumo, a ideia aqui é considerar duas funções de onda  $\chi_a^\alpha(1)$  e  $\chi_a^\beta(1)$  e calcular separadamente as energias. Os operadores são dados por [55]:

$$\hat{F}^\alpha = \hat{h} + \sum_{l=1}^{n_\alpha} (\hat{J}_{l\alpha} - \hat{K}_{l\alpha}) + \sum_{l=1}^{n_\beta} \hat{J}_{l\beta} \quad (2.19)$$

$$\hat{F}^\beta = \hat{h} + \sum_{l=1}^{n_\beta} (\hat{J}_{l\beta} - \hat{K}_{l\beta}) + \sum_{l=1}^{n_\alpha} \hat{J}_{l\alpha} \quad (2.20)$$

As equações:

$$\hat{F}^\alpha \chi_a^\alpha(1) = \varepsilon_a^\alpha \chi_a^\alpha(1) \quad (2.21)$$

$$\hat{F}^\beta \chi_a^\beta(1) = \varepsilon_a^\beta \chi_a^\beta(1) \quad (2.22)$$

Métodos UHF apresentam soluções que não são autofunções de  $S^2$  e portanto não são estados puros. A função de estado não restrita ( $\Phi_{UHF}$ ) pode ser escrita na base de autofunções de spin e ocorre que a função de um estado singlete ou dubleto por exemplo, apresentam também termos como tripleto, quarteto etc. Assim o grau de contaminação de spin da  $\Phi_{UHF}$  invalida a sua representação e descrição do sistema em análise. Uma alternativa para tal questão é o trabalho de Roothan em 1960<sup>[60]</sup>, onde em sua metodologia, a função de onda de camada aberta é descrita como um único determinante e também é autofunção de spin. Nesta abordagem (ROHF), a função de estado monodeterminantal passa a ser analisada considerando uma parte relacionada aos orbitais de camadas fechadas e outra parte referente aos orbitais de camadas abertas. Aqui pode-se considerar no funcional de energia termos de interações de elétrons de camadas abertas, interações de elétrons de camadas fechadas e termos alternativos (interação de elétrons entre camada aberta e fechada). O método ROHF apresenta como vantagem em comparação ao UHF o fato de considerar estados puros de spin.

## 2.3 Métodos perturbativos

Os métodos de teoria de perturbação de muitos corpos são procedimentos usados para se obter a energia de correlação eletrônica. Nesta seção, iremos discutir resumidamente sobre um método pós Hartree-Fock conhecido como método perturbativo ( $MP2$ ,  $MP3$ ,  $MP4\dots$ ), o qual foi utilizado neste trabalho para se obter uma melhor correlação da função de onda eletrônica, ao realizarmos cálculos de energia livre. É importante citar que a aproximação de Hartree-Fock nos fornece um valor superestimado da energia do estado fundamental, por isso a necessidade de se buscar métodos pós HF.

Supondo que o Hamiltoniano do sistema será escrito como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (2.23)$$

O termo  $\hat{H}_0$  é o Hamiltoniano já conhecido, ou seja, sabemos resolver a equação de Schroedinger neste caso e conhecemos os autovalores e autofunções. Portanto, este é o termo não-perturbado. O outro termo ( $\lambda \hat{V}$ ) é o operador que irá representar a perturbação em  $\hat{H}_0$ .

A idéia central da Teoria de Perturbação é buscar melhorar as autofunções e autovalores do Hamiltoniano  $\hat{H}_0$  (não-perturbado), de modo que tenhamos uma boa aproximação para o Hamiltoniano  $\hat{H}$  (perturbado). Se o parâmetro  $\lambda$  é pequeno, ou seja, assumindo que a

perturbação seja pequena, podemos expandir os autovalores e autofunções como uma expansão de Taylor. Este formalismo é conhecido como Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrodinger [55] [56].

Sendo  $\psi_n$  as autofunções e  $E_n$  os autovalores, teremos que:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \lambda^3\psi_n^{(3)} + \dots + \lambda^k\psi_n^{(k)} \quad (2.24)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} \quad (2.25)$$

Aqui os termos  $\psi_n^{(0)}$  e  $E_n^{(0)}$  se tratam do caso não-perturbado, enquanto que os demais termos representam os n-ésimos estados perturbados.

As correções para a energia e para a função de onda são dadas por [62] [63]:

### Autovalores (energia)

*Primeira ordem:*

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (2.26)$$

*Segunda ordem:*

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.27)$$

### Autofunções (funções de onda)

*Primeira ordem:*

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (2.28)$$

*Segunda ordem:*

$$\psi_n^{(2)} = \sum_{l, m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_l^{(0)} \rangle \langle \psi_l^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \psi_m^{(0)} - E_n^{(1)} \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \psi_m^{(0)} \quad (2.29)$$

Para sistemas eletrônicos de muitos corpos, normalmente a Teoria de Perturbação utilizada é a de Møller-Plesset [64]. A teoria de Perturbação de Møller-Plesset baseia-se na teoria de Rayleigh-Schrodinger, mas considera o hamiltoniano não-perturbado  $\hat{H}_0$  como a soma de operadores de Fock [55]

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mu=1}^N \hat{F}(\mu) = \sum_{\mu=1}^N \{ \hat{h}(\mu) + \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j(\mu) - \hat{K}_j(\mu)] \} \quad (2.30)$$

Neste formalismo verifica-se que a correção de energia em primeira ordem será a própria energia de Hartree-Fock para o estado fundamental, ou seja, o método de Hartree-Fock é correto até a primeira ordem

$$E_0 + E_1 = E_{HF} \quad (2.31)$$

Já a correção de segunda ordem *MP2* exige apenas excitações duplas, sendo dada por [55].

$$E^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0 - E_{rs}} \quad (2.32)$$

Para correções de ordens superiores, será necessário excitações triplas, quádruplas etc... o que torna o método lento computacionalmente além de que não há garantia de convergência da série. Em termos práticos, as correções perturbativas limitam-se até *MP5*. Quando necessário se buscar métodos superiores, a maneira mais adequada é por meio do *Coupled-Cluster* (CC) [65], embora correções de segunda ordem *MP2* já sejam suficientes para 80 - 90% de correlação [66], tornando esta abordagem com bons resultados ainda se empregado juntamente com conjuntos de base grandes como DZ ou TZ [67].

## 2.4 Teoria do funcional da densidade

Cálculos *ab initio*, métodos semi-empíricos, teoria do funcional de densidade e mecânica molecular são as quatro principais abordagens para o cálculo de propriedades moleculares. Métodos semiempíricos utilizam um hamiltoniano mais simples do que o hamiltoniano molecular correto e consideram parâmetros cujos valores são ajustados conforme dados experimentais ou os resultados oriundos de cálculos *ab initio* por exemplo. Já os cálculos *ab initio* (ou de primeiros princípios) utilizam o hamiltoniano correto e não usam dados experimentais além dos valores das constantes físicas fundamentais. Mecânica molecular já não é um método quântico e não considera um operador hamiltoniano molecular ou função de onda. Em vez disso, considera a molécula como uma coleção de átomos mantidos juntos por ligações e expressa a energia molecular em termos de constantes de força e outros parâmetros. A teoria do Funcional da Densidade (DFT), tratada nesta seção, não tenta calcular a função de onda molecular, mas obtém a densidade de probabilidade do elétron  $\rho$  e calcula a energia eletrônica molecular a partir desta densidade.

Baseada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [68], a teoria do funcional da densidade descreve o sistema através da densidade eletrônica, ao contrário dos formalismos atuais que utilizam as funções de onda para descrevê-lo.

No caso do método de Hartree-Fock (HF), trabalhamos com um caso que busca transformar o problema de  $n$  corpos em  $n$  problemas de apenas um corpo. Já na DFT, ao invés de trabalharmos com uma função de onda de  $3n$  variáveis, iremos utilizar uma função de  $3$  variáveis que possa representar a densidade eletrônica.

Os dois teoremas citados anteriormente são [54] [55] [69].

**Teorema 2.1:** O potencial externo  $v(\mathbf{r})$  é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  ;

**Teorema 2.2:** A energia do estado fundamental ( $E_0[\rho]$ ) é mínima para a densidade exata ( $\rho(\mathbf{r})$ ),

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.33)$$

onde  $\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$  é a energia cinética, energia de interação elétron-elétron e energia potencial respectivamente.

Para um determinado estado  $\psi$ , sua densidade será  $\rho(\mathbf{r})$ . Já a densidade  $\rho_0$  vem do Hamiltoniano  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ . Temos então que:

$$\begin{cases} \text{Se } \rho \neq \rho_0 \Rightarrow \psi \neq \psi_0, \text{ logo } E > E_0 \\ \text{Se } \rho = \rho_0 \Rightarrow \psi = \psi_0, \text{ logo } E = E_0 \end{cases}$$

Reescrevendo a relação (2.33), temos que:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.34)$$

onde  $F[\rho]$  é um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano.

Da mesma maneira, para o estado fundamental temos:

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle \quad (2.35)$$

Analisando o funcional  $F[\rho]$ , podemos explicitar a parte coulombiana deste funcional, já que as interações coulombianas são de longo alcance. Com isto temos:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + G[\rho] \quad (2.36)$$

A energia pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + G[\rho] \quad (2.37)$$

onde  $G[\rho]$  também é um funcional universal.

Podemos reescrever o funcional  $G[\rho]$  da seguinte forma:

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.38)$$

em que o termo  $T_0[\rho]$  é a energia cinética de um sistema de elétrons com densidade  $\rho(\mathbf{r})$  não interagentes. Já  $E_{xc}[\rho]$  é um funcional que contém a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade  $\rho(\mathbf{r})$ .

Levando (2.38) em (2.37) temos que:

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + T_0[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r} \quad (2.39)$$

A densidade eletrônica pode ser representada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.40)$$

Usando o vínculo de que a carga total seja fixa, ou seja,  $\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N$  e usando também o teorema variacional, podemos tomar uma variação de  $E[\rho]$ . A solução deste caso pode ser obtida resolvendo-se a equação de Schroedinger de uma partícula

$$\underbrace{\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho]\right)}_{\hat{h}^{KS}} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

onde  $v^{KS}[\rho]$  é o potencial efetivo de Kohn-Sham, sendo dado por:

$$v^{KS}[\rho] = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + v_{xc}(\rho) \quad (2.42)$$

$$v_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.43)$$

é o potencial de troca-correlação.

Estas relações geram um procedimento autoconsistente, pois para uma dada densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , é possível calcular o potencial efetivo  $v^{KS}[\rho]$ . Com isto, pode-se usar o Hamiltoniano  $\hat{h}^{KS}$  e se calcular a função de onda  $\psi_i$ . Com a função de onda  $\psi_i$  obtêm-se uma nova densidade  $\rho(\mathbf{r})$ . O resultado convergido é exato, já que não foi feita nenhuma aproximação.

Um das críticas feitas ao método DFT está em como se representar o termo de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$ , pois não existe uma forma sistemática de construí-lo. Por exemplo, para se obter  $v^{KS}[\rho]$  é preciso fazer uma escolha inicial do funcional de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$ . Existem várias aproximações para tal termo e um exemplo disto é a aproximação LDA, *Local Density Approximation*. Na aproximação LDA, a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  é considerada igual a de um gás de elétrons homogêneo. Com isso a energia de troca e correlação é escrita como:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (2.44)$$

onde  $\epsilon_{xc}^h$  é a energia de troca e correlação por elétron de um sistema de gás de elétrons homogêneo com densidade  $\rho = \rho(\mathbf{r})$ .

Existem outras aproximações para o termo  $E_{xc}[\rho]$ , como a aproximação LSDA (*Local Spin Density Approximation*) e também a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) [70]. Como exemplo de aplicação, existem diversos tipos de funcionais híbridos, os quais incluem uma parte de troca vinda da teoria de Hartree-Fock e a outra parte de troca-correlação vinda de cálculos ab initio e empíricos. O funcional B3LYP [70] utilizado em alguns cálculos deste

trabalho por exemplo, é composto pelo funcional híbrido de troca-correlação de Becke [70] e o funcional de correlação não-local de Lee, Yang e Parr [69].

É possível ainda estender este tratamento feito pela DFT, para uma situação que vale além do estado fundamental. Este foi o trabalho feito por Runge e Gross (RG) [71], que mostraram que se pode estabelecer uma relação entre a densidade dependente do tempo  $\rho(r, t)$  e o potencial externo dependente do tempo  $v(r, t)$  [70] [72]. Isto é a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) [69].

## 2.5 Funções base

Para se descrever os orbitais moleculares, torna-se necessário a escolha de funções base. Acontece que para representarmos de forma exata um orbital molecular, seria preciso um número infinito de funções base, o que não é possível. Com o objetivo de um baixo custo computacional e bons resultados, a escolha de uma base adequada é importante. Dois tipos de conjuntos de funções base muito utilizadas em cálculos de estrutura eletrônica são as funções do tipo Slater STO (*Slater-type Orbital*) [73] e função gaussianas introduzidas por Boys [74] GTO (*Gaussian-type Orbital*).

As STOs são dadas por:

$$\phi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.45)$$

sendo N uma constante de normalização e  $Y_{l,m}$  os esféricos harmônicos.

Na relação (2.45), vemos uma dependência com um decaimento exponencial, o que pode contribuir para a convergência da solução utilizando-se um número reduzido de funções base.

As GTOs também são descritas por meio de coordenadas esféricas

$$\phi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (2.46)$$

mas também podem ser representadas em coordenadas cartesianas

$$\phi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (2.47)$$

Os termos  $l_x, l_y, l_z$  descrevem a forma do orbital. Para  $l_x = l_y = l_z = 0, 1$  ou  $2$ , o orbital é uma gaussiana do tipo s, p ou d respectivamente. O fato do produto de GTOs envolverem cálculos de integrais mais fáceis, é uma vantagem desta base. Porém o decaimento do tipo gaussiano a curtas e longas distâncias, não reproduz de forma adequada as características dos orbitais atômicos.

O trabalho de Jalbout [75] contém uma série de funções base com aplicações em diversos cálculos de propriedades moleculares.

Outra questão a se levar em consideração além da forma das funções base, é o número de funções que deve ser utilizado para representar o orbital atômico. Bases DZ (double-zeta) e TZ (triple-zeta) usam duas e três respectivamente. Já as funções base SV (*split-valence*) fornecem um padrão intermediário entre a base mínima e funções DZ ou TZ, considerando a base mínima para orbitais de caroço e bases duplas para orbitais de valência. As bases de Pople são do tipo *3-21G*, *6-31G* entre outras, onde o primeiro algarismo (3 ou 6) indica o número de funções primitivas para representar os orbitais de caroço e os algarismos restantes (21 ou 31) indicam que a região de valência será dividida em duas partes com 2 ou 3 primitivas na primeira e 1 primitiva na segunda. A presença de um asterisco ou (d) após a letra G, por exemplo *6-31G\** ou *6-31G(d)*, indica que funções de polarização foram adicionadas aos átomos mais pesados. Dois asteriscos indicam a inclusão também de funções de polarização aos átomos de hidrogênio e, por fim, a inclusão de funções difusas se dá pelo sinal (+) e acarretam numa melhoria da descrição eletrônica em regiões mais distantes do núcleo.

O conjunto conhecido como cc-PVDZ (double), cc-PVTZ (triple) etc, são as bases de Dunning e Huzinaga e geralmente são indicadas para métodos correlacionados, como MP2, MP4, CCSD etc. Funções difusas podem ser adicionadas através do termo *aug*, como por exemplo *aug-cc-PVDZ* que foi utilizado em alguns cálculos deste trabalho.

## 2.6 Ajuste de cargas parciais - metodologia CHELPG

É de fundamental importância o estudo das cargas parciais para simulações de líquidos e avaliação das interações moleculares, especialmente quando se trata de moléculas polares.

Sendo responsáveis por representar os momentos de multipolo do sistema molecular, as cargas parciais com centro em cada sítio de interação, geralmente são calculadas por meio de várias metodologias. Uma maneira inicial de se obter as cargas é através da análise populacional de Mulliken<sup>[76]</sup>. Nesta metodologia é associado um número de elétrons para um determinado átomo, conforme a contribuição de todos os orbitais atômicos centrados naquele átomo para a densidade eletrônica total. Subtrai-se tal valor do número atômico ( $Z$ ) do átomo em questão e se obtém a carga parcial líquida sobre aquele átomo. A limitação desta metodologia está no fato de que com a análise populacional de Mulliken é que as cargas parciais obtidas são dependentes do conjunto de funções base.

Já no método CHELPG (CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid)<sup>[77]</sup> as cargas são obtidas do potencial eletrostático criado pela própria molécula. É criada uma grade retangular de pontos em torno da molécula e são excluídos todos os pontos que estão dentro das esferas de van der Waals centradas nos átomos da molécula. Em seguida calcula-se o potencial eletrostático em cada um dos pontos dessa grade e, por fim, ajustam-se cargas parciais nas posições dos núcleos atômicos de modo a reproduzir o potencial eletrostático. Nesta situação,

a carga total tem que ser igual à carga líquida da molécula que gerou o potencial. Geralmente estas cargas parciais, obtidas em certo nível de cálculo, reproduzem muito bem o dipolo da molécula. Neste trabalho iremos utilizar esse método para gerar as cargas parciais utilizadas nas simulações computacionais.

## Capítulo 3

---

# Métodos de Simulação Computacional de Líquidos

---

*Neste capítulo alguns aspectos sobre simulação computacional de líquidos serão abordados. Modelos de solvente contínuo e discreto e também os métodos híbridos QM/MM e S-QM/MM, com suas vantagens e desvantagens, serão descritos resumidamente. O Método Configurational Bias Monte Carlo, usado para simular moléculas flexíveis usando conceitos de fragmentos moleculares, será discutido. Por fim, alguns conceitos como potencial interatômico, função de distribuição radial de pares e autocorrelação de energia também serão visitados. Ao final desta seção, apresentamos uma tabela com um sumário das simulações que fizemos neste trabalho.*

### 3.1 Modelos Contínuos

Existem vários textos como referência para este assunto <sup>[78] [79] [80]</sup> e irei pontuar alguns aspectos que foram mais relevantes neste trabalho.

A maioria das reações químicas importantes acontecem em solução e para se representar significativamente um sistema líquido, é preciso um grande número de moléculas. Isto torna difícil o tratamento do sistema, devido as limitações computacionais. Para tornar possível um estudo de um sistema molecular, foi necessário o desenvolvimento de métodos e técnicas que reduzissem o número de cálculos. Estes métodos de mecânica quântica foram criados com o objetivo de se estudar as alterações em propriedades de moléculas devido aos efeitos causados pelo solvente.

Um outro ponto difícil que deve ser levado em conta, é que num líquido não podemos desprezar as interações entre as moléculas, já que elas não estão afastadas o bastante. Porém não estão próximas o suficiente como na fase sólida, o que poderia gerar algumas simetrias. Tudo isso torna difícil desenvolver uma teoria microscópica da fase líquida, pois um líquido é

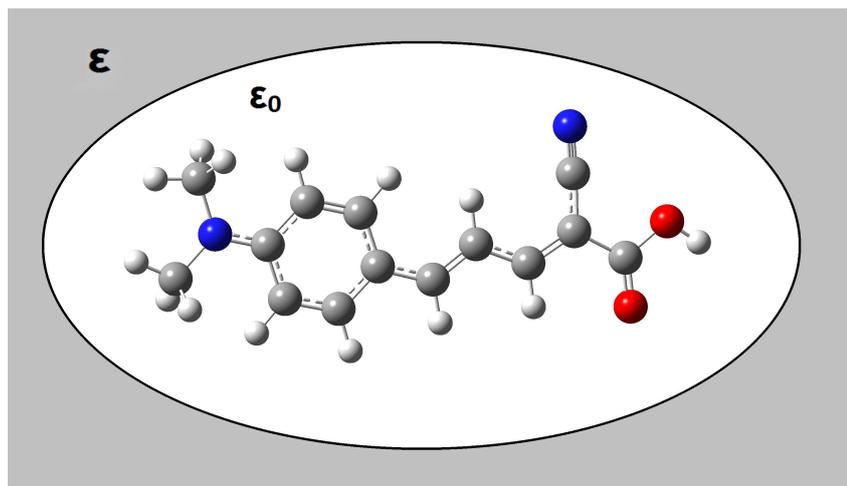


Figura 5 – Modelo Contínuo - SCRF, no qual a molécula é colocada numa cavidade enquanto que o solvente é representado de forma contínua com constante dielétrica  $\epsilon$ . Figura baseada na referência [78].

um sistema denso e desordenado.

Diversas propriedades moleculares se modificam dependendo de qual meio a molécula se encontra. Como um exemplo, podemos falar do solvatocromismo [81], que é a diferença de energia de absorção de uma molécula em diferentes ambientes químicos. Uma modelagem teórica desse fenômeno se torna interessante, pois grande parte dos resultados experimentais de espectros de absorção são medidos em solução.

Podemos citar como um primeiro tratamento das interações de moléculas com o meio solvente, o método de campo de reação autoconsistente (SCRF) [82]. Este método considera o solvente como um meio contínuo (uniforme) e polarizável de constante dielétrica  $\epsilon$ .

Esse meio possui uma cavidade genérica onde se encontra a molécula do soluto [83]. A ideia é simples. O soluto possui uma certa distribuição de cargas  $\epsilon_0$  e isto polariza o meio, ou seja, acarreta uma mudança dos momentos eletrostáticos. Como resposta, o meio age de volta sobre o soluto. Esse processo ocorre sucessivamente, gerando uma autoconsistência. A cavidade pode ter diferentes formas, por exemplo, esférica ou elipsoidal.

Outros modelos surgiram, com o propósito de representar o solvente de forma mais real e um destes modelos é o Modelo Contínuo Polarizável (PCM) [84] [85] [86]. No PCM a cavidade deixou de ser esférica e agora é formada pela união de esferas centradas nos átomos da molécula. O raio destas esferas é em torno de 20% maior que o raio de Van der Waals do respectivo átomo e isto gera uma superfície que possui a mesma forma da molécula. No PCM o soluto gera uma densidade superficial de cargas na superfície da cavidade e com isto temos um melhor tratamento para a interação eletrostática com o meio solvente.

Embora o PCM descreva bem as interações eletrostáticas para moléculas com grande momento de dipolo, já não descreve tão bem sistemas com interações específicas como ligações

de hidrogênio. Como não há elétrons no solvente, a transferência de carga do soluto para o solvente, e vice-versa, também não pode ser considerada no PCM.

Vemos então que nos modelos de solvente contínuo o líquido não tem estrutura, ou seja, não existem moléculas que constituem o líquido e este é tratado apenas como um dielétrico contínuo [84]. Nestes modelos não são consideradas as interações intermoleculares explícitas, como as ligações de hidrogênio entre o soluto e solvente por exemplo. Todos esses modelos são baseados na equação de Poisson, relacionando a distribuição de cargas  $\rho$ , o potencial eletrostático  $\phi$  e a constante dielétrica  $\varepsilon$ :

$$\nabla^2 \phi(r) = -\frac{4\pi\rho(r)}{\varepsilon} \quad (3.1)$$

Nos modelos discretos de solvente, o líquido é constituído por moléculas explícitas. As interações intermoleculares passam a ser aproximadas por um potencial interatômico. Como uma aplicação destes modelos discretos podemos citar dois métodos de simulação computacional, a Dinâmica Molecular e o Método de Monte Carlo.

Os métodos híbridos QM/MM e S-QM/MM, que serão discutidos a seguir, tem como proposta aplicar a simulação clássica juntamente com cálculos de mecânica quântica.

## 3.2 Método Sequencial QM/MM

Os métodos híbridos combinam cálculos quânticos e simulações clássicas. São conhecidos pela sigla QM/MM: Quantum Mechanics/Molecular Mechanics [87] e também S-QM/MM: Sequential-Quantum Mechanics/Molecular Mechanics, que foi o método sistematizado por Canuto e Coutinho [47] [48].

No método QM/MM é escolhida uma pequena parte do sistema que será tratada quanticamente e o restante é tratado com campos de força empíricos. A questão está em como escolher a parte que deve ser tratada com Mecânica Quântica. Poderíamos, por exemplo, considerar apenas a primeira camada de solvatação, ou então as moléculas do solvente que fazem ligações de hidrogênio com o soluto, de modo que isso fosse capaz de calcular uma certa propriedade de uma molécula.

Depois disto, torna-se necessário pensar em como acoplar as interações da parte clássica e quântica e isto é um tratamento que define os vários métodos de QM/MM. Além disto os cálculos computacionais podem ser demorados, pois a parte clássica que é tratada com Dinâmica Molecular ou Monte Carlo, exige um grande número de passos na simulação para que seja representativa. Também um cálculo quântico é feito a cada passo clássico, o que aumenta bastante a exigência computacional. E como os cálculos são feitos durante a simulação, também não há garantia de convergência da simulação.

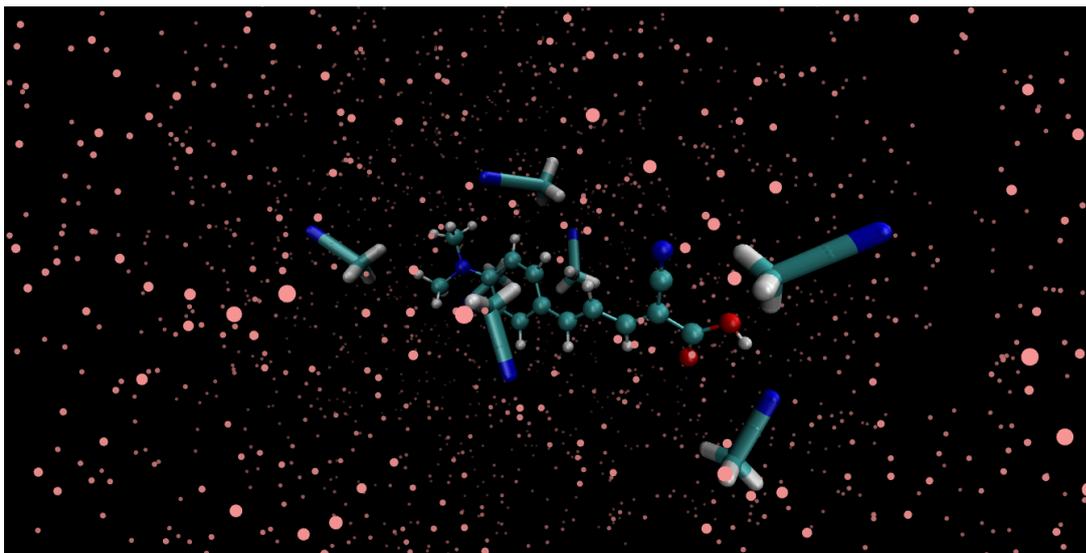


Figura 6 – No método QM/MM, as moléculas centrais são tratadas com Mecânica Quântica, porém as demais (pontos) são tratadas classicamente.

Como uma alternativa ao QM/MM convencional, o método S-QM/MM busca evitar tais problemas e tornar os cálculos mais eficientes. No S-QM/MM as partes clássica e quântica são calculadas de forma desacoplada e sequencialmente. Agora os cálculos quânticos são feitos após a realização das simulações clássicas. Numa primeira etapa uma simulação clássica de Monte Carlo ou Dinâmica Molecular é realizada. Cada configuração gerada é um conjunto das coordenadas de todos os átomos presentes na simulação. Do total de configurações geradas é possível extrair configurações estatisticamente descorrelacionadas entre si e numa segunda etapa, são feitos cálculos quânticos sobre estas configurações. As propriedades do sistema molecular estudado são obtidas como médias simples sobre o número de configurações.

Neste trabalho as simulações clássicas foram feitas com o Método Configurational Bias Monte Carlo e utilizando o programa DICE <sup>[88]</sup> <sup>[89]</sup>.

Sendo  $L$  o número de configurações, o que define o tamanho da simulação, o valor médio  $\langle f \rangle$  de uma propriedade obtida da simulação é dado por

$$\langle f \rangle_L = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L f_i \quad (3.2)$$

Para o caso da energia, teremos por exemplo:

$$\langle U \rangle_L = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L U_i \quad (3.3)$$

e a variância da média

$$\langle \delta U^2 \rangle_L = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L (U_i - \langle U^2 \rangle_L)^2 = \langle U^2 \rangle_L - \langle U \rangle_L^2 \quad (3.4)$$

O método S-QM/MM possui algumas vantagens. Com apenas uma pequena amostra das configurações geradas na simulação clássica, é possível obter resultados convergidos com poucos cálculos quânticos (entre 100 e 150 cálculos).

Uma desvantagem do método S-QM/MM é que como os cálculos são feitos de forma sequencial, não há polarização mútua entre o soluto e o solvente. Uma solução possível para isto, é colocar a polarização já inicialmente, ou seja, obtendo-se a geometria e as cargas do soluto em meio contínuo utilizando o método PCM.

Numa outra solução, é feito um cálculo quântico em fase gasosa e com isso se determina as cargas iniciais da simulação. Realiza-se uma simulação e após isto, determinamos novamente as cargas usando o método ASEC<sup>[90]</sup>. O ASEC, Average Solvent Electrostatic Configuration, foi proposto pelo nosso grupo e tem como idéia principal considerar uma configuração média para o solvente. No ASEC as configurações estatisticamente descorrelacionadas que foram selecionadas são sobrepostas e irão representar as moléculas de solvente como cargas pontuais normalizadas (divididas pelo número de configurações). Em seguida é feito uma nova simulação e da mesma maneira calculam-se novas cargas. Este procedimento continua até a convergência do momento de dipolo. Desta maneira é feito um único cálculo da propriedade de interesse, utilizando-se uma **configuração média**. Isto é mais eficiente computacionalmente, pois do contrário seriam feitos vários cálculos com o solvente sendo representado por cargas pontuais para se obter o mesmo valor médio.

### 3.3 Simulação computacional

Utilizando o programa DICE<sup>[88] [89]</sup>, desenvolvido pelo nosso grupo, são feitas as simulações clássicas. O programa irá gerar uma configuração, ou seja, um conjunto de todos os átomos e moléculas da simulação, que será distribuída dentro de uma caixa cúbica.

A caixa cúbica será replicada em todas as direções, impondo-se condições periódicas de contorno. Isto é conhecido como Método das Imagens<sup>[49]</sup> e garante a condição periódica de contorno que se uma molécula sair por um lado da caixa, a sua réplica é imediatamente reintroduzida pelo lado oposto. É preciso estabelecer um raio de corte  $r_c$ , que será a distância máxima possível para a qual poderá ocorrer as interações entre os átomos. Além do raio de corte não se computa mais nenhuma interação, ou seja, estabelecemos uma região mais importante do sistema e, com isso, temos uma economia de cálculo computacional. O procedimento geralmente usado é considerar o raio de corte como metade da aresta da caixa cúbica. A caixa

de simulação está localizada no centro e suas réplicas são projetadas em todas as direções, de forma a se satisfazer as condições periódicas de contorno. A interação entre átomos só pode ocorrer a uma distância menor que o raio de corte  $r_c$ . Também consideramos um raio de sobreposição (overlap) igual a 0.8 Å, que estabelece a distância mínima para interação. Se em uma dada configuração a distância entre dois átomos de moléculas distintas é menor que 0.8 Å, essa configuração será rejeitada. Isto porque para uma distância tão pequena de interação, a repulsão será muito forte e aumentará muito a energia da configuração.

É preciso optar por um ensemble para se realizar a simulação. No ensemble *isotérmico-isobárico* (NPT) o número de partículas, pressão e temperatura são mantidos fixos. Já no ensemble *canônico* (NVT) o número de partículas, volume e temperatura são mantidos fixos. Na configuração inicial, algumas moléculas podem estar muito próximas uma das outras e essa proximidade gera uma energia muito alta. Por esse motivo, antes da simulação é feito uma etapa de termalização para que o sistema atinja o equilíbrio térmico. Esse resfriamento é feito de forma que uma configuração gerada só é aceita se diminuir a energia. As configurações geradas pela termalização não farão parte dos cálculos das propriedades a serem estudadas. Após a termalização, as configurações serão geradas através de um processo Markoviano e serão estas configurações que entrarão nos cálculos das propriedades.

### 3.4 Campos de força e energia de interação

Nesta seção, discutiremos resumidamente a interação entre os átomos e moléculas estudados. Grande parte dos campos de força utilizados atualmente, possuem uma forma funcional parecida [49] [91] [92]. O potencial de interação nos fornece a maneira na qual os átomos ou moléculas irão interagir entre si. Poderíamos obter o potencial resolvendo-se a equação de Schroedinger, mas isto se torna complicado para sistemas líquidos pois teríamos que tratar de muitas partículas. Potenciais harmônicos em geral são utilizados para descrição de energias de interação de ligação e ângulo, enquanto que a energia de diedro pode ser descrita por uma forma funcional de Fourier ou Ryckaert-Bellemans. Na figura 7, ilustramos o potencial para um ângulo torcional.

As interações não ligadas, por sua vez, costumam ter a mesma forma funcional utilizando-se a energia de Coulomb e o potencial de Lennard-Jones [49].

De forma geral, podemos escrever a energia total de interação de um sistema através de potenciais clássicos da seguinte forma:

$$U(\mathbf{r}^N) = U_{bond} + U_{angle} + U_{torsional} + U_{improper} + U_{nb} \quad (3.5)$$

O termo  $\mathbf{r}^N$  refere-se a configuração dos  $N$  átomos do sistema,  $U_{bond}$  descreve a vibração entre os átomos ligados,  $U_{angle}$  descreve a vibração dos ângulos de ligação,  $U_{torsional}$

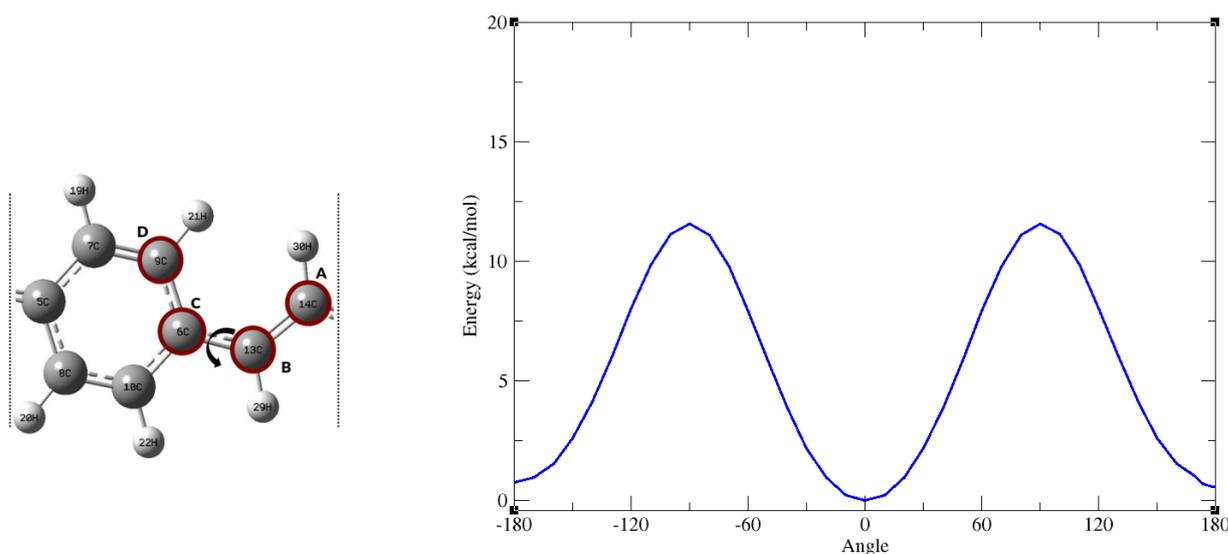


Figura 7 – Ilustração de um ângulo de torcional e o seu potencial.

é o potencial relacionado aos ângulos de diedros próprios,  $U_{improper}$  é o potencial de diedro impróprio e por fim,  $U_{nb}$  é o potencial que descreve a interação de átomos não ligados. Nos campos de força OPLS-AA [93] [94] e AMBER [95] [96], a energia de interação de ligações, ângulos e diedros próprios e impróprios podem ser descritas como:

$$U_{bond} = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 \quad (3.6)$$

$$U_{angle} = \sum_{angle} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (3.7)$$

$$U_{improper} = \sum_{improper} K_\phi (\phi - \phi_{eq})^2 \quad (3.8)$$

Onde  $K_r$ ,  $K_\theta$  e  $K_\phi$  são constantes que determinam a profundidade do poço de interação e  $r_{eq}$ ,  $\theta_{eq}$  e  $\phi_{eq}$  são os pontos de equilíbrio.

$$U_{torsional} = \sum_{dihedrals} \frac{V_1^i}{2} [1 + \cos(\phi + f_1^i)] + \frac{V_2^i}{2} [1 + \cos(2\phi + f_2^i)] + \frac{V_3^i}{2} [1 + \cos(3\phi + f_3^i)] \quad (3.9)$$

Sendo os coeficientes  $V_1^i$ ,  $V_2^i$  e  $V_3^i$  determinados de acordo com os tipos de átomos presentes no diedro e as fases  $f_1^i$ ,  $f_2^i$  e  $f_3^i$  nulas para os campos de força OPLS-AA e AMBER.

Já as interações não ligadas (intra e intermolecular) são dadas pelo potencial de Lennard-Jones <sup>[49]</sup> mais o potencial devido a interação de Coulomb

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon r_{ij}} \quad (3.10)$$

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i \sigma_j)^{1/2} ; \varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} \quad (3.11)$$

onde  $r_{ij}$  é a distância entre as partículas interagentes e  $\sigma$  e  $\varepsilon$  são parâmetros dados pela expressão (3.11).

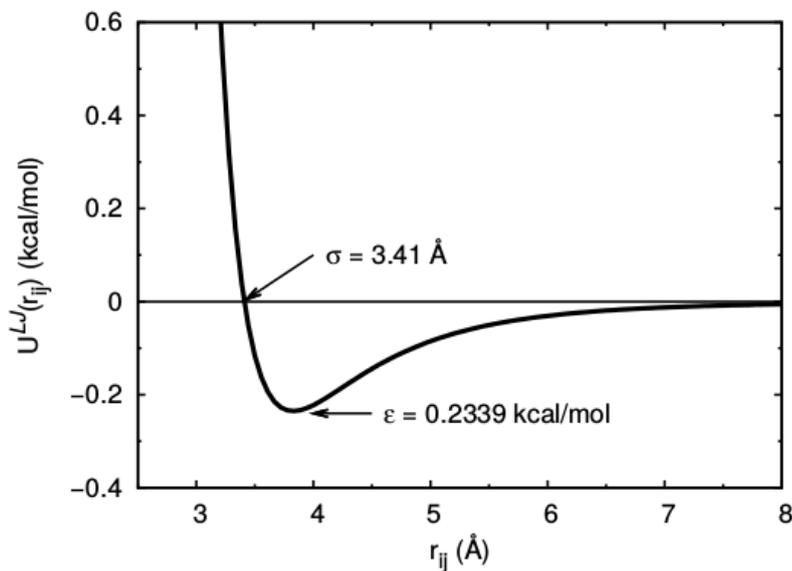


Figura 8 – Exemplo de uma curva do Potencial de Lennard-Jones. Nesta caso tratamos do argônio em fase líquida <sup>[97]</sup>.

Na figura 8, podemos observar que a forma do potencial de Lennard-Jones apresenta componentes típicos de interações intermoleculares. O parâmetro  $\varepsilon$  está relacionado à profundidade do poço, ou seja, é a energia de ligação. Já o parâmetro  $\sigma$  é a distância entre os sítios, ou a posição dos átomos, e vemos que onde as forças atrativas e repulsivas são iguais, o potencial se torna nulo. Da relação (3.10) o termo de Coulomb descreve as interações eletrostáticas. Já o potencial de Lennard-Jones possui um termo atrativo, com uma dependência em  $r^{-6}$  e corresponde aos termos de van der Waals, descrevendo a atração a longas distâncias. O termo positivo com dependência em  $r^{-12}$  está relacionado à repulsão a curtas distâncias.

### 3.5 Monte Carlo Metropolis

Podemos dizer que obter a estrutura de um sistema líquido, é saber como estão organizados seus átomos e moléculas numa certa região. No nosso caso, conhecendo-se as

coordenadas dos átomos e moléculas dentro da caixa de simulação, temos uma configuração e para se obter as propriedades do sistema líquido, são necessárias muitas configurações. Para gerar as configurações utilizamos o Método de Monte Carlo <sup>[49]</sup>.

A função de partição para um sistema com hamiltoniano  $H$  é dada por <sup>[49]</sup>

$$Z = \iint e^{-H/kT} dr d\rho \quad (3.12)$$

Sendo  $U(r)$  o potencial de interação, para um número finito de configurações, a média de uma grandeza é

$$\langle F \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^N F(r) e^{(-U(r)/kT)}}{\sum_{i=1}^N e^{(-U(r)/kT)}} \quad (3.13)$$

As configurações serão escolhidas com probabilidade dada pelo fator de Boltzmann  $e^{(-U(r)/kT)}$  e desta forma evita-se configurações pouco prováveis no cálculo de médias simples das propriedades. Isto é conhecido como método de amostragem de Metropolis <sup>[49]</sup> <sup>[98]</sup>. Num processo Markoviano, cada configuração gerada depende apenas daquela que a precede. O algoritmo de amostragem de Metropolis será utilizado como um critério de aceitação ou rejeição das configurações geradas, dependendo da diferença de energia  $\Delta U$  entre as configurações. Para melhorar a amostragem do espaço de configurações, as simulações geralmente são feitas com ordem de  $10^5$  passos/molécula. As propriedades termodinâmicas do sistema são obtidas como médias simples

$$\langle F \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N F_i \quad (3.14)$$

(Onde  $N$  é o número de configurações)

A variância de  $F$  é

$$\langle \delta F^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (F_i - \langle F \rangle)^2 = \langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2 \quad (3.15)$$

## 3.6 Configurational Bias Monte Carlo e fragmentação da molécula

Neste trabalho as simulações computacionais foram feitas utilizando-se o Método Configurational Bias Monte Carlo <sup>[88]</sup> <sup>[89]</sup> para simular moléculas flexíveis usando o conceito de fragmentos moleculares. Essa escolha é baseada na simplicidade do método e na possibilidade da implementação se estender ao tratamento de moléculas de diferentes tipos ou formas.

Os métodos Bias Monte Carlo baseiam-se no conceito de que as probabilidades de se realizar um movimento entre dois estados diferentes, não são necessariamente iguais nos

movimentos de ida e volta, ou seja,  $\alpha(i \rightarrow f) \neq \alpha(f \rightarrow i)$ , em que  $i$  corresponde a um estado inicial (anterior) e  $f$  é o estado final, ou novo estado, aceito ou não com uma certa probabilidade.

Com relação a fragmentação e separação dos graus de liberdade, a ideia básica é construir uma estratégia para amostragem dos graus de liberdade maleáveis. A técnica de amostragem CBMC considerada <sup>[88]</sup> <sup>[89]</sup> baseia-se na fragmentação das moléculas em partes compostas por graus de liberdade rígidos e que serão unidas por graus de liberdade maleáveis <sup>[99]</sup> <sup>[100]</sup>. Os graus de liberdade rígidos são formados por distâncias de ligação, ângulos e ângulos impróprios. Neste caso, pequenas deformações causam grandes variações de energia intramolecular, com ordens de grandezas maiores que a energia térmica e não têm grande influência na amostragem conformacional. Já os graus de liberdades maleáveis são aqueles compostos pelos ângulos rotacionais e, nesta situação, pequenas deformações causam variações intramoleculares de energia que competem com a energia térmica e acabam sendo importantes na amostragem conformacional. Num primeiro estágio da simulação é feito uma amostragem dos graus de liberdade rígidos de cada fragmento isolado. Estas geometrias de cada fragmento serão armazenadas numa biblioteca de conformações/fragmentos, a qual será usada posteriormente para a reconstrução da molécula com novos ângulos diédricos, os quais conectam os fragmentos nas novas conformações, tendo como base uma probabilidade proporcional à distribuição de Boltzmann em pequeno conjunto de ângulos diédricos selecionados e satisfazendo a um balanço detalhado para o critério de aceitação dos movimentos <sup>[88]</sup> <sup>[89]</sup>.

## 3.7 Função de distribuição radial de pares $G(r)$ e a autocorrelação da energia

### 3.7.1 A Função de distribuição de pares $G(r)$

A função de distribuição radial de pares ( $G(r)$  ou RDF) nos fornece a distribuição de moléculas de solvente em torno do soluto, ou seja, temos uma informação sobre as propriedades estruturais do sistema líquido. Essa função descreve como varia a densidade atômica em função da distância a partir de um ponto específico, tal como um átomo qualquer ou o centro de massa de uma molécula do sistema. A integral abaixo nos define a função  $G(r)$ , como a integral da parte configuracional sobre os átomos, com exceção de dois, que estão distantes a uma distância  $r$  um do outro:

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z} \int e^{-U/kT} d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \dots d\mathbf{r}_N \quad (3.16)$$

No gráfico de  $G(r)$  também é possível se fazer uma análise para determinar como está

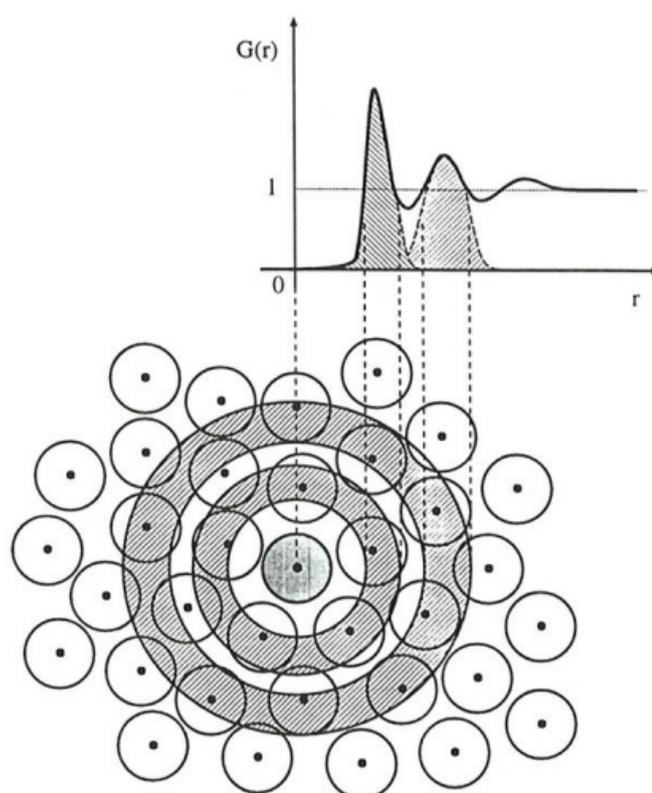


Figura 9 – Representação de uma função  $G(r)$  entre o centro de massa do soluto e o centro de massa das moléculas do solvente. O primeiro máximo representa a primeira camada de solvatação. A função  $G(r)$  nos dá informação sobre a estrutura em volta de um átomo de referência. Também podemos ver a estrutura de camadas e os picos da função representam exatamente a estrutura de camadas em volta de um átomo. Figura extraída da referência [79].

ordenado o meio que envolve o átomo ou molécula de referência. É possível observar uma estrutura de camadas no gráfico de uma  $G(r)$  e integrando a expressão (3.16) ao longo de uma camada esférica, é possível obter o número de átomos em torno de um átomo de referência, ou seja, obtemos o número de coordenação, dado por:

$$N(r) = 4\pi \frac{N}{V} \int_0^r G(r) r^2 dr \quad (3.17)$$

Temos que  $G(r) \rightarrow 0$  quando  $r \rightarrow 0$ , pois caso contrário os átomos estariam se sobrepondo. Também  $G(r) \rightarrow 1$  quando  $r \rightarrow \infty$ , ou seja, para grandes distâncias a estrutura em relação a um átomo de referência está desordenada, tendendo a uma distribuição de gás ideal. Portanto, para se estudar as propriedades estruturais, comumente é usada a função de distribuição radial de pares  $G(r)$ . Esta função também pode ser obtida de experiências com difração de raio-X e neutrons [101] e espalhamento de raio-X [102].

A análise teórica da estrutura de camadas em torno do soluto, geralmente é feita

utilizando-se uma  $G(r)$  entre os centros de massa. Neste caso, a função nos mostra como as moléculas do solvente estão estruturadas em torno do soluto como um todo. Porém, se o soluto for uma molécula grande e de formato alongado, a  $G(r)$  de centro de massa não representará corretamente a estrutura do solvente ao redor do soluto, já que não podemos mais considerar uma simetria radial devido a forma do soluto. Nesta situação, teríamos moléculas de solvente que se encontram numa mesma casca esférica dada pela  $G(r)$  de centro de massa, a distâncias diferentes da molécula soluto. Isso mostra que a  $G(r)$  de centro de massa é inadequada para analisar a distribuição do solvente ao redor de moléculas alongadas.

Para esse tipo de situação, ou seja, moléculas grandes e de formato alongado, uma maneira melhor de analisar as camadas de solvente é por meio da função de distribuição de mínima distância (**MDDF**) [103]. Nesse caso a distância entre duas moléculas é dada pela menor dentre todas as distâncias possíveis entre os átomos de uma e os átomos da outra. Ao selecionar as camadas de solvente com base na MDDF elas terão o formato da molécula de soluto.

### 3.7.2 Autocorrelação da energia

Após realizar uma simulação com o Método de Monte Carlo, são geradas muitas configurações (da ordem de  $10^8$ ). Não seria possível trabalhar com todas essas configurações, utilizando-se métodos de Mecânica Quântica. Uma solução é tomar apenas um conjunto de configurações estatisticamente descorrelacionadas. Para se determinar estas configurações nós utilizamos a função de autocorrelação de energia

$$C(t) = \frac{\langle \delta E_n \delta E_{n+t} \rangle}{\langle \delta E^2 \rangle} = \frac{\sum_n (E_n - \langle E \rangle)(E_{n+t} - \langle E \rangle)}{\sum_n (E_n - \langle E \rangle)^2} \quad (3.18)$$

Onde  $E_n$  é a energia da configuração  $n$  e  $E_{n+t}$  a energia da configuração que foi gerada  $t$  passos de Monte Carlo depois. Com isso, se tivermos configurações separadas por um número pequeno de passos de Monte Carlo, tais configurações terão uma correlação próxima a 1, o que significa que se utilizarmos tais configurações não teríamos novas informações estatísticas. Para processos Markovianos,  $C(t)$  apresenta um decaimento exponencial do tipo

$$C(t) = \sum_k c_k e^{-t/\tau_k} \quad (3.19)$$

O intervalo de correlação  $\tau$  é definido pela integral da função de autocorrelação

$$\tau = \int_0^\infty C(t) dt \quad (3.20)$$

Em nosso grupo consideramos como estatisticamente descorrelacionadas as correlações

separadas por um intervalo tal que a correlação seja menor que 13%. Apenas as configurações estatisticamente descorrelacionadas serão utilizadas nos cálculos quânticos.

## 3.8 Cálculos de variações de energia livre

Métodos para se calcular e obter previsões do perfil de energia livre são essenciais para entendimento de propriedades moleculares, desde a agregação de compostos até perfis de conformação por exemplo. Na literatura existem diversas abordagens estabelecidas para se calcular variações de energia livre [49]. Neste trabalho o método utilizado foi a Teoria de Perturbação Termodinâmica (TPT), conhecida também como FEP (*Free Energy Perturbation*) [50] [51].

Partindo da relação termodinâmica que relaciona a energia livre e a função de partição, temos:

$$A = -kT \ln(Z) \quad (3.21)$$

em que  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $Z$  a função de partição.

No ensemble NVT ( $Z = \int_{\mathbf{r}^N} e^{-\frac{u(\mathbf{r}^N)}{kT}} d\mathbf{r}^N$ ) teremos  $A = F$ , sendo  $F$  é a energia livre de Helmholtz. Já no ensemble NPT ( $Z = \int_V \int_{\mathbf{r}^N} e^{-\frac{u(\mathbf{r}^N) + pV}{kT}} dV d\mathbf{r}^N$ ) a energia livre é escrita como a função de Gibbs  $A = G$ .

Desta forma, a energia livre entre dois estados A e B pode ser escrita como [104]

$$\Delta A_{AB} = -kT \ln \left( \frac{Z_A}{Z_B} \right) \quad (3.22)$$

No ensemble NVT, obtemos [104]:

$$\Delta F_{AB} = -kT \ln \langle \exp(-\Delta U_{BA}/kT) \rangle_A \quad (3.23)$$

Já para o NPT:

$$\Delta G_{AB} = -kT \ln \langle \exp(-\Delta H_{BA}/kT) \rangle_A = -kT \ln \langle \exp(-\Delta U_{BA} + P\Delta V_{BA}/kT) \rangle_A \quad (3.24)$$

uma vez que num sistema termodinâmico, a energia livre de Gibbs é escrita como  $G = H - TS$  onde  $H$  é a entalpia dada por  $H = U + pV$  e os demais termos  $T$ ,  $S$ ,  $U$ ,  $p$  e  $V$  são respectivamente a temperatura, entropia, energia interna, pressão e volume.

As relações 3.23 e 3.24 indicam que para se realizar o cálculo de energia livre entre dois estados, é preciso se tomar a média da função exponencial  $\langle \dots \rangle_A$  (amostrada no estado A) da

diferença de energia potencial, ou seja, da entalpia, e dividir por  $kT$  (energia térmica). Para tanto, é feita uma simulação sobre um dos estados apenas, mas este cálculo torna-se complicado e demorado, devido o problema de amostragem do termo exponencial. Se temos diferenças de energia (entalpia) grandes e positivas, o termo tende a zero. Já diferenças negativas o termo tende a infinito. A solução aqui é buscar uma forma perturbativa de variar os estados do sistema ( $A \rightarrow B$ ) e com isto considerar o cálculo de energia livre como a soma de diferenças de energia livre para estados intermediários gerados na perturbação.

Podemos escrever a variação de energia em função do termo de perturbação  $\lambda$  [104] e aqui é feita uma técnica de dupla amostragem [105], em que se realiza uma simulação num valor de  $\lambda_i$  e outros dois cálculos de variação de energia também são feitos, mas um para  $\lambda_{i+1}$  ( $\Delta G_{\lambda_i, \lambda_{i+1}}$ ) e outro para  $\lambda_{i-1}$  ( $\Delta G_{\lambda_i, \lambda_{i-1}}$ ). Por exemplo:

$$\Delta G_{\lambda_i, \lambda_{i+1}} = -kT \ln \langle \exp(-(H_{\lambda_{i+1}} - H_{\lambda_i})/kT) \rangle_{\lambda_i} \quad (3.25)$$

Outra abordagem também consiste em se utilizar ciclos termodinâmicos para os cálculos de  $\Delta G$  e, neste trabalho, também usamos tais ferramentas.

### 3.9 Sumário das simulações realizadas

Abaixo apresentamos uma tabela contendo um sumário das principais simulações realizadas no trabalho. As particularidades e análises individuais de cada simulação, serão discutidas nas seções seguintes.

Tabela 1 – Resumo das principais simulações clássicas CBMC realizadas neste trabalho. Em todas as simulações, o corante orgânico é tratado como flexível.

#	Simulação
1 e 2	corante NKX2553 neutro e oxidado (vácuo)
3 e 4	corante NKX2554 neutro e oxidado (vácuo)
5 e 6	corante NKX2569 neutro e oxidado (vácuo)
7 e 8	corante NKX2553 neutro e oxidado + 1000 acetonitrilas
9 e 10	corante NKX2554 neutro e oxidado + 1000 acetonitrilas
11 e 12	corante NKX2569 neutro e oxidado + 1000 acetonitrilas
13 e 14	10 simulações de amostragem corante NKX2553 neutro e oxidado + I <sup>-</sup>
15 e 16	10 simulações de amostragem corante NKX2553 neutro e oxidado + I <sup>-</sup> + 1000 acetonitrilas
17	33 simulações FEP corante NKX2553 neutro
18	33 simulações FEP corante NKX2553 oxidado
19	100 simulações de amostragem (TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> amorfa + NKX-2553 desprotonado
20	100 simulações de amostragem (TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> cristalina + NKX-2553 desprotonado
21	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Amorfa + NKX-2553 Desprotonado + 1000 Acetonitrilas
22	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Cristalina + NKX-2553 Desprotonado + 1000 Acetonitrilas
23	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Amorfa + NKX-2553 Desprotonado Oxid. + I <sup>-</sup> + 1000 Acetonitrilas
24	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Amorfa + NKX-2553 Desprotonado Oxid. + 2x I <sup>-</sup> + 1000 Acetonitrilas
25	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Amorfa + NKX-2553 Desprotonado + I <sup>-</sup> + 1000 Acetonitrilas
26	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Amorfa + NKX-2553 Desprotonado + 2x I <sup>-</sup> + 1000 Acetonitrilas
27	NKX-2553 Desprotonado + I <sup>-</sup> + 1000 Acetonitrilas
28	NKX-2553 Desprotonado + 2x I <sup>-</sup> + 1000 Acetonitrilas



## Capítulo 4

---

# Estudo de corantes fotossensíveis aplicados em DSSC

---

*Neste capítulo serão discutidos os cálculos quânticos de 3 corantes fotossensíveis da classe dialquilanilina e aplicados em DSSC, considerando situações de molécula isolada e em solução com modelo contínuo, buscando caracterizar propriedades estruturais e eletrônicas em vácuo e num modelo inicial de solvente. De início, iremos discutir algumas propriedades geométricas dos corantes e como se dá a distribuição de cargas e polarização. Em seguida abordaremos a questão da fragmentação dos corantes e construção do campo de força, que será utilizado nas simulações computacionais dos capítulos seguintes considerando o corante flexível em solvente acetonitrila, tendo como base a metodologia CBMC.*

### 4.1 Propriedades geométricas dos corantes

Como um ponto crucial a ser observado na escolha dos corantes fotossensíveis aplicados em DSSC, o fotossensibilizador precisa atender basicamente as seguintes características: (I) O espectro de absorção do corante deve abranger toda a região do visível; (II) É necessário que o corante tenha grupos de ancoragem, para manter uma forte ligação com o óxido semiconductor; (III) Precisa-se atender ao diagrama de energia de Gerischer <sup>[1]</sup> (figura 4), considerando que a energia do estado excitado do fotossensibilizador deve ser maior que a energia da banda de condução (CB) do TiO<sub>2</sub>, para que se tenha um eficiência processo de transferência de elétrons. Outro ponto é que a energia do HOMO (orbital molecular ocupado mais alto) do fotossensibilizador deve ser maior que a energia da banda de valência (VB) do óxido semiconductor. Também torna-se importante que a energia do estado do corante oxidado seja menor que o nível do potencial redox dos eletrólitos, contribuindo assim para a regeneração do corante. Tendo isto em mente, neste trabalho estamos estudando três corantes fotossensíveis da classe de dialquilanilina <sup>[1] [2] [10] [30]</sup>, conhecidos como: (A) NKX-2553 (2-cyano-5-(4-dimethylaminophenyl) penta-2,4-dienoic acid), (B) NKX 2554 (2-Cyano-

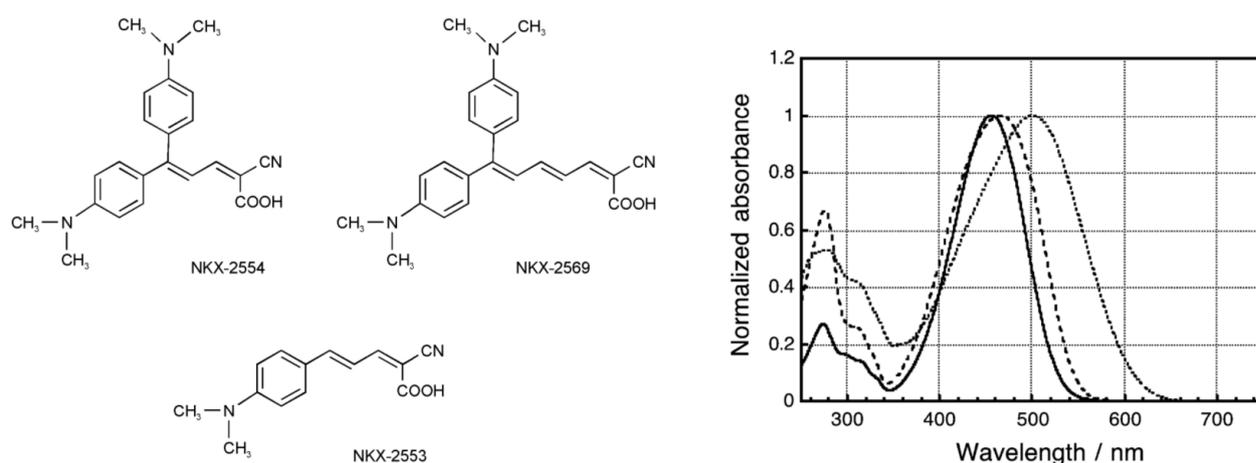


Figura 10 – Representação química dos corantes e espectro de absorção experimental em acetonitrila. Sendo: (—) NKX-2553, (- - -) NKX-2554 e (· · ·) NKX-2569 [30].

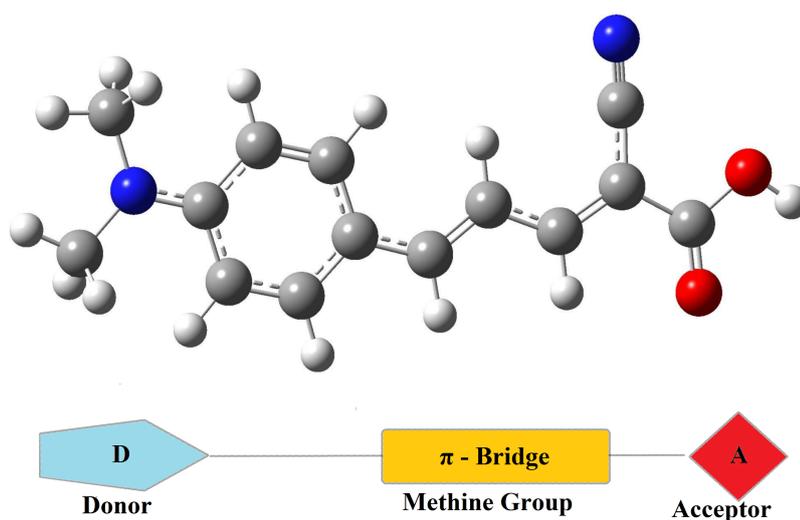


Figura 11 – Representação esquemática dos grupos doador, ponte e aceitador de elétron para o corante fotossensível estudado.

5,5-bis(4-dimethylaminophenyl) penta-2,4-dienoic acid) e (C) NKX-2569 (2-cyano-7,7-bis(4-dimethylaminophenyl) hepta-2,4,6 trienoic acid), representados na figura 10. Basicamente, a diferença estrutural entre estes corantes consiste na expansão do grupo metina (ponte) e inclusão de grupos compostos pelo anel aromático e grupos  $\text{CH}_3$ . Na figura 10, temos a representação química destes corantes e o espectro experimental medido em acetonitrila.

Esta classe de corante orgânico se caracteriza por empregar o grupo N,N-dialquilanilina como doador de elétrons, o grupo metina ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) como uma ponte e o ácido cianoacrílico como grupo aceitador de elétrons, conforme mostrado na figura 11. Tanto a introdução de unidades de N,N-dialquilanilina e a expansão do conjugado do sistema contribuem para um desvio em energias mais baixas nos espectros de corantes desta classe [1] [30] [40].

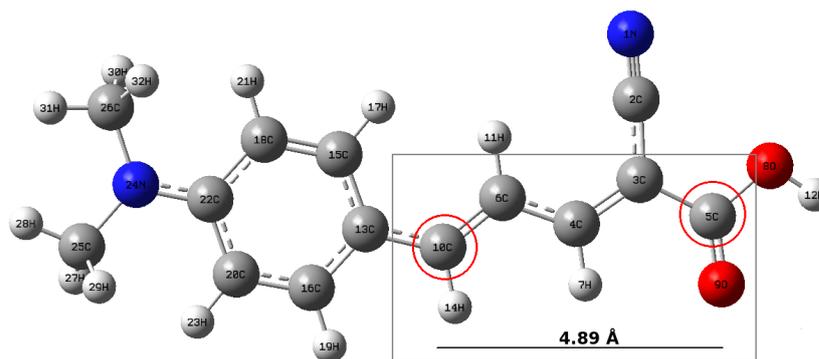
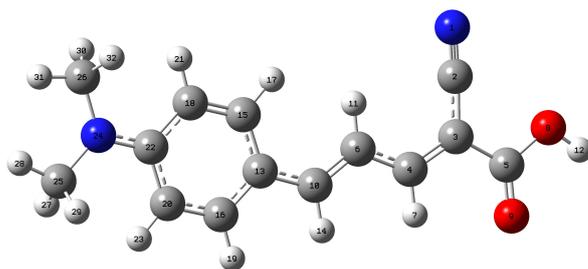


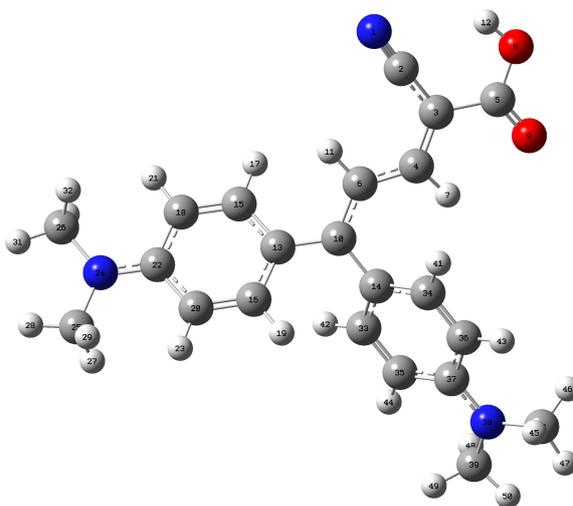
Figura 12 – Parâmetro de comprimento  $L$  entre o carbono C5 do grupo carboxílico e o carbono C10 - exemplo para o corante NKX-2553.

Inicialmente nós obtivemos as geometrias otimizadas e frequências vibracionais de cada estrutura da figura 10, usando como modelo teórico a teoria do funcional da densidade, mais especificamente o funcional e a base B3LYP/aug-cc-pVDZ [106] [107]. Com isso foi possível identificar as estruturas mais estáveis e considerá-las para os cálculos e parametrizações seguintes. As geometrias foram otimizadas considerando os corantes em estado fundamental neutro e oxidado, nas situações de vácuo e em PCM acetonitrila e, percebemos que não há mudança significativa das geometrias em tais situações. Na figura 13 estão indicadas as geometrias otimizadas para cada corante. O caso de corante desprotonado para a estrutura NKX-2553, será estudado com maiores detalhes no capítulo 7, onde iremos descrever o processo de ancoragem do corante à nanopartícula de  $\text{TiO}_2$ . Com relação a estrutura otimizada para o NKX-2553 desprotonado, ele apresenta geometria semelhante ao caso neutro (figura 13 (a)), com a única diferença que perdeu o hidrogênio (H12) do grupo ácido OH.

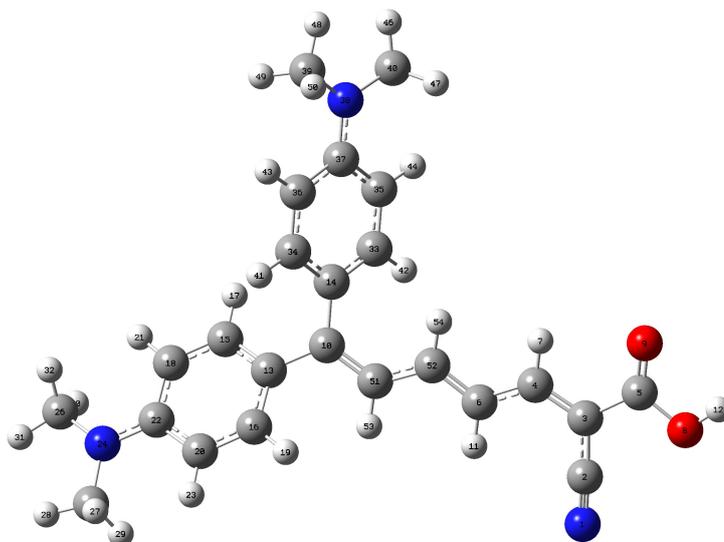
A geometria otimizada para o corante NKX-2553 apresenta uma planaridade, o que já não é visto nos demais corantes, dada a inclusão de grupos volumosos. O efeito desse conjugado planar, permite uma maior extensão da delocalização eletrônica, o que contribui para o processo de transferência de carga entre os grupos doador e aceitador ( $D - \pi - A$ ) do corante. Nos corantes NKX-2554 e NKX-2569, a planaridade está presente somente entre os grupos doador (ácido cianoacrílico) e o grupo metina (ponte). Nesse sentido, é importante definir um parâmetro de distância entre dois carbonos especiais. Esse parâmetro  $L$  (figura 12) define uma distância entre um carbono do grupo carboxílico e outro carbono que conecta a ponte (grupo metina) ao grupo doador. Quando o corante é adsorvido na superfície do  $\text{TiO}_2$ , esse parâmetro pode descrever o comprimento ou distância na qual ocorrerá a transferência de carga do corante para a nanopartícula do óxido semiconductor. Em nossas geometrias obtivemos o valor de  $L$  (distância entre C5 e C10, indicada na figura 12) como 4.89 Å para o corante NKX-2553, 4.99 Å para NKX-2554 e 7.39 Å para o corante NKX-2569, valores em conformidade com dados encontrados na literatura [42] e em dados experimentais [10] [26] [30].



(a) NKX-2553



(b) NKX-2554



(c) NKX-2569

Figura 13 – Geometrias otimizadas dos corantes NKX-2553, 2554 e 2569. Nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ.

## 4.2 Cargas atômicas

A partir das geometrias otimizadas, as cargas atômicas foram calculadas com o ajuste do potencial eletrostático com método CHELPG<sup>[77]</sup>, obtido com mecânica quântica (B3LYP/aug-cc-pVDZ) considerando o caso dos corantes isolados, em PCM acetonitrila e as situações de corante neutro e também oxidado, uma vez que temos essas condições presentes no funcionamento da célula solar. Inicialmente os cálculos foram realizados usando teoria de perturbação de segunda ordem (MP2), mas encontramos problemas de contaminação de spin para os casos de camada aberta (corantes oxidados). Para contornar este problema, tomamos como nível de cálculo o funcional B3LYP e o caso restrito ROB3LYP para camada aberta, ambos com base aug-cc-pVDZ. No apêndice A, constam as cargas atômicas calculadas e utilizadas nas simulações. Não escolhermos métodos restritos como o ROMP2 para este cálculo de cargas atômicas, pelo fato de métodos restritos para camada aberta (RO) serem combinados com MP2, MP3 e MP4 apenas para energias<sup>[108]</sup>, não sendo implementados para cálculos de cargas.

Comparando os resultados em vácuo e em solução, presentes na tabela 2, podemos estimar o efeito da polarização, como já feito em estudos anteriores<sup>[109]</sup>. O momento de dipolo calculado para o corante NKX-2553 foi de 9.8 D em vácuo e 13.8 D em PCM acetonitrila, o que mostra um grande efeito de polarização em torno de 71%. Já para os corantes NKX-2554 e NKX-2569, os valores obtidos são bem semelhantes, sendo 11.7 D em vácuo e 17.7 D em acetonitrila (efeito de polarização de 66%) para o NKX-2554 e, 13.4 D em vácuo e 22.3 D em acetonitrila (efeito de polarização de 60%) para o NKX-2569. A polarização para o caso do corante NKX-2553 desprotonado, indicou um efeito em torno de 72% se compararmos vácuo e acetonitrila. Levando em conta a oxidação, o efeito de polarização se torna ainda mais pronunciado.

Tabela 2 – Momentos de dipolo  $\mu(D)$  calculados para os corantes NKX-2553, 2554 e 2569 (neutro e oxidado\*) considerando situações de vácuo e em acetonitrila. Também indicamos os valores referentes ao corante NKX-2553 desprotonado e desprotonado oxidado. Nível de cálculo B3LYP e ROB3LYP/aug-cc-pVDZ.

Átomo	Vácuo	Acetonitrila
NKX-2553	9.8	13.8
NKX-2553*	12.9	18.9
NKX-2553 Desprotonado	27.6	38.5
NKX-2553 Desprotonado Oxidado	17.9	43.2
NKX-2554	11.7	17.7
NKX-2554*	11.7	17.5
NKX-2569	13.4	22.3
NKX-2569*	13.2	17.7

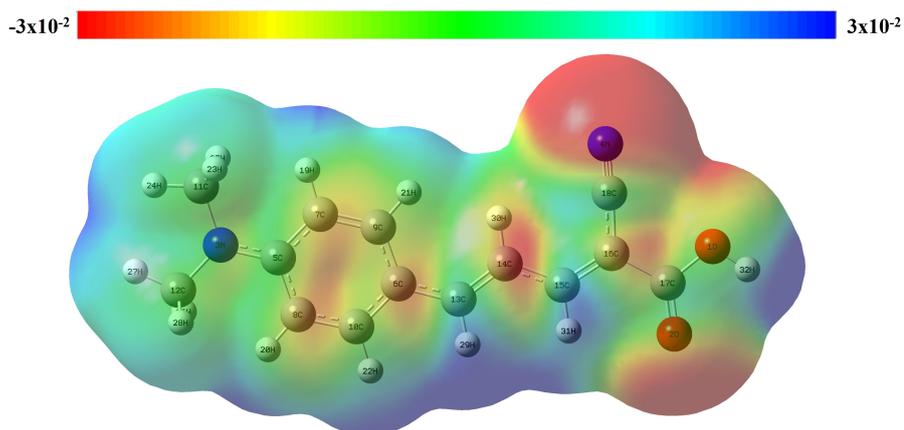


Figura 14 – Mapa da densidade eletrônica para NKX-2553, considerando a diferença da distribuição de carga entre o estado isolado e o estado em solvente acetonitrila. Nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ.

O momento de dipolo é uma propriedade física muito importante quando tratamos de DSSC [42], uma vez que o campo dipolar exercido na superfície da nanopartícula de  $\text{TiO}_2$ , pode induzir uma mudança na banda de condução [110] e conseqüentemente afetar as fotovoltagens. O momento de dipolo aponta da carga negativa para a carga positiva e para fora da superfície de  $\text{TiO}_2$ , quando os corantes estão adsorvidos na mesma. Como o momento de dipolo de uma molécula carregada depende do referencial, então para o caso oxidado o Gaussian calcula o momento de dipolo considerando o referencial no centro de cargas.

Também podemos utilizar as cargas atômicas para a reprodução do potencial eletrostático de cada corante e, com isso, inferir quantitativamente as variações de carga ocorridas em cada átomo durante os efeitos de solvatação ou oxidação, por exemplo. O estudo desta distribuição eletrônica pode ser feito através de mapas para o potencial eletrostático molecular (MEP). Na figura 14 mostramos um mapa de densidade eletrônica da diferença da densidade quântica entre o estado isolado e o estado calculado com acetonitrila PCM para o corante NKX-2553. O MEP corresponde a uma visão global da distribuição de carga na molécula e permite uma análise qualitativa. Neste mapa, podemos ver que a superfície de carga negativa (em cor vermelha) concentra-se principalmente no nitrogênio, oxigênio e benzeno. Podemos dizer que há uma transferência de carga da região azul (variação positiva de carga), na qual o hidrogênio e o grupo  $\text{CH}_3$  estão concentrados, para a região vermelha, onde o grupo  $\text{C} \equiv \text{N}$  e  $\text{COOH}$  estão localizados. Estas análises de densidades eletrônicas (MEP) podem ser geradas através dos arquivos cube, obtidos dos cálculos quânticos realizados no Gaussian [108].

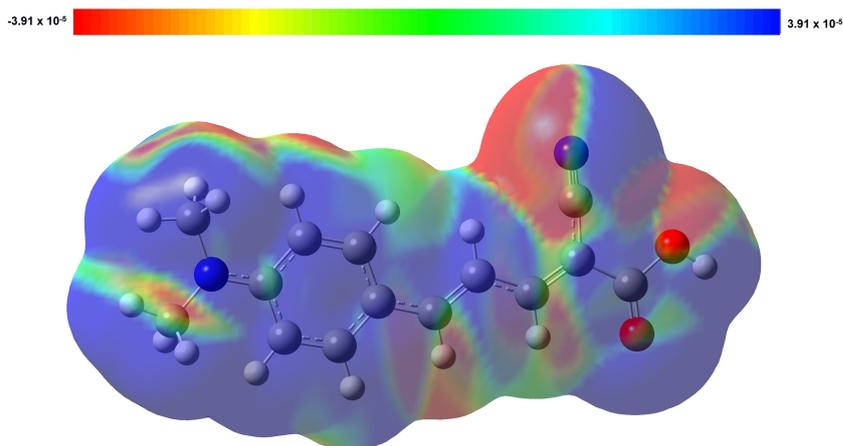


Figura 15 – Diferença da distribuição de carga entre o estado neutro e oxidado, calculado em PCM acetonitrila, para o corante NKX-2553. Cálculos realizados no nível B3LYP e ROB3LYP/aug-cc-pVDZ.

De forma similar, podemos analisar a diferença da densidade eletrônica entre os estados neutro e oxidado. Neste mapa, presente na figura 15, vemos que as variações positivas de carga está delocalizada em quase toda a molécula, mostrando que o elétron retirado não estava concentrado em nenhuma região específica da molécula.

Apenas como uma análise qualitativa, na figura 16 é indicado a densidade de carga para os estados de vácuo (isolado) e em modelo contínuo acetonitrila dos corantes. Em comparação, para o corante NKX-2554, percebe-se de forma mais significativa uma transferência de carga dos hidrogênios e grupos  $\text{CH}_3$  para os anéis quando passamos para o modelo contínuo. Também é possível notar esta transferência de forma quantitativa, analisando-se as cargas individuais calculadas para cada átomo deste corante, nas situações de vácuo e modelo contínuo.

Já para o corante NKX-2553, embora não tenhamos uma diferença significativa quando analisamos visualmente a densidade de cargas, existe uma polarização devido ao meio, o que pode ser explicado ao analisarmos os momentos de dipolo em vácuo (9.8 D) e acetonitrila (13.8 D) para este corante por exemplo. Vemos neste caso que os átomos que mais apresentam variações de carga são os oxigênios e o nitrogênio próximo ao grupo aceitador de elétrons. A carga  $q(e)$  calculada em vácuo é de -0.547 (O), -0.566 (O) e -0.494 (N) e em acetonitrila é de -0.598 (O), -0.609 (O) e -0.573 (N).

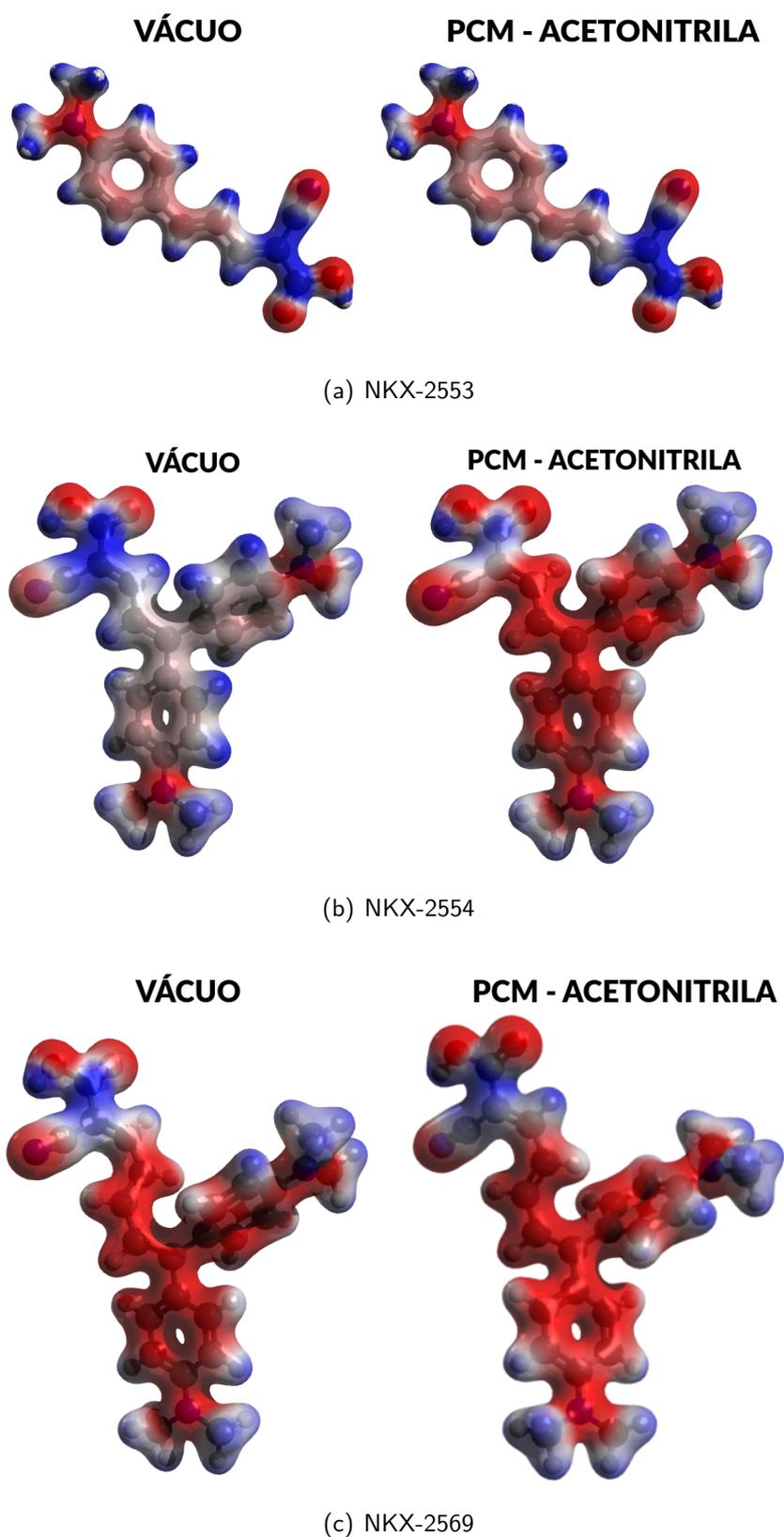


Figura 16 – Comparação qualitativa da densidade de cargas dos corantes NKX-2553, NKX-2554 e NKX-2569 nas situações de vácuo e modelo contínuo acetonitrila. Cargas calculadas com CHELPG, nível B3LYP/aug-cc-pVDZ.

## 4.3 Campo de força

Nesta seção, descrevemos o procedimento para construção do campo de força dos corantes que será usado nas simulações do CBMC. O primeiro passo para realizar as simulações é buscar uma validação dos parâmetros de campo de força disponíveis na literatura, mas que possam ser adequados para determinado sistema em específico. Em geral, para moléculas orgânicas, usamos o campo de força OPLS<sup>[93] [111] [112]</sup> que pode ser construído manualmente ou usando alguns procedimentos automáticos, como LigParGen<sup>[92] [113] [111]</sup> e MKTOP<sup>[114]</sup>. Neste sentido, para o primeiro corante orgânico e com estrutura mais simples, NKX-2553, decidimos construir o campo de força testando as abordagens: (i) a seleção manual, denominada OPLS, (ii) o procedimento automático MKTOP, denominado OPLS (MKTOP), (iii) o procedimento automático LigParGen, chamado OPLS (LigParGen), (iv) a seleção manual seguida de uma reparametrização das cargas atômicas para reproduzir o potencial eletrostático de QM e o potencial do ângulo torsional com o perfil energético de QM, chamado OPLS (Our). O caminho que adotamos foi o item (iv), utilizando o campo de força OPLS<sup>[93] [111] [112]</sup> com a parametrização proposta por LigParGen<sup>[92] [113] [111]</sup>, mas substituímos as cargas atômicas pelas nossas cargas CHELPG.

Também reparametrizamos os potenciais torsionais de cada diedro, ajustando as energias ao perfil de energia calculada quanticamente via DFT. No teste de parametrização para este corante, identificamos sete diedros que podem gerar diferentes conformações das moléculas. Esses ângulos de rotação são apresentados na figura 17 e foram utilizados no método CBMC<sup>[115] [88] [89]</sup> para permitir a flexibilidade intramolecular durante as simulações. Para cada um desses sete ângulos torsionais, calculamos as energias relativas em intervalos de 10° para gerar os perfis de energia rotacional de QM, mantendo todos os outros parâmetros geométricos nos valores de equilíbrio. Além disso, calculamos as energias relativas usando a equação clássica do campo de força, conforme descrito na seção 3.4, considerando os quatro diferentes procedimentos citados: OPLS, OPLS (MKTOP), OPLS (LigParGen) e OPLS (Our).

Na figura 18 apresentamos dois exemplos desses perfis torsionais, para os diedros D1 ou D2 (pois são equivalentes) e D6, gerados com diferentes procedimentos. Como pode ser visto, usando diferentes procedimentos para gerar os parâmetros do campo de força obtém-se curvas bastante diferentes, porém nossos parâmetros (curva rosa) reproduzem o perfil de energia QM (curva azul), uma vez que fizemos um ajuste de tais parâmetros para que sejam compatíveis com o perfil previsto pelos cálculos quânticos. Para o ângulo torsional D1, as propostas OPLS e OPLS (MKTOP) concordam pelo menos com o cálculo de QM nas posições de mínimo ( $\pm 60^\circ$  e  $\pm 180^\circ$ ) e máximo ( $0^\circ$  e  $\pm 120^\circ$ ). Mas a proposta OPLS (LigParGen) erra completamente. Para o ângulo torsional D6, todas as curvas favorecem a conformação de  $\pm 180^\circ$ , mas a segunda mais favorável é de  $0^\circ$  para QM e OPLS (Our) e  $\pm 40^\circ$  para o outro procedimento. Para todos os demais ângulos torsionais analisados, existem discrepâncias entre

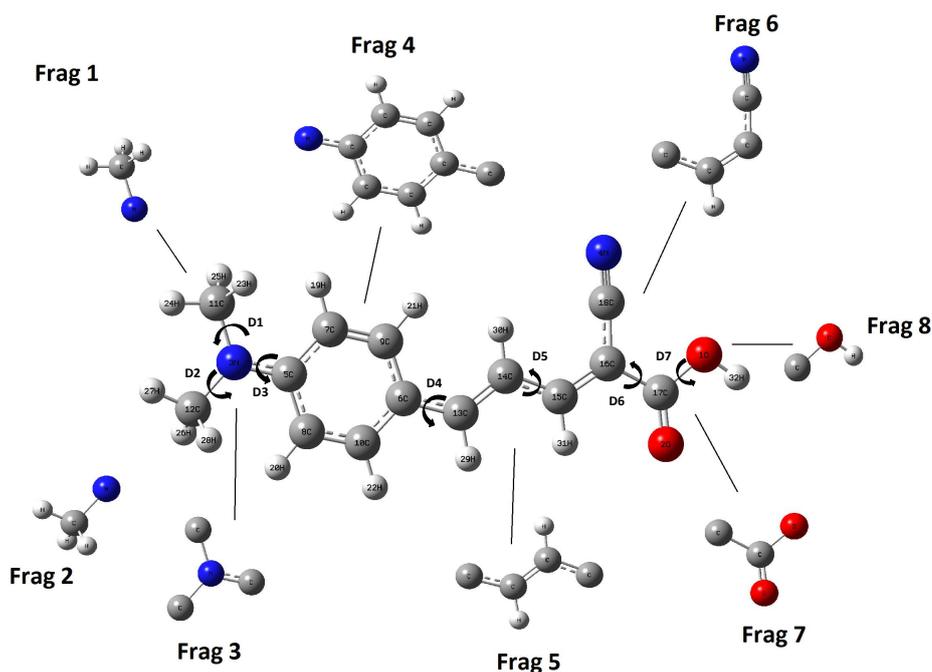


Figura 17 – Fragmentos considerados para a molécula NKX-2553, utilizados nas simulações CBMC.

os perfis QM e os procedimentos automáticos. No apêndice B estão indicados todos os perfis torsionais estudados e, podemos notar que as barreiras de potencial superiores a 12 kcal/mol para os demais diedros (D3, D4, D5 e D7), garantem que a geometria do corante permaneça de forma planar durante as simulações realizadas. Para evitar efeitos estéricos, os hidrogênios não polares não são considerados explicitamente. Uma vez definidos os parâmetros do campo de força do corante orgânico fotossensível inicial (NKX-2553) e testada a parametrização, usamos estes mesmos parâmetros para os grupos semelhantes dos outros dois corantes (NKX-2554 e NKX-2569). Os parâmetros do solvente acetonitrila também foram retirados do campo de força OPLS-AA [116].

Nas simulações do CBMC, são considerados os efeitos do solvente na estabilidade conformacional dos corantes. Os corantes orgânicos são divididos em fragmentos, formados por graus de liberdade rígidos, os quais não variam significativamente durante a simulação. Estes fragmentos serão conectados pelos graus de liberdade maleáveis, que seriam os diedros e termos não ligados de energia. Durante a simulação, parte da molécula é excluída e novamente inserida em uma nova conformação. Mais detalhes sobre o algoritmo CBMC usado são fornecidos em outras referências [88] [89] e, no apêndice C, indicamos um fluxograma orientativo referente à construção do campo de força e utilização na simulação CBMC.

Após essas análises, concluímos que o ajuste dos parâmetros torsionais é crucial para uma descrição correta das conformações moleculares desses corantes e, esses novos parâmetros serão utilizados nas etapas seguintes, de forma a garantir uma boa descrição das conformações

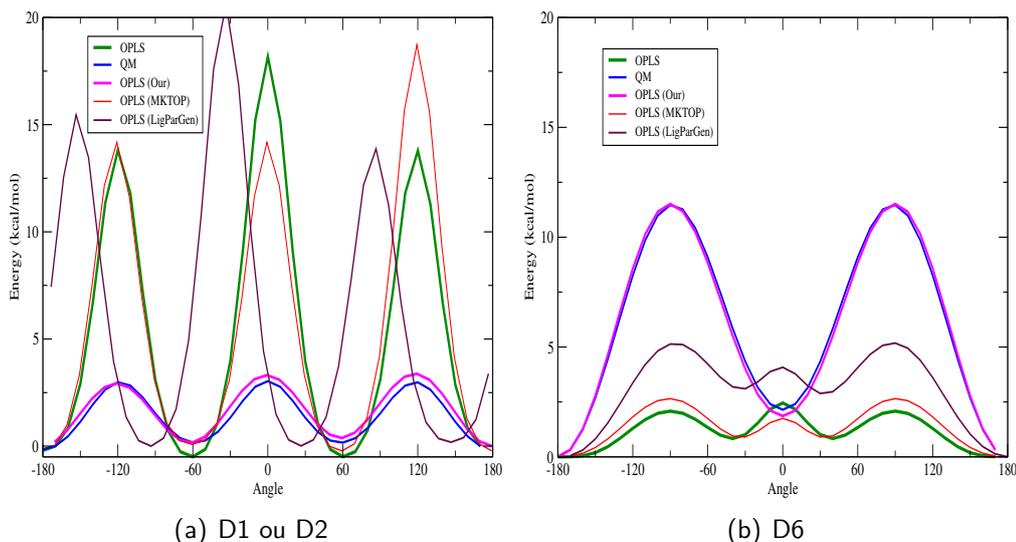


Figura 18 – Perfil torsional de energia para dos diedros D1 ou D2 e D6.

dos corantes amostradas em solução. Uma vez definido os parâmetros do campo de força do NKX-2553 e testada a parametrização, usamos os mesmos parâmetros para os grupos semelhantes dos outros dois corantes, NKX-2554 e NKX-2569.

O apêndice A contém os parâmetros do campo de força para o corante NKX-2553 e, no apêndice B, apresentamos os demais perfis torsionais para os outros diedros. Nas tabelas de parâmetros do campo de força, foram adotados os valores calculados com QM para as cargas e também a reparametrização dos potenciais  $V_1$ ,  $V_2$  e  $V_3$  dos diedros D1 a D7. Os valores de  $\epsilon$  e  $\sigma$  para os hidrogênios dos grupos  $\text{CH}_3$  foram retirados, pois com isso a concordância no perfil de rotação dos diedros D1 e D2, comparado à curva QM, torna-se maior. Os parâmetros  $r_{eq}$  e  $\theta_{eq}$  foram mantidos do cálculo de otimização de geometria, enquanto que as constantes  $K_r$  e  $K_\theta$  foram adotadas da proposta sugerida pelo LigParGen.



## Capítulo 5

---

# Corantes em Solução

---

*Neste capítulo serão discutidos os cálculos de excitações eletrônicas dos corantes em solução e feita uma comparação com os dados experimentais para validação do campo de força utilizado nas simulações clássicas. Em seguida, será feito um estudo da oxidação do corante NKX-2553 em vácuo e em solução. Por fim, estudaremos a complexação do corante com o eletrólito  $I^-$ .*

### 5.1 Simulações, MDDF e ligações de hidrogênio

Para entender a solvatação do corante em acetonitrila, realizamos simulações clássicas utilizando a metodologia *Configurational Bias Monte Carlo* (CBMC), descrita na seção 3.6 de métodos de simulação. Nossa motivação nesta etapa, foi entender o efeito de solvente de forma contínua e explícita no espectro de absorção dos corantes e fazer uma comparação com o espectro experimental existente <sup>[30]</sup>. Também buscamos validar o campo de força obtido na seção 4.3, uma vez que o utilizamos nas simulações dos corantes em acetonitrila e posteriormente dos corantes na nanopartícula.

Desta forma, foram realizadas nesta etapa 12 simulações clássicas considerando o corante em vácuo e meio solvente acetonitrila e também em forma neutra e oxidada. Tratamos aqui das simulações de 1 a 12, descritas na tabela 1 da seção de Métodos de Simulação e, em resumo, foram realizadas as seguintes simulações CBMC para os três corantes (NKX-2553, NKX-2554 e NKX-2569):

- 6 Simulações de vácuo: Corantes NKX-2553, NKX-2554 e NKX-2569 - neutros e oxidados;
- 6 Simulações em solvente: Idem ao caso anterior, mas agora considerando o meio solvente composto por 1000 acetonitrilas;

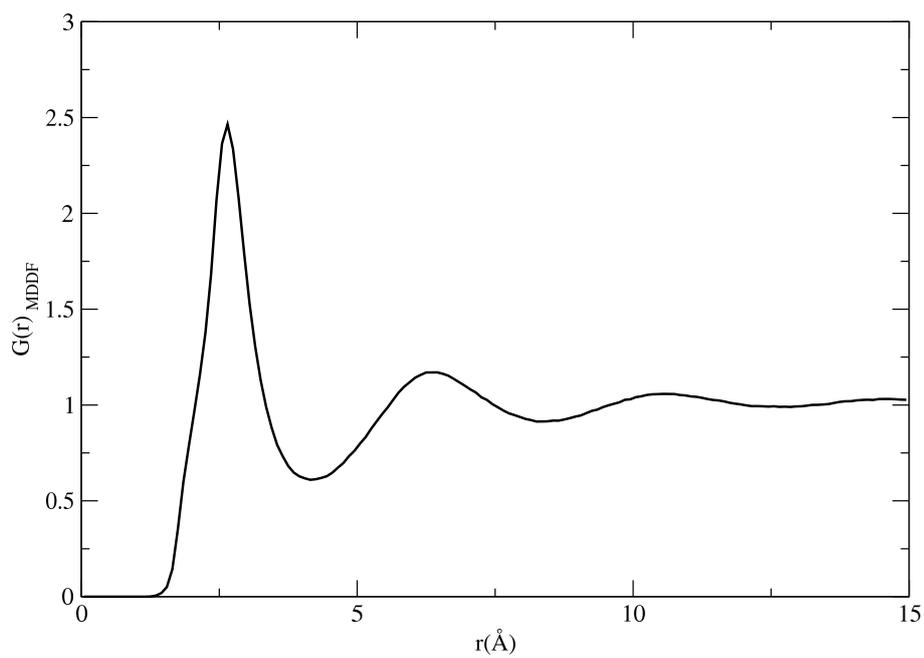
Para cada corante orgânico, realizamos simulações na fase gasosa e também simulações em solução de acetonitrila, considerando o caso para o corante neutro e o oxidado. As simulações de fase gasosa foram realizadas no ensemble NVT a uma temperatura de 298.15 K e uma

caixa cúbica de aproximadamente 74.0 Å de comprimento. As simulações em acetonitrila foram realizadas no ensemble NPT considerando 1 molécula de corante envolvida por 1000 moléculas de acetonitrila a uma pressão 1 atm e à mesma temperatura.

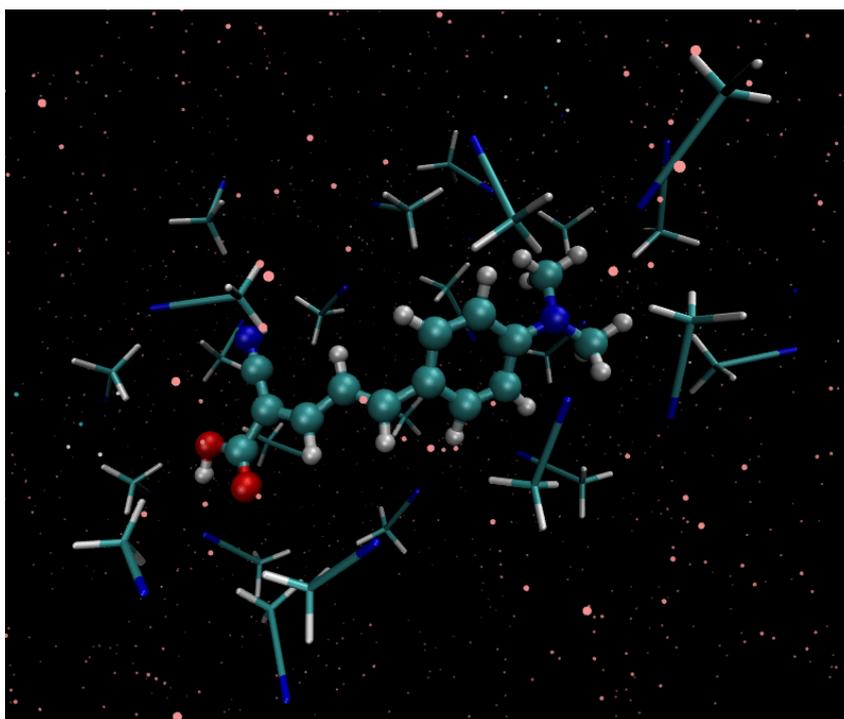
Para as simulações em solução, adotamos um raio de corte médio de 20.7 Å com a caixa cúbica com um comprimento médio de 45.0 Å. A amostragem ao redor do soluto foi aprimorada usando amostragem preferencial e toda vez que a molécula de corante foi selecionada, uma tentativa do CBMC foi tentada com uma probabilidade de 80%. Obtivemos uma densidade média de 0.75 g/cm<sup>3</sup>, em boa concordância com o valor experimental [30] [10]. As simulações usaram  $\kappa_\phi = 32$ , isto é, 32 ângulos de tentativa foram usados para cada tentativa de inserção, obtendo uma taxa de aceitação de cerca de 23% para as simulações em solvente e cerca de 25% para as simulações em fase gasosa. Após a termalização, na etapa de equilíbrio foram realizadas simulações considerando  $1 \times 10^5$  passos de MC na fase gasosa e  $3.2 \times 10^9$  passos de MC em acetonitrila. Procedimentos típicos de simulação, como o método de imagens, condições periódicas de contorno e correções de longo alcance foram empregados. As simulações do CBMC foram realizadas usando o DICE [88] [89]. Os parâmetros do campo de força do solvente acetonitrila [116] e dos corantes são citados no apêndice A.

No decorrer da simulação, é verificado que a geometria dos corantes tende a permanecer planar mesmo na presença do meio solvente de forma explícita (1000 acetonitrilas), apresentando poucas rotações dos diedros D3, D4, D5 e D6 por exemplo, como já discutido no capítulo 4 com relação as barreiras de potencial de cada diedro. Apenas os diedros D1 e D2 relacionados aos grupos CH<sub>3</sub> que apresentam maiores rotações durante a simulação.

A função de distribuição radial de mínima distância (MDDF) para a simulação do corante NKX-2553 em acetonitrila é apresentada na figura 19. Podemos identificar a primeira camada de solvatação que se inicia em torno de 1.55 Å e se estende até 4.55 Å, compreendendo um total de 30 moléculas na primeira camada de solvatação. Já para os corantes NKX-2554 e NKX-2569, obtivemos 39 e 42 moléculas na primeira camada de solvatação respectivamente. Para analisar as ligações de hidrogênio, tomamos a função de distribuição radial de pares entre o oxigênio do grupo eletronegativo aceitador (O-H do soluto) e o nitrogênio da acetonitrila. De um total de 10000 configurações, obtivemos que 92% das configurações indicam ligações de hidrogênio OHN, considerando um critério de distância máxima  $R_{HN}$  de 3.3 Å entre o hidrogênio do soluto e o nitrogênio da acetonitrila, um ângulo máximo  $\Theta_{HN}$  de 40° e uma energia de ligação  $E_{lig}$  mais forte do que - 0.01 kcal/mol.



(a) MDDF



(b) Primeira camada de solvatação

Figura 19 – Função de distribuição radial de mínima distância (MDDF) para a simulação do corante NKX-2553 em acetonitrila. Também é representado a primeira camada de solvatação, composta por 30 acetonitrilas.

## 5.2 Espectro de absorção

Para calcular o espectro de absorção, seja em vácuo ou solução, e comparar com os dados experimentais disponíveis, usaremos uma abordagem S-QM/MM<sup>[47]</sup> <sup>[48]</sup>. Neste método, são necessárias duas etapas para realizar o cálculo da propriedade eletrônica em solução: a primeira etapa são as simulações de MM que podem ser realizadas com o método Monte Carlo ou Dinâmica Molecular (MD). Após análises estatísticas, a segunda etapa consiste em cálculos de QM da propriedade eletrônica de interesse, no nosso caso o espectro de absorção UV-vis, em centenas de configurações selecionadas do sistema soluto-solvente que são estatisticamente descorrelacionadas. No trabalho desenvolvido por Zhang e colaboradores<sup>[42]</sup>, o método TD-B3LYP é sugerido como o melhor funcional para descrever a energia de excitação dos corantes NKX-2553, NKX-2554 e NKX-2569 em comparação com o espectro experimental. O trabalho de Agrawal e colaboradores<sup>[40]</sup> também faz uso do funcional B3LYP para cálculos de propriedades eletrônicas de corantes de dialquilanilina em modelo contínuo acetonitrila, obtendo bons resultados principalmente para os corantes menores (NKX-2553 e NKX-2554) e sugerindo o uso de funcionais com correções de longo alcance para o corante de maior geometria (NKX-2569), devido a uma maior separação entre os grupos doador e aceitador de elétrons para este corante. No caso do corante NKX-2553, o espectro experimental mostra uma banda de alta intensidade com comprimento de onda máximo em 454 nm (2.73 eV) e uma banda de baixa intensidade a 270 nm (4.59 eV) na mistura 50:50 de álcool tert-butílico e acetonitrila<sup>[10]</sup>. Portanto, seguindo estas sugestões teóricas, calculamos as energias de excitação com TD-B3LYP/aug-cc-pVDZ e buscamos também uma melhor descrição para o solvente.

Separando 100 configurações descorrelacionadas, calculou-se o espectro de absorção para os casos de corante isolado (vácuo), em PCM acetonitrila, para o caso de 500 moléculas do solvente acetonitrila como cargas pontuais e por fim considerando 7 moléculas de solvente explicitamente no cálculo QM. Para obtermos uma melhor visualização, fizemos uma convolução das energias de excitação através de lorentzianas com uma largura a meia altura de 0.08 eV.

Na figura 20 temos os resultados obtidos para a situação de vácuo. Aqui basicamente comparamos uma situação vinda apenas da geometria otimizada *OPT* e duas outras situações onde as configurações são geradas das simulações e fazemos a curva de convolução de 100 cálculos.

Uma primeira situação considera as configurações da simulação de vácuo (*FLEX*) e a outra da simulação em solvente acetonitrila (*FLEX SOLV*). São realizados os cálculos TD para obter o espectro destes 3 casos e podemos perceber que existe uma boa concordância com a curva experimental em linha sólida na cor preta. Nesta análise buscamos na verdade entender o efeito da geometria e da flexibilidade no espectro do corante. Comparando as curvas azul pontilhada (apenas *OPT*) com a curva azul sólida (*FLEX*), vemos que há um deslocamento para o azul (menores comprimentos de onda) para o cálculo que toma como base apenas a

geometria otimizada do corante NKX-2553. Ainda comparando apenas nas curvas azuis, para o corante NKX-2553 vemos que a flexibilidade gera um deslocamento para o vermelho (maiores comprimentos de ondas). As intensidades máximas ou máximos de absorção para as curvas azul pontilhado e azul contínua são obtidas em 418 e 449 nm respectivamente, o que gera um desvio para o vermelho de 31 nm da curva azul contínua para o corante NKX-2553. Já para o corante NKX-2554 esta diferença entre as curvas azuis é quase nula, o que mostra pouco efeito de geometria neste caso. Por fim, no corante NKX-2569 que apresenta a maior estrutura molecular, a diferença entre curvas azuis fica em 22 nm.

A curva em cor amarela considera além da flexibilidade do corante, o fato de sua geometria ter relaxado e interagido na presença do meio solvente (1000 acetonitrilas). Novamente o resultado mais expressivo ocorre para o corante de menor estrutura NKX-2553. A intensidade máxima da curva amarela encontra-se a 436 nm, quase que intermediária entre as curvas azuis. Nos demais corantes este efeito é menos expressivo. Portanto, podemos perceber que o efeito de geometria tem maior peso no corante de menor estrutura NKX-2553, em que o máximo da curva azul contínua FLEX (449 nm) mais se aproxima do máximo experimental, medido em 454 nm. Para efeitos quantitativos, sumarizamos na tabela 3 os valores de comprimento de onda das curvas nos quais ocorrem as intensidades mais significativas, como o máximo de absorção (s - “stronger”), a intensidade mais fraca (w - “weak”) e o ponto intermediário ou o “ombro” da curva (sh - “shoulder”). Estes são três pontos escolhidos de forma visual e considerando maiores intensidades (força de oscilador), de forma a buscar qualitativamente semelhanças nos máximos das curvas analisadas.

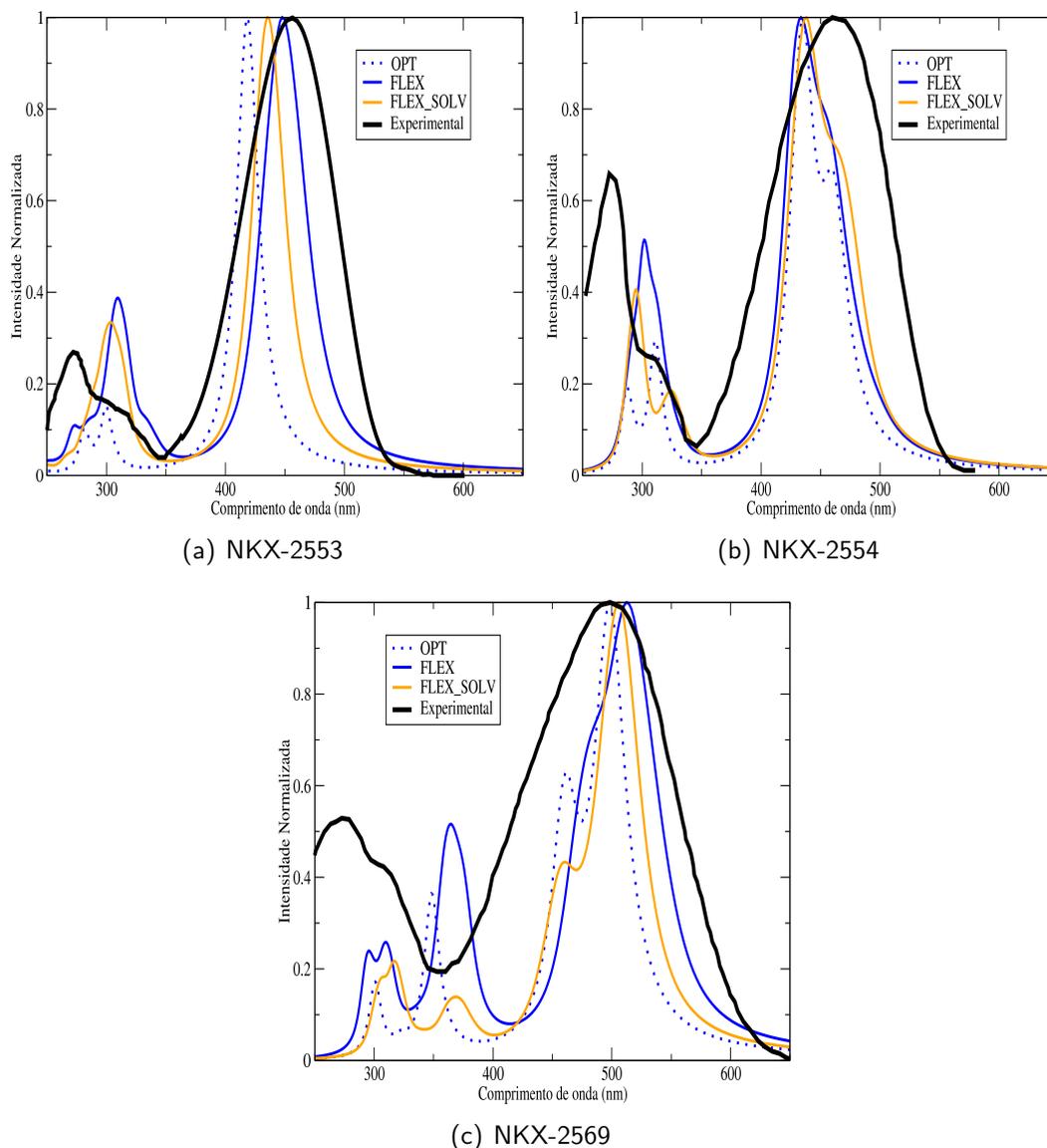


Figura 20 – Espectro de absorção dos corantes em vácuo. A curva em linha sólida na cor preta é a curva experimental dos corantes em acetonitrila <sup>[116]</sup>. OPT é o cálculo TD a partir da geometria otimizada. FLEX é o espectro obtido através de 100 configurações vindas da simulação do corante flexível em vácuo. FLEX SOLV é o espectro calculado para a situação de vácuo e novamente obtido por meio de 100 configurações, mas neste caso vindas da simulação do corante na presença do solvente. Espectros calculados usando B3LYP/aug-cc-pVDZ e convoluídos a partir da soma de funções lorentzianas de largura 0.08 eV.

Tabela 3 – Comprimentos de onda (nm) e força de oscilador ( $f$ ) entre parênteses. Cálculos realizados a nível B3LYP/aug-cc-pVDZ para 10 excitações em vácuo. A maior intensidade, a mais fraca e a intermediária, ocorrem para os comprimentos de onda referenciados como  $s$  (stronger),  $w$  (weak) e  $sh$  (shoulder) respectivamente.

<b>NKX-2553</b>				
Excitações	Experimental $\lambda(nm)$	OPT $\lambda(nm)(f)$	FLEX $\lambda(nm)(f)$	FLEX SOLV $\lambda(nm)(f)$
Estado excitado 1	454 (s)	418 (1.19)	449 (0.79)	436 (0.84)
Estado excitado 2		307 (0.00)	316 (0.18)	313 (0.09)
Estado excitado 3	292 (sh)	299 (0.16)	308 (0.15)	305 (0.21)
Estado excitado 4		299 (0.00)	298 (0.04)	294 (0.10)
Estado excitado 5		285 (0.01)	286 (0.03)	286 (0.04)
Estado excitado 6	270 (w)	281 (0.09)	281 (0.02)	279 (0.03)
Estado excitado 7		255 (0.00)	271 (0.05)	267 (0.02)
Estado excitado 8		253 (0.00)	255 (0.01)	253 (0.00)
Estado excitado 9		248 (0.00)	249 (0.01)	249 (0.00)
Estado excitado 10		238 (0.00)	246 (0.01)	245 (0.01)

<b>NKX-2554</b>				
Excitações	Experimental $\lambda(nm)$	OPT $\lambda(nm)(f)$	FLEX $\lambda(nm)(f)$	FLEX SOLV $\lambda(nm)(f)$
Estado excitado 1		461 (0.35)	464 (0.36)	468 (0.38)
Estado excitado 2	465 (s)	434 (0.66)	431 (0.54)	435 (0.61)
Estado excitado 3		312 (0.07)	325 (0.02)	326 (0.11)
Estado excitado 4		312 (0.01)	314 (0.10)	317 (0.01)
Estado excitado 5		311 (0.00)	310 (0.07)	313 (0.00)
Estado excitado 6	295 (sh)	310 (0.11)	302 (0.14)	305 (0.03)
Estado excitado 7		295 (0.00)	297 (0.04)	299 (0.05)
Estado excitado 8		290 (0.02)	293 (0.05)	294 (0.13)
Estado excitado 9	272 (w)	286 (0.09)	290 (0.04)	290 (0.05)
Estado excitado 10		284 (0.01)	286 (0.02)	286 (0.02)

<b>NKX-2569</b>				
Excitações	Experimental $\lambda(nm)$	OPT $\lambda(nm)(f)$	FLEX $\lambda(nm)(f)$	FLEX SOLV $\lambda(nm)(f)$
Estado excitado 1	501 (s)	498 (0.86)	520 (0.65)	506 (0.97)
Estado excitado 2		460 (0.46)	479 (0.39)	458 (0.35)
Estado excitado 3		348 (0.32)	366 (0.45)	368 (0.15)
Estado excitado 4		323 (0.01)	339 (0.01)	341 (0.01)
Estado excitado 5		316 (0.00)	331 (0.01)	330 (0.00)
Estado excitado 6		305 (0.00)	319 (0.02)	321 (0.09)
Estado excitado 7		303 (0.01)	311 (0.06)	315 (0.04)
Estado excitado 8		301 (0.05)	306 (0.06)	310 (0.06)
Estado excitado 9	298 (sh)	299 (0.07)	296 (0.08)	303 (0.07)
Estado excitado 10		294 (0.00)	292 (0.05)	301 (0.02)

Uma vez entendido o efeito de geometria, também é importante identificar quais os efeitos do campo eletrostático do solvente em modo contínuo e explícito. Quando tratamos o solvente de modo contínuo, o desvio para o vermelho na curva dos espectros se torna mais pronunciado. Basicamente o comportamento visto antes para o espectro em vácuo do corante NKX-2553, se mostra de forma similar para o caso em PCM. Na figura 21 (a) temos novamente um desvio para o vermelho de aproximadamente 39 nm para o corante NKX-2553, se compararmos as curvas vermelha contínua (FLEX), com máximo em 505 nm, e vermelha pontilhada (OPT) com máximo em 466 nm. Na situação de vácuo comentada anteriormente, esta diferença entre curvas FLEX e OPT era inferior (diferença entre as curvas azul pontilhado e azul continua no caso NKX-2553 é de 31 nm). Porém nesta situação temos dois fatores em concorrência, geometria/flexibilidade e campo eletrostático do solvente. A curva em verde (FLEX SOLV) se manteve intermediária entre as demais curvas. No corante NKX-2554 a diferença entre as curvas é quase nula, já para o corante NKX-2569 parece que o efeito de solvente está superestimado e apresenta um desvio para o vermelho de 90 nm comparando a curva FLEX com a curva medida experimentalmente. Esta mesma diferença entre curvas resulta em um desvio para maiores comprimentos de onda de aproximadamente 51 nm (Curva FLEX - Curva Experimental) para o corante NKX-2553. Conclui-se então que o campo eletrostático do solvente em modelo contínuo alidado com as mudanças de geometria da flexibilidade e também a relaxação dos corantes na simulação com solvente acetonitrila de forma explícita, favorecem um desvio para o vermelho na banda de absorção dos espectros, considerando o nível de cálculo TD-DFT em PCM acetonitrila. É importante também citar que a inclusão dos grupos (N,N-dialquilanilina) contribuem para um deslocamento para o espectro de absorção, o que é verificado.

Numa análise seguinte, consideramos 500 moléculas do solvente acetonitrila como cargas pontuais e levamos ao cálculo do espectro de absorção. Para os 3 corantes, realizamos 100 cálculos nesta abordagem e traçamos a curva de convolução. Encontramos uma boa concordância com a curva experimental, o que corrobora nossa boa parametrização do campo de força dos corantes e também justifica a importância de se utilizar um modelo mais realístico para descrição do solvente.

Como uma última análise, também consideramos 7 moléculas de acetonitrila explicitamente nos cálculos e o restante (493 acetonitrilas) como cargas pontuais. Porém, tais cálculos com moléculas explícitas se tornam muito custosos e, com isto, realizamos 60 cálculos para o corante NKX-2553 e 20 cálculos cada um dos demais corantes (NKX-2554 e NKX-2569). Para termos uma ideia de tempo de simulação, apenas um cálculo com 7 moléculas explícitas e 493 cargas pontuais, levou em torno de 65 horas de tempo de processamento. Já cada cálculo com 500 cargas pontuais, leva em torno de 6 horas de tempo de processamento. O modelo com 500 cargas pontuais se mostra satisfatório neste caso para a descrição do espectro de absorção, sendo portanto uma justificativa para termos reduzido a quantidade de cálculos com moléculas explícitas, uma vez que o modelo com cargas pontuais consegue descrever muito

bem a banda de absorção. Na figura 22 estão indicados os espectros de absorção para 500 cargas pontuais e 7 moléculas explícitas. Apenas uma observação para o corante NKX-2569, mesmo na situação de cargas pontuais ou explícitas com menor número de configurações, vemos que nas curvas calculadas ocorre um desvio para o vermelho. Uma possível justificativa desta ocorrência poderia ser algum parâmetro do campo de força, tal como algum diedro por exemplo, que utilizamos para o corante menor NKX-2553 e que necessitaria de um ajuste para o corante maior NKX-2569, visto que percebemos que o espectro se torna sensível ao campo de força e parâmetros gerais utilizados. Mas de forma geral, o espectro se estende na faixa de absorção compatível com a experimental e apresenta intensidades máximas também em conformidade, o que justifica a aplicação de nossa metodologia. Nesta abordagem, para o corante NKX-2553 obtivemos um máximo de absorção na faixa de 462 nm, que é um valor muito coerente com o experimental (454 nm). Vemos então que o efeito de solvente melhorou o valor calculado da primeira excitação, passando de 489 nm para o caso PCM (FLEX SOLV) para 462 nm com cargas pontuais. Para o corante NKX-2554, o máximo ocorre na segunda excitação e em 470 nm. Na tabela 4, resumimos os valores para 10 excitações.

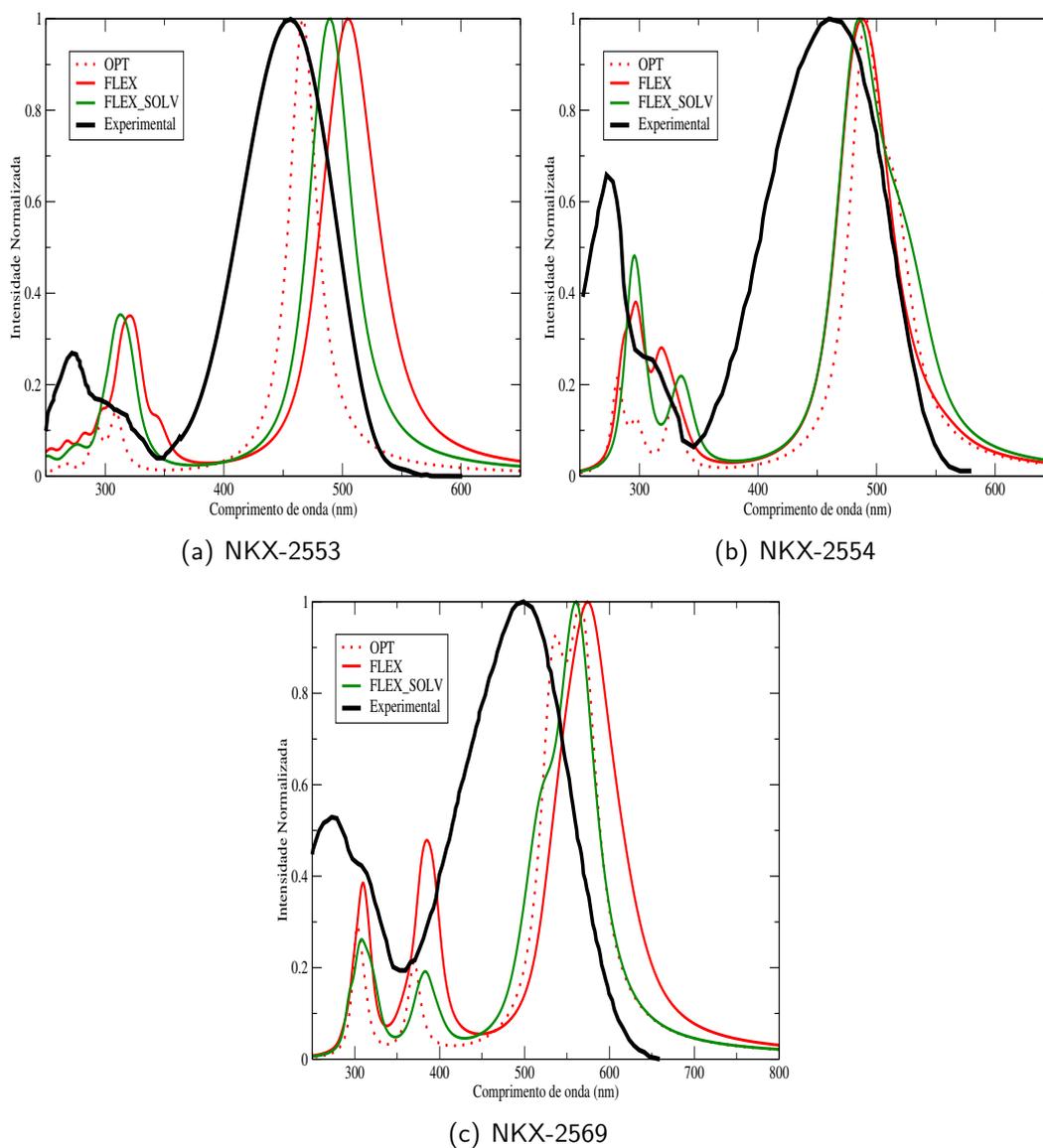


Figura 21 – Espectro de absorção dos corantes em modelo contínuo PCM. A curva em linha sólida na cor preta é a curva experimental medida em acetonitrila <sup>[116]</sup>. Os conceitos OPT, FLEX e FLEX SOLV se mantêm os mesmos já citados, com a única diferença que agora o cálculo é feito com modelo contínuo PCM em acetonitrila. Espectros calculados usando B3LYP/aug-cc-pVDZ e convoluídos a partir da soma de funções lorentzianas de largura 0.08 eV.

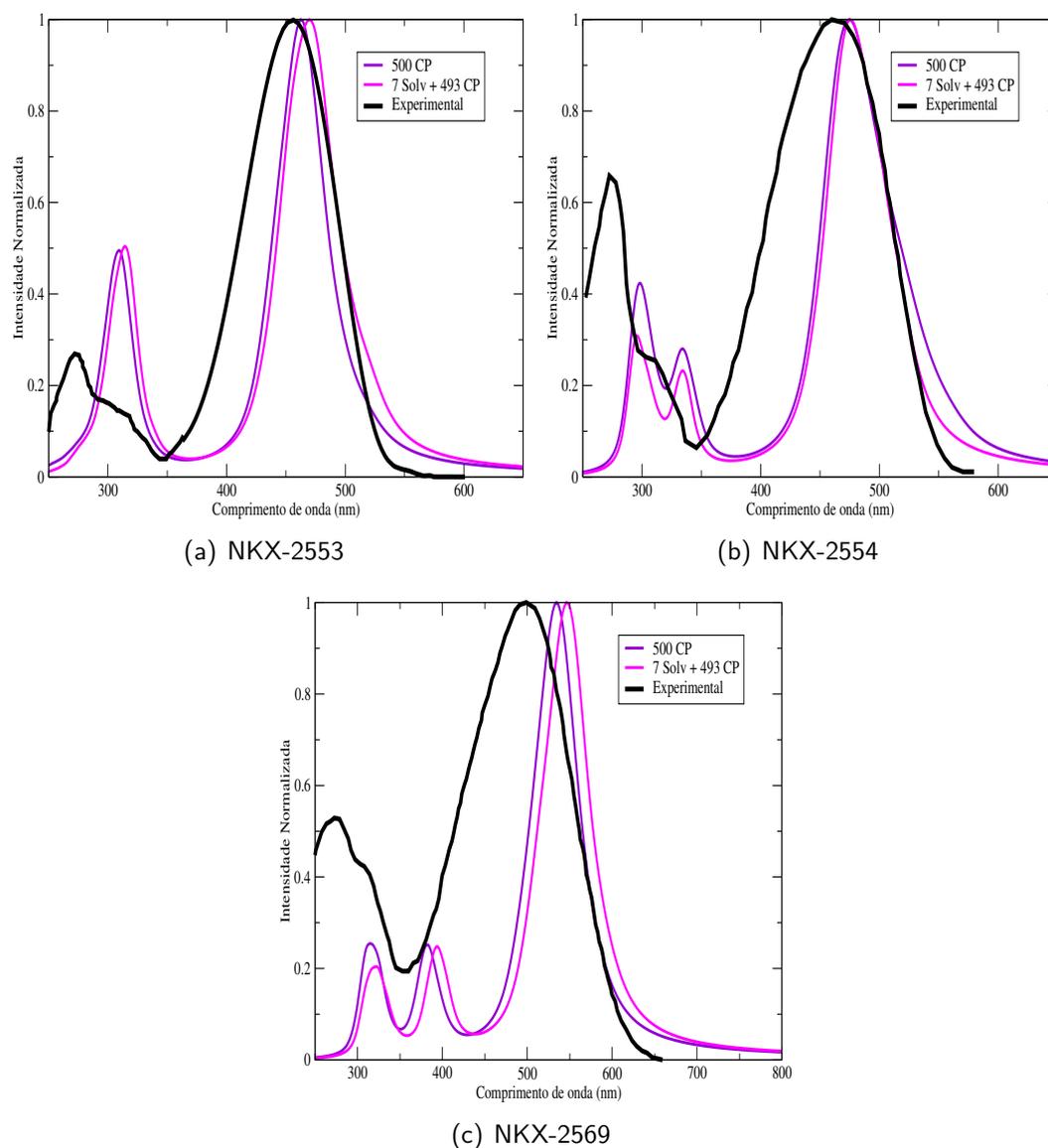


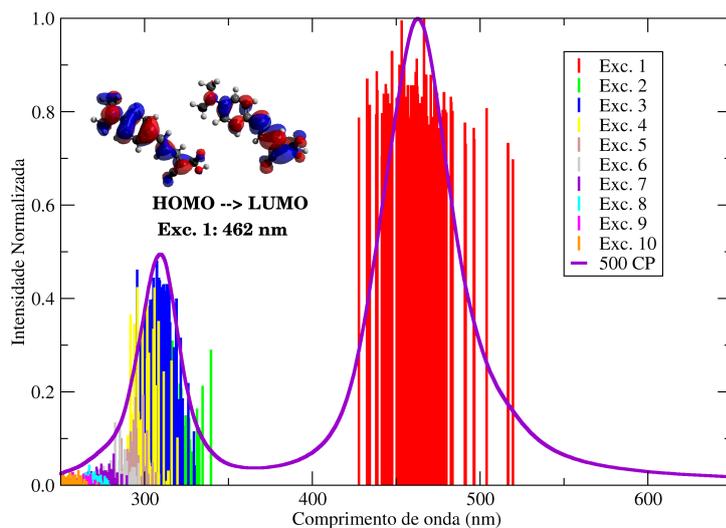
Figura 22 – Espectro de absorção dos corantes considerando o solvente como 500 cargas pontuais e também explicitamente com 7 moléculas de solvente acetonitrila <sup>[116]</sup>. No caso de cargas pontuais, realizamos 100 cálculos para cada corante. Já para moléculas explícitas, foram feitos 60 cálculos para o corante NKX-2553 e 20 cálculos para cada um dos demais corantes. Espectros calculados usando B3LYP/aug-cc-pVDZ e convoluídos a partir da soma de funções lorentzianas de largura 0.08 eV.

Tabela 4 – Comprimentos de onda (nm) e força de oscilador (f) entre parênteses. Cálculos realizados a nível B3LYP/aug-cc-pVDZ para 10 excitações, considerando o corante em solvente acetonitrila PCM, 500 cargas pontuais e 7 moléculas explícitas.

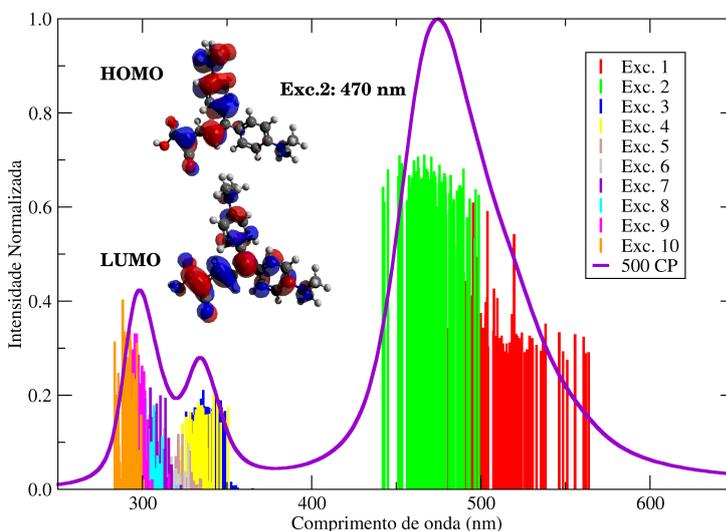
<b>NKX-2553</b>						
Excitações	Experimental $\lambda(\text{nm})$	PCM OPT $\lambda(\text{nm})(f)$	PCM FLEX $\lambda(\text{nm})(f)$	PCM FLEX SOLV $\lambda(\text{nm})(f)$	500cp $\lambda(\text{nm})(f)$	7exp + 493cp $\lambda(\text{nm})(f)$
Estado excitado 1	454 (s)	466 (1.32)	505 (0.89)	489 (0.95)	462 (0.82)	470 (0.83)
Estado excitado 2		314 (0.01)	324 (0.29)	320 (0.14)	320 (0.08)	322 (0.10)
Estado excitado 3	292 (sh)	309 (0.16)	315 (0.09)	312 (0.28)	309 (0.29)	313 (0.23)
Estado excitado 4		292 (0.12)	297 (0.05)	299 (0.06)	299 (0.08)	304 (0.07)
Estado excitado 5		278 (0.00)	285 (0.03)	281 (0.02)	290 (0.04)	297 (0.04)
Estado excitado 6	270 (w)	268 (0.02)	277 (0.02)	275 (0.02)	282 (0.02)	291 (0.02)
Estado excitado 7		260 (0.01)	268 (0.02)	268 (0.01)	274 (0.02)	283 (0.01)
Estado excitado 8		253 (0.00)	260 (0.02)	260 (0.01)	266 (0.01)	278 (0.01)
Estado excitado 9		246 (0.00)	253 (0.02)	252 (0.02)	259 (0.01)	272 (0.01)
Estado excitado 10		241 (0.05)	248 (0.02)	248 (0.02)	253 (0.01)	268 (0.01)
<b>NKX-2554</b>						
Estado excitado 1		515 (0.41)	508 (0.39)	520 (0.38)	510 (0.33)	497 (0.41)
Estado excitado 2	465 (s)	489 (0.92)	482 (0.66)	482 (0.77)	470 (0.62)	470 (0.58)
Estado excitado 3		329 (0.07)	328 (0.08)	335 (0.17)	338 (0.09)	337 (0.06)
Estado excitado 4		327 (0.08)	324 (0.04)	328 (0.00)	331 (0.07)	331 (0.06)
Estado excitado 5		316 (0.00)	318 (0.12)	322 (0.00)	321 (0.01)	322 (0.01)
Estado excitado 6		302 (0.02)	308 (0.04)	305 (0.03)	312 (0.03)	312 (0.02)
Estado excitado 7		297 (0.08)	301 (0.07)	300 (0.13)	306 (0.06)	307 (0.05)
Estado excitado 8		286 (0.04)	297 (0.12)	296 (0.10)	301 (0.07)	302 (0.06)
Estado excitado 9	295 (sh)	283 (0.00)	290 (0.07)	293 (0.16)	296 (0.10)	297 (0.05)
Estado excitado 10		281 (0.18)	286 (0.15)	286 (0.04)	291 (0.08)	293 (0.09)
<b>NKX-2569</b>						
Estado excitado 1		568 (0.91)	591 (0.67)	563 (0.96)	544 (0.71)	555 (0.68)
Estado excitado 2	501 (s)	534 (0.79)	550 (0.50)	519 (0.52)	517 (0.52)	531 (0.58)
Estado excitado 3		369 (0.22)	385 (0.47)	383 (0.24)	382 (0.27)	393 (0.27)
Estado excitado 4		338 (0.00)	361 (0.04)	351 (0.00)	357 (0.00)	354 (0.00)
Estado excitado 5		325 (0.00)	351 (0.01)	338 (0.00)	342 (0.00)	342 (0.01)
Estado excitado 6		313 (0.04)	316 (0.09)	324 (0.06)	328 (0.07)	331 (0.07)
Estado excitado 7		307 (0.11)	310 (0.11)	319 (0.06)	322 (0.07)	325 (0.04)
Estado excitado 8		302 (0.23)	307 (0.12)	309 (0.20)	314 (0.13)	318 (0.06)
Estado excitado 9	298 (sh)	296 (0.01)	300 (0.04)	303 (0.07)	307 (0.07)	313 (0.08)
Estado excitado 10		289 (0.00)	295 (0.04)	294 (0.08)	302 (0.04)	307 (0.05)

Outro ponto que podemos levar em consideração, é com relação ao entendimento de cada excitação no espectro de absorção dos corantes e sua contribuição para as bandas de maior intensidade. Neste sentido, podemos representar a convolução das 100 configurações por meio de barras verticais, onde cada barra corresponde a uma configuração e representa determinado estado excitado. Na figura 23 temos esta representação para os corantes, no cálculo do espectro considerando 500 cargas pontuais de acetonitrila (500 CP). Vemos que para o corante NKX-2553, a banda de maior intensidade, em torno de 420 a 500 nm (máximo calculado em 462 nm, conforme tabela 4) é na verdade composta por diversas excitações relativas ao primeiro estado excitado (indicado por barras na cor vermelha). O alargamento desta banda se dá em função dessa composição de excitações, o que não é visto por exemplo no cálculo mais simples apenas com a geometria otimizada (OPT) do corante NKX-2553 em modelo contínuo PCM acetonitrila e representado na figura 24. Nas figuras 23 e 24, também indicamos as contribuições de orbital para cada situação.

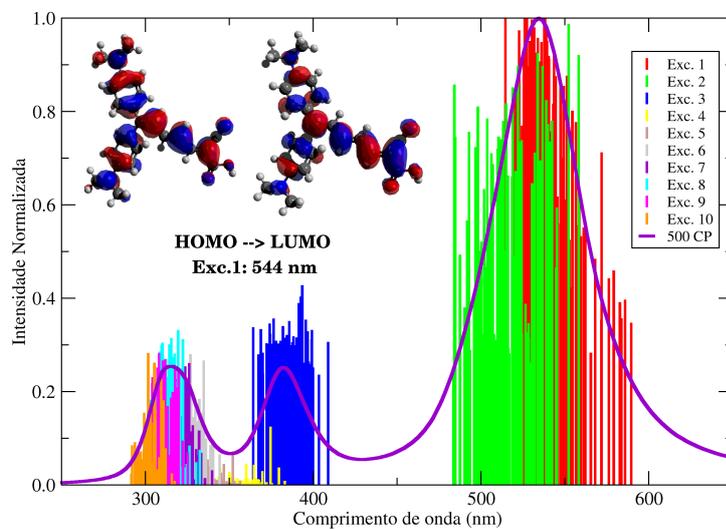
Ainda na figura 23, para os demais corantes NKX-2554 e NKX-2569, a banda de maior intensidade é composta pelo primeiro e segundo estado excitado. Com maior destaque para o corante NKX-2569, vemos que a primeira banda mais intensa envolve duas excitações. Pode-se concluir que dependendo do tipo de corante utilizado, no que diz respeito à geometria/estrutura, o efeito de solvente pode contribuir para um maior alargamento da banda e, como vemos para este caso do corante de maior estrutura, o efeito de solvente também contribui para um deslocamento para maiores comprimentos de onda.



(a) NKX-2553

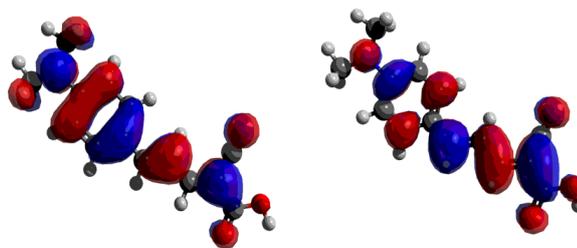
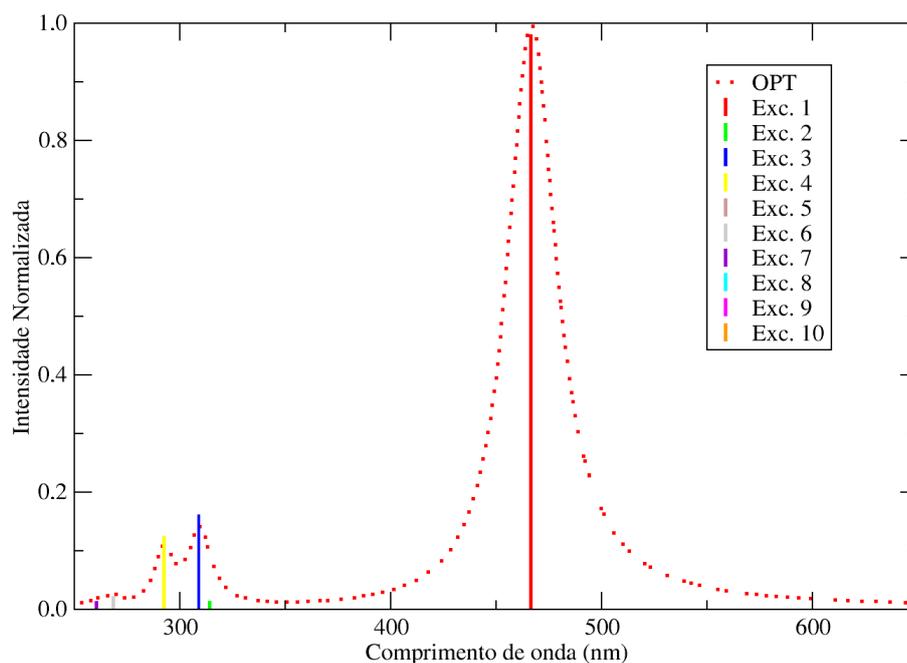


(b) NKX-2554



(c) NKX-2569

Figura 23 – Espectro de absorção dos corantes, considerando a convolução de 100 configurações onde representamos as excitações por barras verticais.



**H -> L**

**Exc.1: 466 nm**

Figura 24 – Espectro de absorção do corante NKX-2553 em modelo contínuo acetone nitrila, considerando o cálculo de forma mais simples através da geometria otimizada e indicando as excitações em barras verticais. Também indicamos a contribuição orbital.

Dada as definições de HOMO (Orbital Molecular ocupado mais alto) e LUMO (Orbital Molecular não ocupado mais baixo), vemos que grande parte das contribuições de maior intensidade do orbital presente na excitação dos 3 corantes é do tipo HOMO - LUMO. Também vemos que estão presentes excitações como HOMO-1 - LUMO, mas são menos relevantes. Na figura 26 mostramos os orbitais moleculares HOMO-LUMO dos corantes. Isto é um ponto interessante, dada a característica ( $D - \pi - A$ ) dos corantes fotossensíveis, uma vez que a separação de energia HOMO-LUMO poderá influenciar no processo de transferência de carga. O processo de transferência de carga se dá do HOMO para LUMO, sendo favorecida pela delocalização dos orbitais. Vemos que tanto o nível HOMO quanto LUMO são orbitais do tipo  $\pi$ .

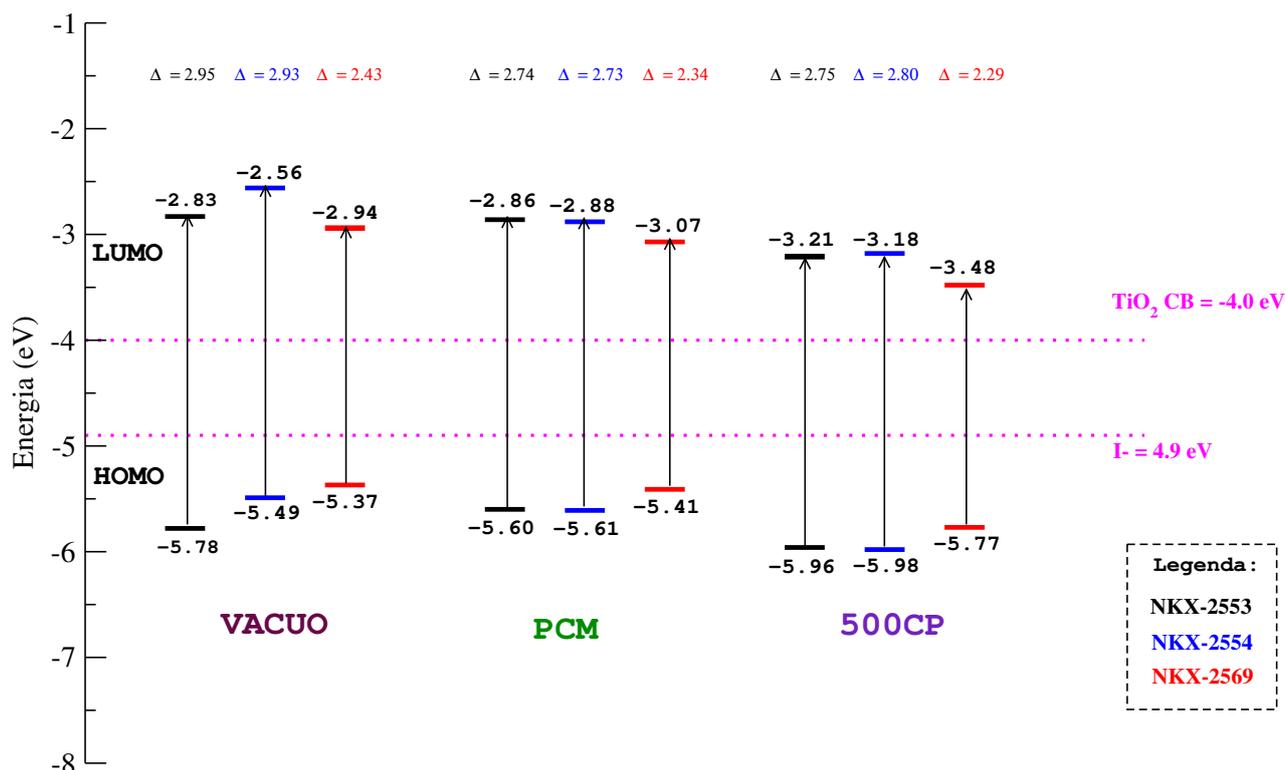
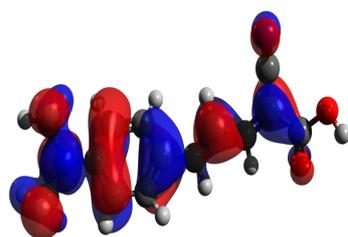
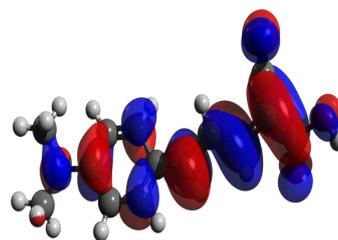


Figura 25 – Diagrama de nível de energia considerando uma situação para o cálculo de vácuo, outra para o meio solvente acetonitrila e por fim considerando 500 cargas pontuais. Na parte superior indicamos o valor do gap HOMO-LUMO (eV). Cálculos usando o funcional B3LYP e a base aug-cc-pVDZ.

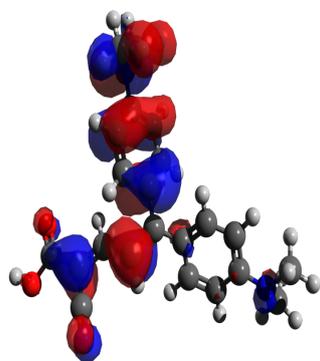
Através dos níveis energéticos, representados no diagrama da figura 25 e resumidos na tabela 5, verifica-se na situação de vácuo que o nível HOMO aumenta a medida que os corantes adquirem mais grupos doadores, ou seja,  $\text{HOMO}_{\text{NKX-2553}} < \text{HOMO}_{\text{NKX-2554}} < \text{HOMO}_{\text{NKX-2569}}$ . Mas quando consideramos o meio solvente, este efeito já não se torna tão pronunciado. Se consideramos uma configuração do corante vinda da simulação em 1000 acetonitrilas e realizamos o cálculo TD-DFT do espectro de absorção em modelo contínuo PCM acetonitrila, vemos que a energia do HOMO do corante NKX-2553 se torna muito próximo da energia do HOMO do corante NKX-2554. Uma possível razão disto é o efeito de geometria devido a relaxação da estrutura do corante em meio solvente e a própria influência do campo eletrostático.



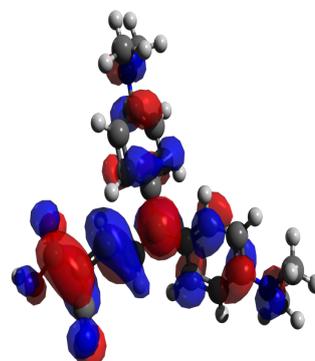
(a) NKX-2553 - HOMO



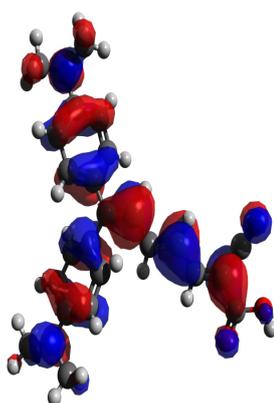
(b) NKX-2553 - LUMO



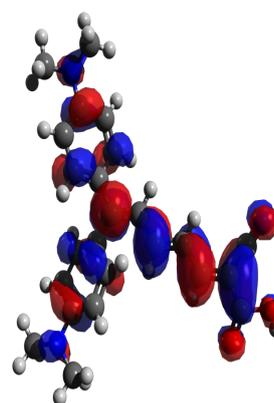
(c) NKX-2554 - HOMO



(d) NKX-2554 - LUMO



(e) NKX-2569 - HOMO



(f) NKX-2569 - LUMO

Figura 26 – Representação dos orbitais HOMO  $\rightarrow$  LUMO dos corantes. Nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Tabela 5 – Valores calculados das energias dos orbitais HOMO e LUMO e suas diferenças, considerando os corantes em vácuo e meio solvente PCM. Sendo  $\Delta E_{HL}$  a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO em unidades de energia (eV) e comprimento de onda (nm). Nível B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Sistema	Energia (eV)		$\Delta E_{HL}$ (eV)	$\Delta E_{HL}$ (nm)
	HOMO	LUMO		
NKX-2553 (vácuo)	-5.78	-2.83	2.95	420
NKX-2554 (vácuo)	-5.49	-2.56	2.93	423
NKX-2569 (vácuo)	-5.37	-2.94	2.43	510
NKX-2553 (PCM)	-5.60	-2.86	2.74	452
NKX-2554 (PCM)	-5.61	-2.88	2.73	454
NKX-2569 (PCM)	-5.41	-3.07	2.34	530
NKX-2553+ (vácuo)	-10.14	-6.45	3.69	336
NKX-2554+ (vácuo)	-9.08	-6.04	3.04	408
NKX-2569+ (vácuo)	-8.75	-6.07	2.68	462
NKX-2553+ (PCM)	-7.13	-3.48	3.65	340
NKX-2554+ (PCM)	-6.28	-3.48	2.80	443
NKX-2569+ (PCM)	-6.37	-3.56	2.81	441

Finalizamos esta seção com algumas análises para o corante NKX-2553 em seus estados oxidado e desprotonado, uma vez que levaremos este corante em específico para simulação com a nanopartícula de  $TiO_2$  e tais estados se tornam importantes no processo de restauração do corante por meio do Iodeto e também do processo de ancoragem à nanopartícula. Com relação ao espectro de absorção, mostramos na figura 27 uma comparação entre as seguintes curvas para o corante NKX-2553: (i) curva experimental; (ii) espectro calculado considerando 500 cargas pontuais do solvente acetonitrila; (iii) cálculo com 7 moléculas de solvente explicitamente e 493 cargas pontuais; (iv) mesmo caso do item (ii) mas considerando o corante oxidado; (v) idem ao (iii) mas para corante oxidado. O que percebemos é que embora o corante esteja oxidado, o espectro de absorção abrange a região ideal entre 400 a 600 nm, o que pode sugerir uma segunda absorção de fóton na região do visível. Mas a intensidade se torna inferior, como visto na figura 27 (b). O corante desprotonado também apresenta espectro na banda de absorção ideal, como vemos na figura 27 (c) e (d). Na figura 27 (c) separamos uma configuração da geometria otimizada do corante neutro e uma outra do corante desprotonado, e calculamos o espectro considerando o modelo contínuo para descrição do solvente acetonitrila. Apenas para mais uma análise qualitativa do deslocamento entre as curvas, na figura 27 (d), além da comparação dos espectros de corante neutro e desprotonado, trazemos também as demais curvas vindas das simulações do corante neutro e já citadas anteriormente (FLEX e FLEX-SOLV).

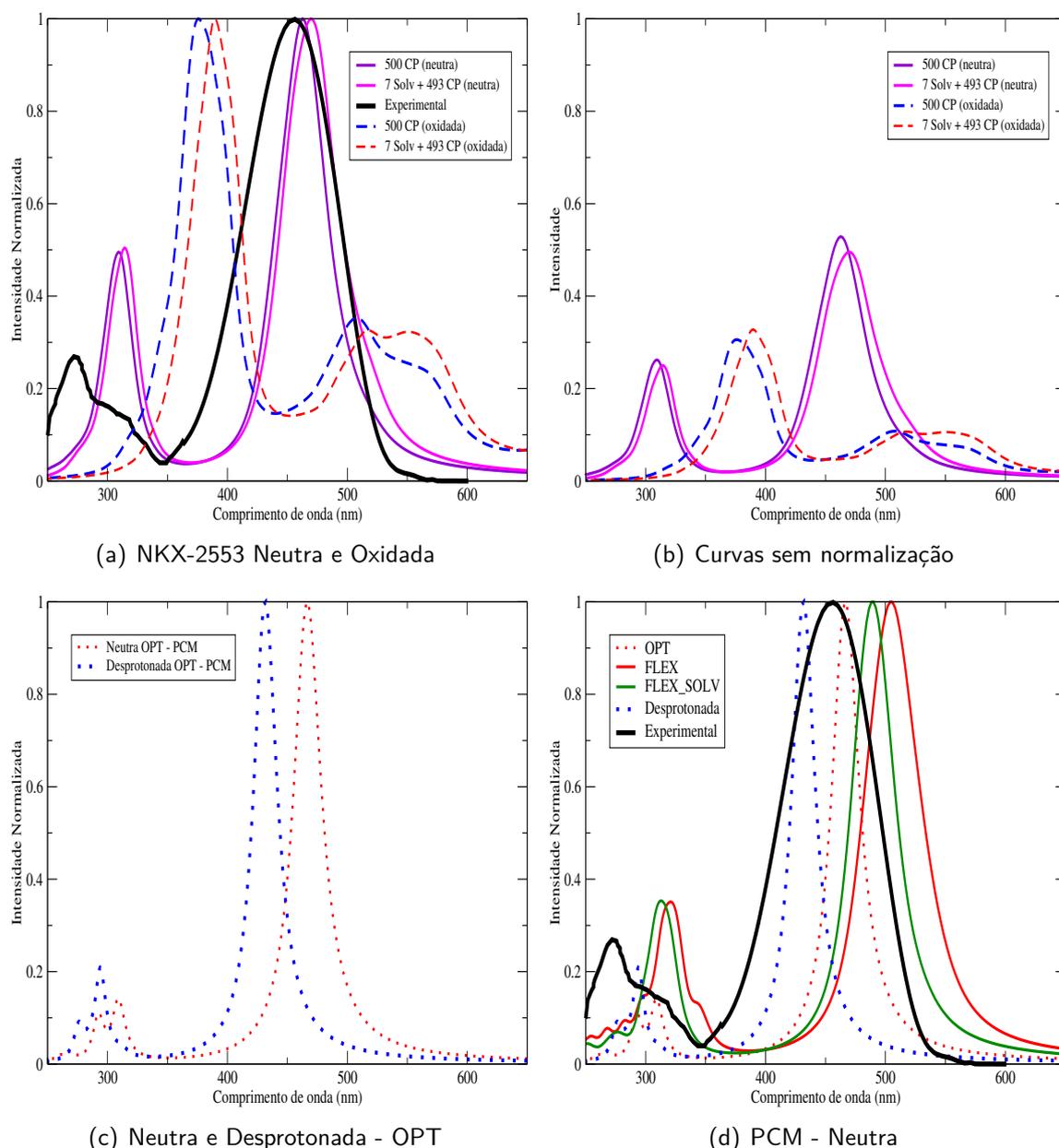


Figura 27 – Comparação entre os estados neutro, oxidado e desprotonado do corante NKX-2553. Na figura (a), indicamos o espectro experimental e calculado considerando 500 cargas pontuais e também considerando 7 moléculas explicitamente, para os casos de corante neutro e oxidado. Na figura (b), mostramos as curvas sem normalização indicando menor intensidade para o caso oxidado. A figura (c) traz uma comparação entre os espectros obtidos para as estruturas otimizadas em forma neutra e desprotonada, considerando o modelo contínuo de solvente. Por fim, na figura (d) representamos os mesmos espectros da figura 27 (c), mas adicionamos os espectros obtidos através das simulações do corante NKX-2553 neutro, FLEX e FLEX-SOLV, já discutidos.

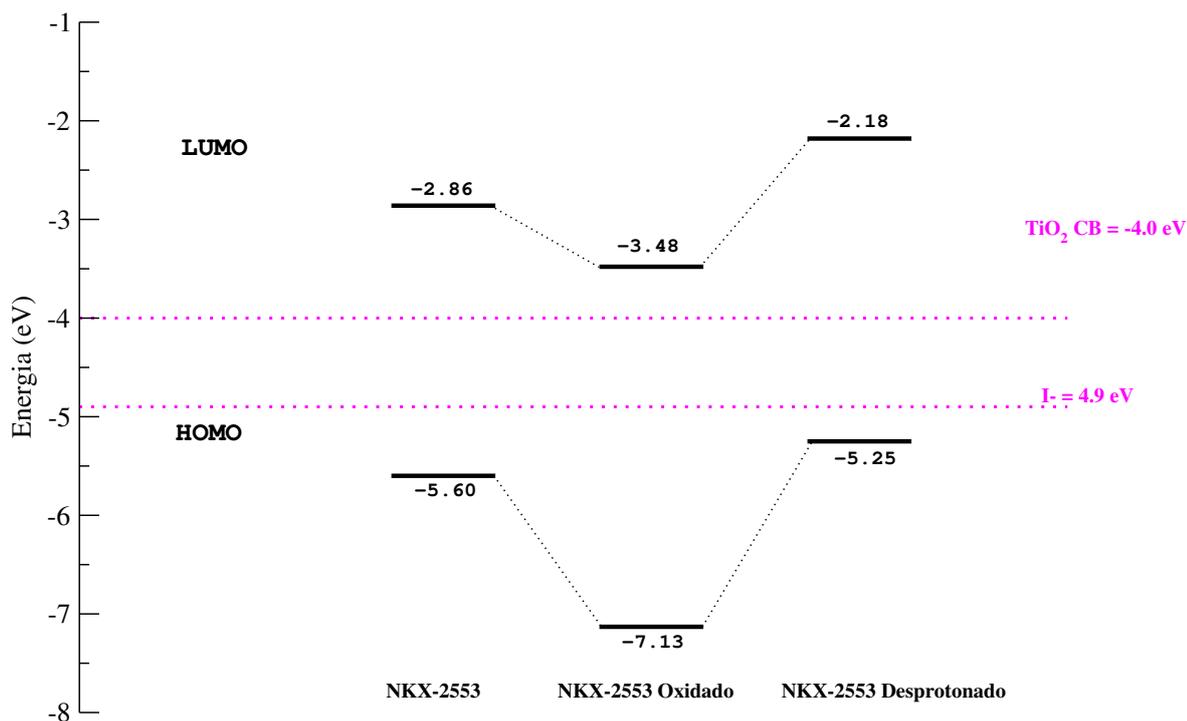


Figura 28 – Níveis de energia HOMO-LUMO para os 3 estados do corante NKX-2553.

O diagrama de energia entre os orbitais (figura 28), mostra que os níveis LUMO para as 3 situações (neutro, oxidado e desprotonado) se encontram num nível superior à banda de condução do  $\text{TiO}_2$ , em conformidade com o diagrama de energia de Gerischer. Os valores indicados correspondem a apenas um cálculo feito em modelo contínuo acetonitrila, considerando a geometria otimizada do corante NKX-2553 neutro, oxidado e desprotonado.

## 5.3 Processo de oxidação

Nesta seção iremos calcular o potencial de oxidação do corante NKX-2553, fazendo a diferença de energia livre entre o estado neutro (não oxidado) e oxidado. Para obter a variação da energia livre em solução ( $\Delta G_{Sol.}$ ) para o corante em seus dois estados (oxidado e não oxidado), calculamos a energia livre de solvatação ( $\Delta G_{solv.}$ ) e também as energias eletrônicas ( $\Delta E_{geom.} + \Delta E_{pol.}$ ), referentes a mudanças de geometria e polarização quando a molécula passa da fase gasosa para a solução de acetonitrila. A energia livre de solvatação possui contribuições eletrostáticas, devido a interações coulombianas, e contribuições não-eletrostáticas em função das interações de van der Waals. Valores negativos de energia livre de solvatação indicam que determinado sistema pode ser solvatado em certo ambiente. Para valores positivos, o sistema seria insolúvel.

Calculamos o potencial de oxidação do corante NKX-2553 por meio de duas abordagens. O modelo contínuo PCM foi utilizado inicialmente para representar as interações soluto-solvente e todos estes cálculos foram realizados a nível B3LYP/aug-cc-pVDZ [106] [107]. Obtivemos um valor de  $\Delta\Delta G_{sol}^{(PCM)} = -38.1$  kcal/mol. Nossa segunda metodologia busca uma representação mais realista do solvente, tratando-o explicitamente. Neste caso, obtivemos um  $\Delta\Delta G_{sol}^{(FEP)} = -36.0$  kcal/mol. A seguir, vamos descrever e discutir estes resultados.

Num primeiro momento, é importante se pensar em ciclos termodinâmicos, que por sua vez apresentam um caminho para se obter os potenciais de óxido redução associado a processos de oxidação de um sistema. Há diversos trabalhos na literatura [117] [118] no que diz respeito a análise teórica do potencial redox, sendo o ciclo de Born-Haber um dos mais utilizados. Também temos que no ciclo de Born-Haber a solvatação do elétron e a sua energia livre em fase gasosa, podem ser desprezadas.

Por meio de uma representação das reações em fase gasosa e em solução e também a relação entre essas fases, ou seja, inicialmente tratando como gás temos uma geometria e energia eletrônica característica e na solvatação já devemos considerar uma geometria e distribuição de cargas diferentes devido o meio solvente, o ciclo termodinâmico nos possibilita obter a energia livre de reação gerada no processo. Na figura 29, o ciclo termodinâmico permite obter o potencial de óxido redução associado ao processo de oxidação do corante em meio solvente e, com isso, temos a energia livre de reação gerada no processo de perda do elétron.

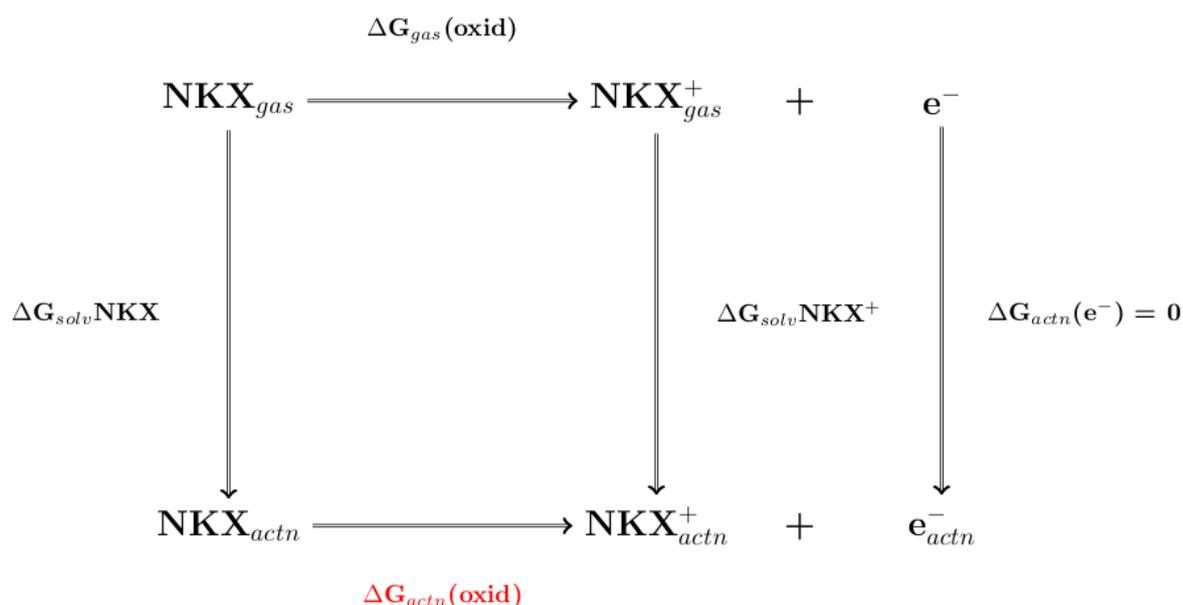


Figura 29 – Ciclo termodinâmico de Born-Haber, relacionado ao processo de oxidação do corante.

No ciclo termodinâmico apresentado, temos que  $\text{NKX}_{gas}$  é a geometria otimizada na fase gasosa,  $\text{NKX}_{actn}$  a geometria otimizada em solvente acetonitrila,  $\text{NKX}_{gas}^+$  a geometria oxidada otimizada em gás e  $\text{NKX}_{actn}^+$  e a geometria oxidada otimizada em solvente acetonitrila.

Uma primeira e mais simples situação é a fase gasosa, onde obtivemos uma diferença de energia livre calculada com QM para o processo de oxidação de aproximadamente  $\Delta G_{gás} = 160.7$  kcal/mol ( $\text{NKX}_{gás}^+ - \text{NKX}_{gás}$ ) usando o funcional B3LYP com a base aug-cc-pVDZ. Também calculamos o potencial redox usando o  $\Delta G_{gás}$  com nível B3LYP, como já citado, e também melhorando a correlação eletrônica do sistema, com nível ROMP4.

Tabela 6 – Diferença de energia livre calculada em fase gasosa. Para os casos oxidados (camada aberta), consideramos o Restricted Open-Shell (RO).

Gás	
Método/Função Base	$\Delta G_{gas}(\text{oxid})$ (kcal/mol)
HF e ROHF/6-31+G(d)	156.2
B3LYP/aug-ccpVDZ	160.7
MP2 e ROMP2/aug-ccpVDZ	162.1
MP4(SDQ) e ROMPA(SDQ)/aug-ccpVDZ	163.4

Na tabela 6, resumimos os valores obtidos em gás. Aprimoramos nosso método de cálculo e função base, de forma a se melhorar a correlação eletrônica no sistema. Então passamos do valor de 160.7 kcal/mol (B3LYP/aug-cc-pVDZ) para 163.4 kcal/mol considerando

o nível MP4(SDQ) e ROMP4(SDQ)/aug-cc-pVDZ para o caso de camada aberta (oxidado). Com isso, apresentamos nosso valor final para o potencial redox usando o  $\Delta G_{gás}$  obtido destas duas formas.

Já em solução, por meio de um único cálculo em meio solvente no modelo contínuo PCM, se obtém o valor de  $\Delta\Delta G_{sol}^{(PCM)} = -38.1$  kcal/mol ( $NKX_{actn}^+ - NKX_{actn}$ ). Neste ponto do trabalho refizemos nosso cálculo e análise anterior, mas agora buscando uma descrição mais realista do solvente, ou seja, tratamos o solvente de forma explícita. Para tanto, usamos o método de perturbação termodinâmica conhecido como Free Energy Perturbation (FEP) [50] [51]. Agora o cálculo da energia livre de solvatação será realizado através do processo hipotético de aniquilação do soluto. Considerando então um soluto **S** rígido, ou seja, sem graus de liberdade interno, a energia livre de aniquilação da molécula isolada é zero, assim  $\Delta G_{gás}(S \rightarrow 0) = 0$ . Com isto a energia livre de solvatação tem valor igual e sinal oposto a energia livre de aniquilação do soluto em solução, de forma que  $\Delta G_{sol}(S) = -\Delta G_{sol}(S \rightarrow 0)$ . O cálculo de  $\Delta G_{sol}(S \rightarrow 0)$  é muito mais preciso que o cálculo do  $\Delta G_{sol}(S)$ . Para solutos polares, um procedimento bastante utilizado é o de sumir, ou zerar, primeiramente o conjunto de cargas atômicas,  $q$ , do soluto que descreve o potencial Coulombiano de interação e em seguida zerar os parâmetros  $\epsilon$  e  $\sigma$  do potencial Lennard-Jones.

Tendo isto em mente, para obter o  $\Delta G_{sol}$  utilizando o FEP, realizamos várias simulações de Monte Carlo nas quais dividimos o processo de aniquilação do soluto em três etapas. Nestas etapas os parâmetros do potencial Lennard-Jones Coulomb ( $q_i$ ,  $\epsilon_i$ ,  $\sigma_i$ ) são reescalados. As cargas e o termo repulsivo do potencial são reescalados até zerá-los e o termo atrativo é reescalado até um fator de 0.01 de seu valor inicial. Os fatores de escala utilizados foram  $\lambda = 1.00, 0.95, 0.90, 0.80, 0.70, 0.60, 0.40, 0.20$  e  $0.00$  e, aplicando uma técnica de dupla amostragem [105], realizamos perturbações para fatores  $\lambda_{i-1}$  e  $\lambda_{i+1}$ . Com isto as cargas foram perturbadas de  $\lambda_{i-1}$  e  $\lambda_{i+1}$  e assim realizamos simulações para  $\lambda_i = 0.95, 0.80, 0.60$  e  $0.20$ . De forma análoga, o termo  $\epsilon$  do potencial LJ foi gradualmente reduzido, onde utilizamos fatores  $\lambda = 1.0, 0.75, 0.50, 0.25$  e  $0.01$  e novamente utilizando uma dupla amostragem, realizamos simulações  $\lambda_i = 0.75$  e  $0.25$ . Na última etapa, o termo repulsivo  $\sigma$  é perturbado com fatores de  $\lambda = 1.0, 0.80, 0.60, 0.40, 0.20$ , e  $0.00$ . Para cada uma das variações do termo  $\lambda_i$ , realizamos 3 simulações de vácuo. Ou seja, são realizadas 33 simulações para cada corante (neutro e oxidado), conforme indicado na tabela 1, simulações 17 e 18. As simulações são feitas partindo de uma configuração termalizada e consideramos  $4.5 \times 10^5$  passos MC. O cálculo FEP é desta forma computacionalmente mais custoso e como o valor de  $\Delta G$  flutua ao longo de cada uma das 3 simulações, os valores considerados são valores médios. Com esta metodologia o é obtido o valor de  $\Delta\Delta G_{sol}^{(PCM)} = -36.0$  kcal/mol ( $NKX_{actn}^+ - NKX_{actn}$ ).

De certa forma, os cálculos de variação de energia livre ( $\Delta G_{sol}$ ) com modelo contínuo são muito bem calibrados quando o solvente em questão é água. Para este caso em acetonitrila, vemos que no cálculo com modelo contínuo os valores dos termos eletrostáticos e não

eletrostáticos acabam diferindo dos valores médios calculados com o caso FEP, principalmente no que se refere ao termo de cavitação. Em aspectos quantitativos e para comparação, na tabela 7 resumamos os valores obtidos nas duas abordagens, PCM e FEP. Para completar o termo eletrostático no caso FEP, também somamos a parte de polarização. Vemos que a contribuição eletrostática possui maior contribuição. Já o termo não-eletrostático é composto por uma parte de cavitação (positiva) e dispersão (negativa). Assim, para um  $\Delta G_{sol}^{nele}$  positivo, teremos que a energia de cavitação será maior em módulo do que a energia de dispersão. Para o caso PCM, obtemos valores positivos de  $\Delta G_{sol}^{nele}$ .

Tabela 7 – Energia livre de solvatação  $\Delta G_{sol}$  obtida por meio das abordagens PCM e FEP. Também indicamos as respectivas contribuições eletrostática ( $\Delta G_{sol}^{ele}$ ) e não-eletrostática ( $\Delta G_{sol}^{nele}$ ). Para o PCM, consideramos o nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Cálculo	FEP	PCM
$\Delta G_{sol}^{ele}(\text{NKX}^+)$	-49.5	-47.1
$\Delta G_{sol}^{nele}(\text{NKX}^+)$	-10.5	4.7
$\Delta G_{sol}(\text{NKX}^+)$	-61.3	-39.6
$\Delta G_{sol}^{ele}(\text{NKX})$	-13.2	-10.0
$\Delta G_{sol}^{nele}(\text{NKX})$	-10.8	4.7
$\Delta G_{sol}(\text{NKX})$	-25.3	-1.5
$\Delta\Delta G_{sol}$	-36.0	-38.1

Usando a relação (5.1), obtida através do ciclo termodinâmico da figura 29 e considerando todas as contribuições, seja de geometria ou polarização, onde temos que a contribuição eletrônica de geometria ( $\Delta\Delta E_{geom} = \Delta E_{geom}(\text{NKXH}^+) - \Delta E_{geom}(\text{NKXH})$ ) é da ordem de -0.1 kcal/mol e de polarização ( $\Delta\Delta G_{pol} = \Delta G_{pol}(\text{NKXH}^+) - \Delta G_{pol}(\text{NKXH})$ ) igual a 1.3 kcal/mol (já incluso no termo eletrostático FEP), encontramos os valores aproximados em PCM de  $\Delta G_{actn}(\text{oxid})^{PCM} = 123.1$  kcal/mol e para o FEP de  $\Delta G_{actn}(\text{oxid})^{FEP} = 125.9$  kcal/mol, considerando inicialmente o valor de  $\Delta G_{gas}(\text{oxid}) = 160.7$  kcal/mol.

$$\Delta G_{actn}(\text{oxid}) = \Delta G_{gas}(\text{oxid}) + \Delta G_{actn}(e^-) + \Delta\Delta G_{sol} + \Delta\Delta E_{geom} \quad (5.1)$$

Podemos relacionar os valores obtidos do ciclo termodinâmico com o potencial redox por meio da equação de Nerst:

$$E_0 = \frac{-\Delta G_{SOL}^*}{nF} \quad (5.2)$$

onde  $n$  é o número de elétrons que serão transferidos na oxidação-redução,  $F$  é a constante de Faraday ( $96.48 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ V}^{-1}$ ) e  $E_0$  é o potencial de oxidação-redução (V).

Como valor de referência, usamos o eletrodo de hidrogênio padrão (SHE) em acetonitrila como 4.60 V para NHE em acetonitrila <sup>[119]</sup> e, usando a equação de Nerst (relação 5.2), obtivemos  $E_0 = 0.74$  V (PCM) e  $E_0 = 0.86$  V (FEP).

O valor experimental para o potencial de oxidação do NKX-2553 em acetonitrila é de 1.08 V <sup>[30]</sup>. Portanto, existe concordância entre os valores teóricos e experimentais. No caso PCM, a diferença maior pode ser atribuída ao uso do modelo de solvente contínuo, que a princípio seria muito simples, para calcular a energia livre de solvatação em acetonitrila para as espécies NKX e NKX<sup>+</sup>.

Podemos agora levar em consideração a melhoria na correlação eletrônica do cálculo de  $\Delta G_{gas}(oxid)$  (163.4 kcal/mol) por meio do cálculo MP4/ROMP4, onde o caso ROMP4 ocorre para se evitar problemas de contaminação de spin quando tratamos do caso do corante oxidado (camada aberta). Este tipo de problema ocorre quando realizamos cálculos utilizando teoria de perturbação de segunda ordem MP2 ou HF por exemplo. Nesta situação, torna-se necessário considerar métodos Restricted Open-Shell. Já o funcional B3LYP apresenta baixa contaminação de spin, podendo ser desprezada. Com esta correção, os valores para a energia livre passam a ser de  $\Delta G_{actn}(oxid)^{PCM} = 125.2$  kcal/mol e  $\Delta G_{actn}(oxid)^{FEP} = 128.6$  kcal/mol. Considerando agora estes novos valores de energia livre e novamente utilizando a equação de Nerst (relação 5.2), encontramos os valores de  $E_0 = 0.83$  V (PCM) e  $E_0 = 0.98$  V (FEP). Portanto, agora temos uma boa concordância com o valor experimental, principalmente quando consideramos o valor obtido com a metodologia FEP.

Para finalizar, vemos que o cálculo do potencial redox possui certas particularidades e torna-se necessário testar modelos e abordagens diferentes, quando se busca o valor mais correto. Para o caso de gás ( $\Delta G_{gas}(oxid)$ ) a melhor abordagem neste caso foi a que mais considera correlação eletrônica no sistema, com nível de cálculo MP4/ROMP4 e, quando consideramos o solvente, vemos que o valor obtido por meio do modelo de solvente mais real (FEP), é o valor que mais se aproxima do experimental. Embora o valor obtido com modelo contínuo esteja próximo ao valor experimental, é importante destacar que no cálculo em PCM teremos cancelamentos de termos, principalmente dos termos não eletrostáticos, que acabam gerando um resultado final compatível. Precisamos lembrar que dada a pouca diferença de geometria do corante neutro e oxidado, os valores obtidos com PCM e juntamente com os cancelamentos, mostram um resultado compatível. Mas se por acaso tratarmos de um outro sistema que apresente grandes mudanças de geometria entre os estados neutro e oxidado, a abordagem em modelo contínuo pode levar a resultados que não descrevem de forma adequada o potencial de oxidação.

## 5.4 Complexação do corante com o eletrólito $I^-$ : Abordagem inicial

Para entender como se dá o processo de interação do iodeto com o corante de menor estrutura NKX-2553 em estado neutro e oxidado, realizamos algumas simulações como testes de amostragem de posição. Aqui nos referimos às simulações 13 a 16 da tabela 1.

Nas simulações de vácuo consideramos o ensemble NVT, a uma temperatura de 298.15 K, densidade de  $0.002 \text{ g/cm}^3$  e  $1 \times 10^6$  passos de MC. Para cada estado do corante, neutro ou oxidado, realizamos 10 simulações de vácuo onde a posição inicial do iodeto mudava. Com isto, ao final é possível unificar todos os conjuntos de configurações gerados nas 10 simulações e buscar entender quais regiões o iodeto se encontra na simulação e se há alguma região preferencial, dada a interação com o corante. Esta amostragem se torna importante, uma vez que o iodeto é responsável pelo processo de restauração do corante na DSSCs. Para o iodeto consideramos os parâmetros não ligados  $\epsilon = 0.070 \text{ kcal/mol}$  e  $\sigma = 5.40 \text{ \AA}$  <sup>[120]</sup>.

A amostragem do iodeto para as simulações de vácuo é representada pelas figuras 30 e 31. No caso em que este corante está neutro, a região preferencial, ou seja, amostrada com maior frequência para o iodeto é perto dos grupos  $\text{CH}_3$ , com energia de ligação média de  $-7 \text{ kcal/mol}$ , obtida através da simulação. Já no caso oxidado, a região concentra-se nas proximidades do anel aromático e a energia de ligação de  $-32 \text{ kcal/mol}$ . Estas regiões podem ser justificadas pelo mapa de potencial eletrostático da seção 4.2. Qualitativamente temos uma região de carga positiva no grupo  $\text{CH}_3$  quando tratamos o corante neutro. Já para o caso oxidado, a região positiva de carga se encontra no anel e acaba tendo maior peso na interação eletrostática com o iodeto  $I^-$ .

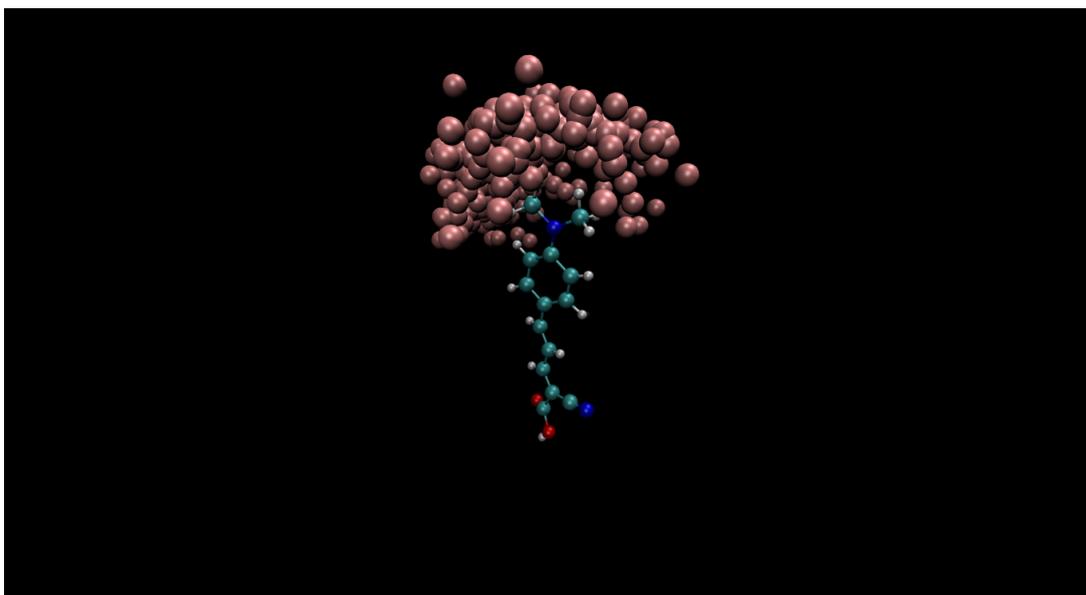


Figura 30 – Amostragem em vácuo do iodeto para o caso de corante NKX-2553 neutro. A energia média de ligação obtida através da simulação é de  $-7 \text{ kcal/mol}$ .

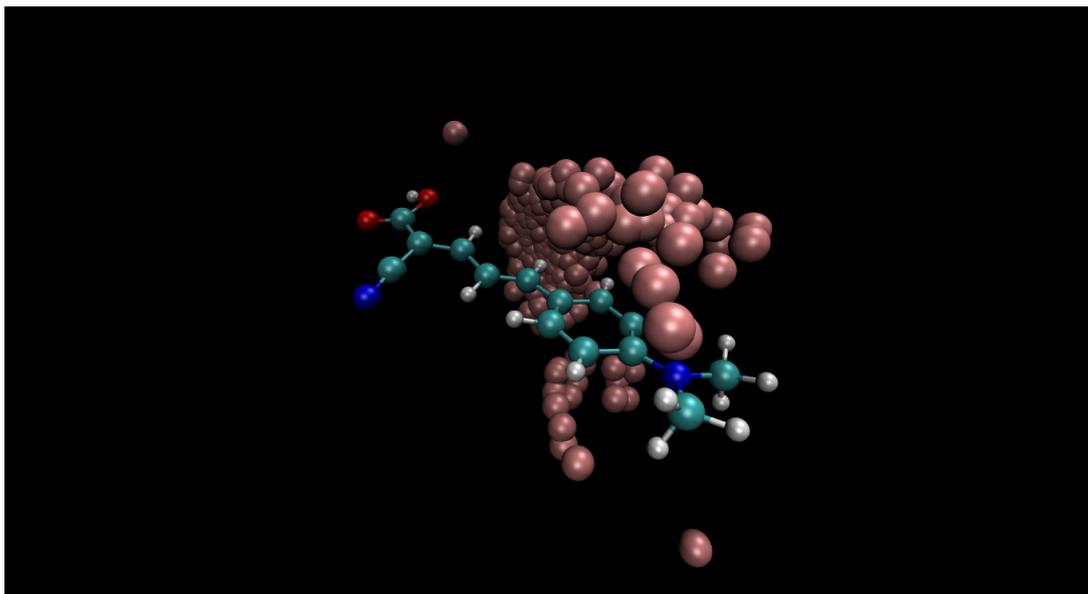
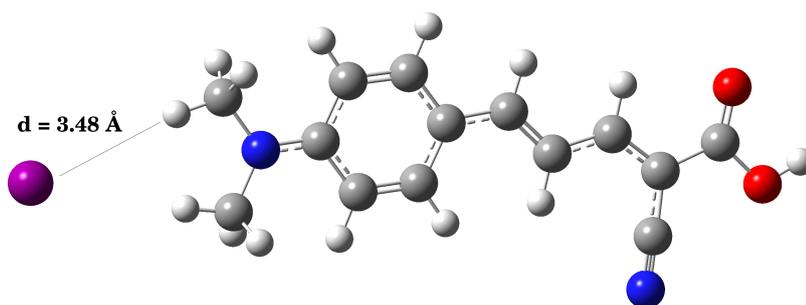
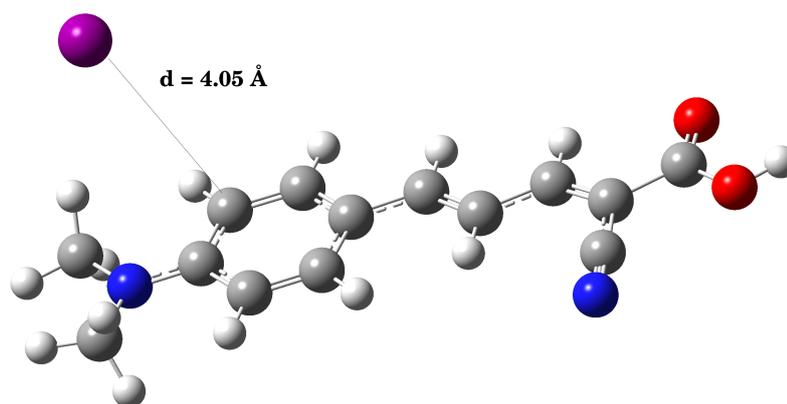


Figura 31 – Amostragem em vácuo do iodeto para o caso de corante NKX-2553 oxidado. A energia média de ligação obtida através da simulação é de -32 kcal/mol.

Podemos agora empregar a metodologia S-QM/MM, levando determinada configuração vinda da simulação para um cálculo QM de certa propriedade, assim como fizemos num outro estudo de complexos de transferências de carga entre o iodeto com dímeros e monômeros de piridínio [121]. Sendo assim, separamos uma configuração de cada amostragem, ou seja, uma configuração composta por corante neutro + iodeto e outra configuração sendo corante oxidado + iodeto, realizamos um cálculo de otimização deste sistema usando modelo contínuo de solvente acetonitrila. Estes cálculos foram feitos com o funcional B3LYP e base aug-cc-pVDZ e para o Iodo usamos o pseudopotencial aug-cc-pVDZ-PP. Com isto conseguimos entender como o meio solvente em modo contínuo pode afetar a interação iodeto - Corante. Obtivemos que na geometria otimizada para o caso neutro, o iodeto fica a uma distância de 3.48 Å do grupo  $CH_3$ , com energia de ligação de -11.57 kcal/mol. Para o caso oxidado, a distância é de 4.05 Å em relação ao anel e com energia de complexação iodeto-corante de -87.08 kcal/mol. Vemos que as otimizações em modelo contínuo nos dão geometrias corante-iodeto compatíveis com a amostragem feita nas simulações de vácuo. As geometrias otimizadas em PCM para esses dois casos estão representadas na figura 32.



(a) Geometria otimizada em PCM, corante neutro e iodeto



(b) Geometria otimizada em PCM, corante oxidado e iodeto

Figura 32 – Geometrias otimizadas para o corante neutro e oxidado e o iodeto. Cálculo feito considerando modelo contínuo de solvente PCM acetonitrila. Também indicamos as distância corante-iodeto. Nível de cálculo B3LYP/ aug-cc-pVDZ e para o Iodo usamos pseudopotencial aug-cc-pVDZ-PP.

A pergunta que nos fazemos agora é: se considerarmos o meio solvente explicitamente, como será a interação Iodeto - Corante? O Iodeto irá permanecer relativamente próximo ao corante ou será solvatado pelo meio solvente? Buscando responder esta questão, também realizamos simulações do sistema Iodeto-Corante (neutro / oxidado) mas agora com 1000 acetonitrilas, buscando com isso reproduzir o processo que ocorre na célula solar e entender os processos envolvidos na oxidação e posterior restauração do corante. Estas simulações foram realizadas considerando-se  $1 \times 10^9$  passos de MC na etapa de equilíbrio, ensemble NPT com uma caixa cúbica de 45.11 Å e temperatura de 298.15 K. A densidade obtida também ficou em torno de  $0.75 \text{ g/cm}^3$ , compatível com a densidade da acetonitrila. Como resultado, obtivemos que tanto na situação de corante neutro quanto oxidado, o Iodeto acaba não se aproximando tanto ao corante e permanece em regiões mais distantes durante a simulação. Como pode ser visto nas figuras 33 e 34, ilustrativas da distância entre o Iodeto e o átomo mais próximo do corante, a interação é mais forte do Iodeto com o solvente do que com o corante, o que não era visto se considerarmos o solvente como modelo contínuo. Para o caso da simulação do corante neutro, representado na figura 34, a distância fica em torno de 31.5 Å e, para a simulação do corante oxidado, está distância fica em torno de 10 Å.

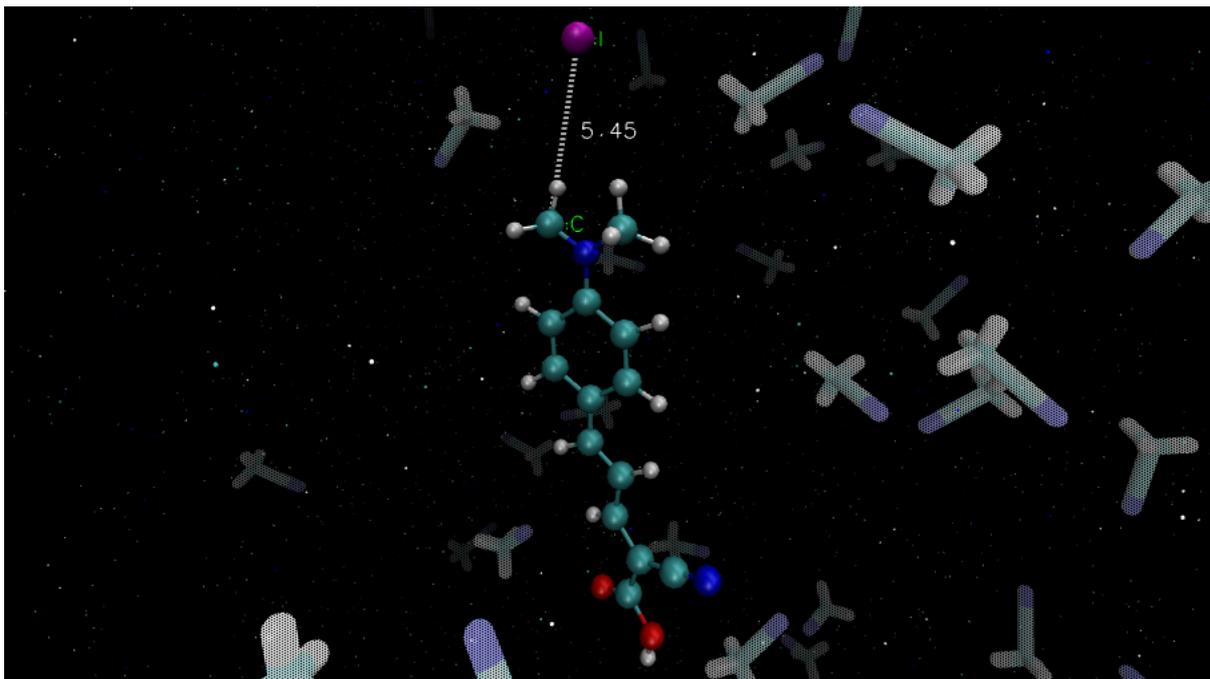


Figura 33 – Configuração inicial da simulação corante + Iodeto + 1000 acetonitrilas. A distância inicial corante-Iodeto é de 5.45 Å. Na figura, deixamos algumas acetonitrilas como pontos, apenas para obter melhor visualização do corante + Iodeto.

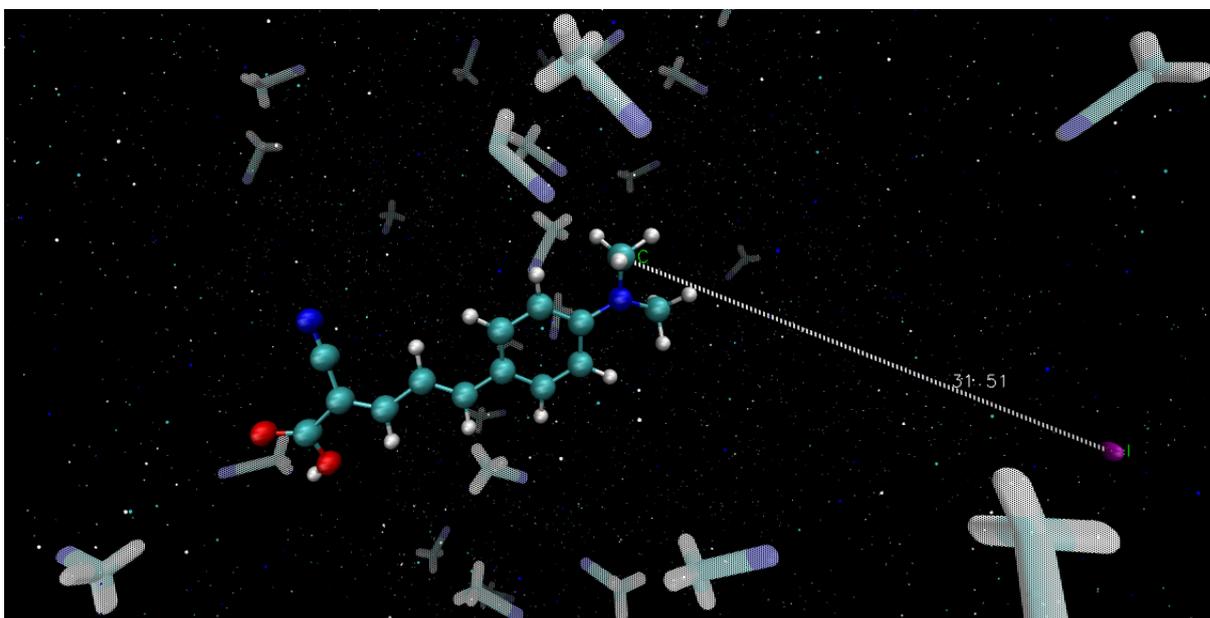


Figura 34 – Configuração final da simulação. A distância corante - Iodeto passa a ser 31.51 Å.

Assim, com base nestas simulações, não conseguimos explicar o processo de restauração do corante após uma possível oxidação, uma vez que é necessário a aproximação do Iodeto para a transferência do elétron. Vemos que tanto na situação de vácuo quanto na situação em modelo contínuo através da otimização de geometria do sistema, o Iodeto se aproxima do corante. Porém, ao tratarmos o solvente explicitamente, o Iodeto acaba sendo solvatado pelo meio. Como uma análise adicional, fizemos um cálculo da energia livre de solvatação do Iodeto

em acetonitrila. Este cálculo também foi realizado utilizando o FEP, assim como fizemos na seção referente ao potencial de oxidação do corante. Obtivemos um valor de -54 kcal/mol para a energia livre de solvatação do Iodeto em acetonitrila. O valor experimental é de -53 kcal/mol <sup>[122]</sup>. Isto indica que o Iodeto acaba interagindo mais fortemente com o meio solvente acetonitrila, do que com o corante, uma vez que a energia de ligação calculada para o sistema corante / Iodeto possui valor inferior a -54 kcal/mol.

Podemos entender que embora o modelo contínuo de solvente tenha trazido bons resultados para a descrição da espectroscopia dos corantes e de certa forma para o cálculo do potencial de oxidação, nesta etapa relacionada ao processo de restauração do corante pelo Iodeto, o modelo contínuo não consegue descrever a real interação do sistema, o que é visto pela simulação com solvente explícito e pelo cálculo de energia livre de solvatação realizado. Porém, até esta etapa, não estamos considerando a nanopartícula de TiO<sub>2</sub> nas simulações. Para que o processo de oxidação do corante ocorra é necessário seu ancoramento no eletrodo, nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Desta forma, no próximo capítulo iremos abordar um sistema mais próximo da célula solar considerando o corante ancorado numa nanopartícula de TiO<sub>2</sub> e revisitar este processo de interação com o Iodeto.

## Capítulo 6

---

# Corantes em Solução e Adsorvidos à nanopartícula de $\text{TiO}_2$

---

*Neste capítulo faremos uma introdução sobre nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , indicando quais tipos de estruturas são mais aplicadas e com destaque para células solares. Em seguida estudaremos os perfis de interação entre os aglomerados de  $\text{TiO}_2$ , o corante e moléculas do solvente. Neste ponto iremos testar duas formas para a nanopartícula, sendo uma amorfa e a outra cristalina. Iremos retomar a amostragem do Iodeto no sistema, mas desta vez considerando o corante ancorado à nanopartícula. Simulações CBMC do corante juntamente com a nanopartícula e o meio solvente serão realizadas e, por fim, faremos cálculos quânticos de propriedades eletrônicas das configurações  $\text{TiO}_2$ -corante-solvente buscando identificar se a estrutura da nanopartícula, seja amorfa ou cristalina, pode afetar o espectro de absorção.*

### 6.1 Nanopartículas de $\text{TiO}_2$

O dióxido de titânio  $\text{TiO}_2$  possui grande importância tecnológica e é utilizado na maioria dos processos fotocatalíticos e em fotoeletroquímica [123]. É um óxido estável e também não tóxico, além de muito aplicado como pigmento branco para tintas, protetores solares, cremes dentais e enfim, diversas aplicações [124] [125] [126] [127] [128]. Além deste aspecto tecnológico, o dióxido de titânio é amplamente estudado no sentido de se desenvolver novos métodos e melhorias, que possam sintetizar novas estruturas. Desde os anos 90, melhorias no eletrodo de  $\text{TiO}_2$  tem sido realizadas no que se refere a absorção de luz, transporte de carga etc.

Diversas formas cristalinas de  $\text{TiO}_2$  são encontradas na natureza, classificadas como anatase, rutilo e brookita. Estas formas estão representadas nas figuras 35 e 36. Embora a forma rutilo seja a termodinamicamente mais estável, a forma anatase é o modelo utilizado em células solares por apresentar um maior *gap* na banda de condução, além de uma energia de borda da banda de condução mais alta do que a forma rutilo [1]. A forma anatase possui uma energia de borda da banda de condução de -4.0 eV e um *gap* da banda em 3.2 eV [39],

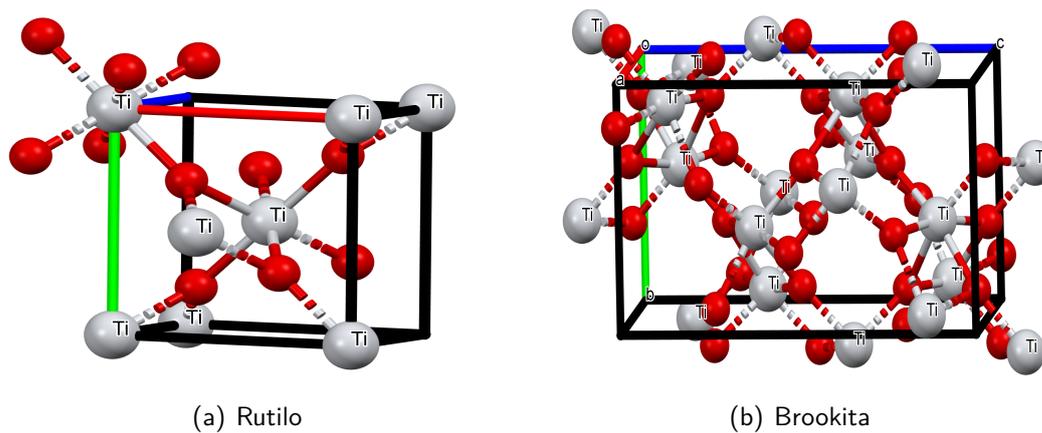
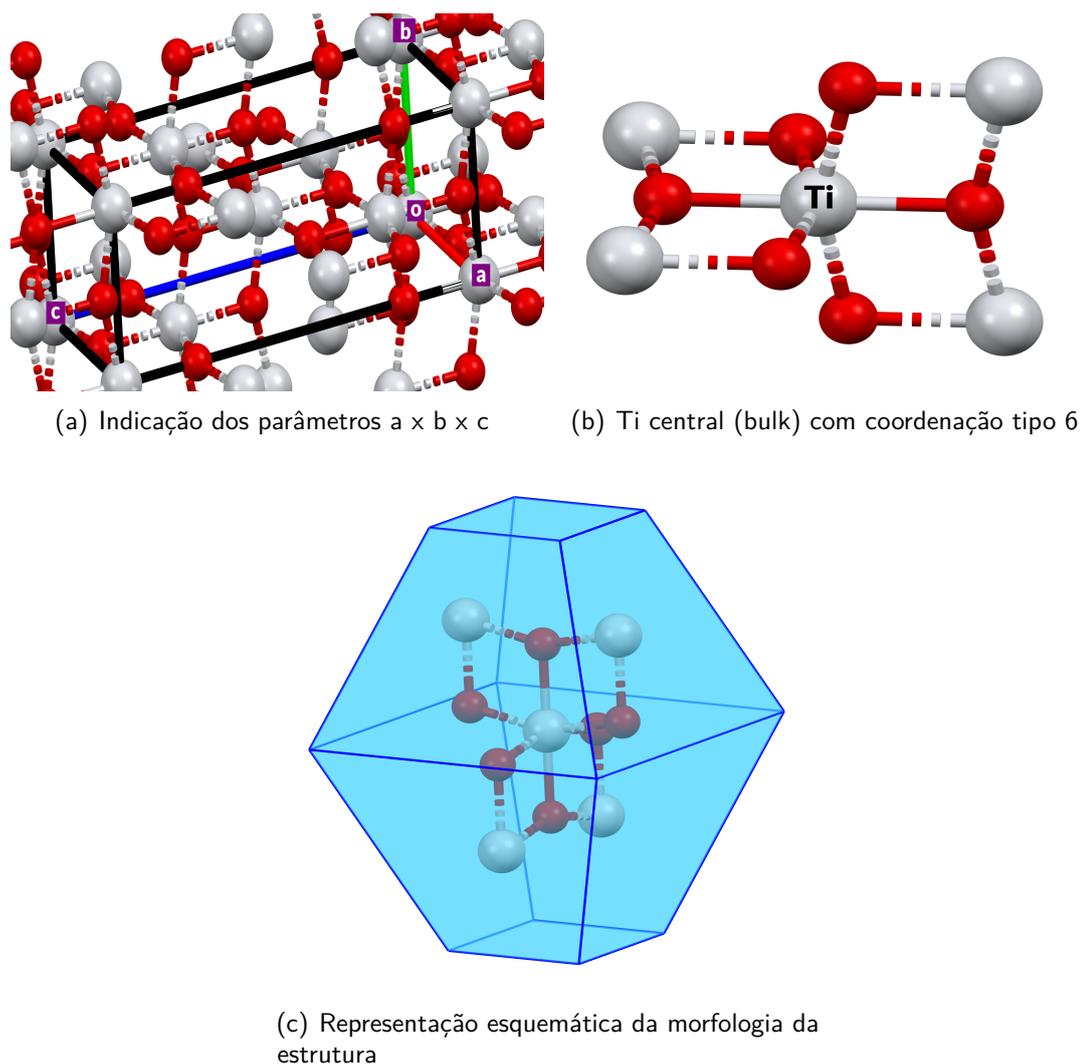


Figura 35 – Representação apenas esquemática das estruturas rutilo e brookita. O  $\text{TiO}_2$  apresenta uma geometria tetraédrica quando cristalizado em estruturas de rutilo e anatase, enquanto que o tipo brookita possui uma geometria ortorrômbica.

enquanto que o *gap* da banda de condução para a forma rutilo é de 3.0 eV [1] [129]. O fato do *gap* da banda de condução ser maior no caso anatase, eleva o máximo da banda de valência para níveis de energia mais altos em relação aos potenciais redox das moléculas adsorvidas, o que facilita a transferência de carga entre  $\text{TiO}_2$  e corante adsorvido [129] [130]. Isto também sugere que diferentes superfícies, anatase ou rutilo por exemplo e também se pensarmos na estrutura propriamente e quantidade de átomos considerados, exibam diferentes intervalos da banda de condução [131]. Pensando em aspectos experimentais e técnicos, para anatase a atividade aumenta para filmes de até 5 nm de espessura, no entanto, para filmes de rutilo a atividade máxima é atingida na espessura de 2,5 nm. O que mostra que os portadores de carga excitados mais profundamente, contribuem em maior peso para reações de superfície na anatase do que no rutilo.

Como a grande parte das células fotovoltaicas são baseadas em filmes finos granulares de óxido de titânio [2] [37] [132], diversos estudos tem sido realizados nesta área, com o intuito de melhorar a eficiência fotocatalítica [133] [134] e também se dedicar à síntese de diversas formas de nanomateriais de  $\text{TiO}_2$  [135] [136]. Tanto cristais do tipo anatase ou rutilo são formados por cadeias constituídas de um titânio central (*bulk*) com coordenação tipo 6, ou seja, ligado a 6 átomos de oxigênio. Estas estruturas possuem uma geometria tetraédrica e são muito simétricas, mostrando uma diferença com relação a distorção e a ligação entre os átomos de Ti e O. Na fase anatase, a célula unitária convencional contém quatro cadeias de  $\text{TiO}_2$ , portanto 12 átomos.

Neste sentido, preparamos 2 estruturas de  $\text{TiO}_2$ , que serão levadas para as simulações e análises. As estruturas são compostas por 14 titânios e 28 oxigênios, sendo uma estrutura amorfa e a outra estrutura cristalina. Como uma proposta futura de se estudar uma superfície infinita, uma terceira estrutura também foi preparada e possui maiores dimensões, sendo composta por 759 titânios e 1252 oxigênios. No entanto, na construção desta estrutura maior,

Figura 36 – Anatase -  $TiO_2$ .

modelando uma superfície infinitamente grande na qual podem estar ancorados mais corantes, encontramos um problema geométrico na construção da estrutura. Dependendo do corte que é feito na estrutura para mostrar o plano (101) da anatase, ficamos com um conjunto de titânios num plano superior e um conjunto de oxigênios na parte inferior. Isto acaba gerando um momento de dipolo alto o suficiente para afetar a orientação do meio solvente por exemplo. Uma outra questão importante na modelagem destas estruturas / superfícies maiores, é a questão de carga, pois é preciso considerar uma superfície neutra e obedecendo a proporção de titânios e oxigênios necessários.

A primeira estrutura é amorfa e provém de um estudo da literatura <sup>[137]</sup> que analisa clusters da forma  $(MO_2)_n$ , para  $M = Ti, Zr$  e  $Ce$  e  $n = 1 - 15$ , usando teoria do funcional da densidade. Em nosso caso, tomamos como base a estrutura  $(TiO_2)_{14}$  com menor energia calculada. Utilizando o nível de cálculo B3LYP/6-31G(d), previamente também realizamos cálculos do tipo single point para as 15 estruturas  $(TiO_2)_{1-15}$  e analisamos o *gap* HOMO - LUMO de cada uma, de forma a se buscar uma estrutura mais compatível. Os valores de *gap*

HOMO-LUMO individuais para cada estrutura estão presentes no *Apêndice E* e na figura 37 estamos representando a estrutura amorfa estudada.

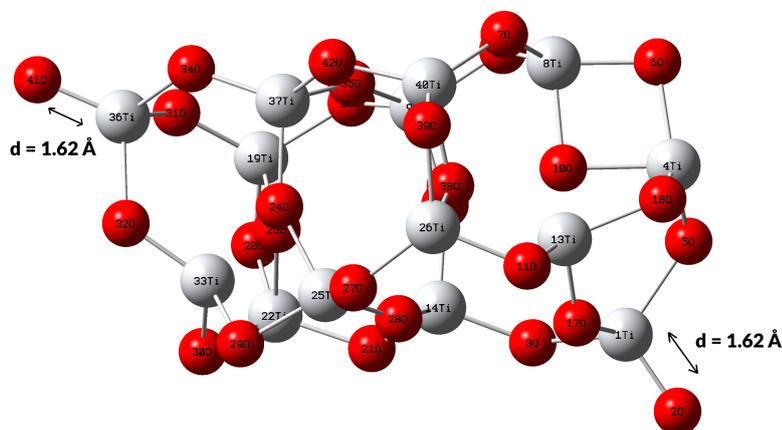
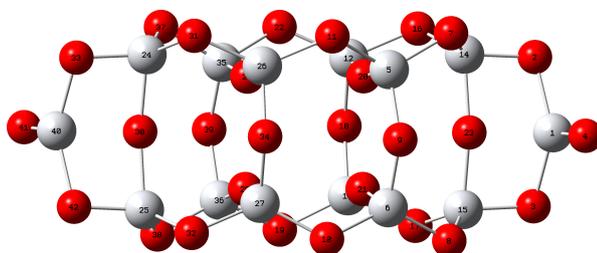


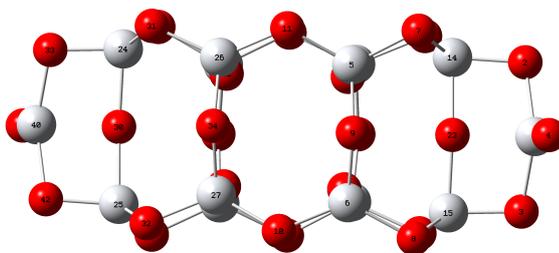
Figura 37 – Estrutura amorfa  $(\text{TiO}_2)_{14}$  [137]. Os dois carbonos das extremidades (índices 41 e 2) estão distantes aos respectivos titânios (36 e 1) de 1.62 Å. Já as demais distâncias do tipo Ti - O, para os titânios das extremidades ou do bulk, ficam em valores médios de 1.75 a 1.95 Å. O gap HOMO-LUMO calculado para esta estrutura foi de 4.23 eV, com o nível de energia do LUMO em -4.25 eV.

A segunda estrutura possui uma forma cristalina e partimos de um sistema (célula unitária) anatase com parâmetros de rede  $a \times b \times c$  igual a 3.785 Å x 3.785 Å x 9.519 Å [138]. Usamos um fator de empacotamento 1x1x1 e fizemos um corte expondo o plano (101), uma vez que é o plano citado na literatura [1]. Esta forma cristalina que geramos também possui 14 titânios e 28 oxigênios, com distâncias Ti - O em torno de 1.93 Å. Para construção desta estrutura, utilizamos o software Mercury [139]. Uma abordagem inicial que fizemos foi otimizar a geometria desta estrutura. Há diversos trabalhos na literatura que tratam deste assunto [45] [46] [140] [141] [142] [143] [144] [145]. Podemos citar os trabalhos de De Angelis e Pastore [45] [46] [144] como trabalhos que se utilizam de uma dinâmica ab initio inicial para otimização da geometria da estrutura de  $\text{TiO}_2$ . A metodologia que costumam empregar é otimizar uma geometria inicial, sendo esta geometria na maioria das vezes relativamente grande e, em seguida, utilizam DFT para o cálculo de determinada propriedade. De Angelis, por exemplo, em um trabalho otimiza uma estrutura anatase  $\text{Ti}_{38}\text{O}_{76}$  usando dinâmica ab initio e em seguida analisa a interação com um composto  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ , buscando as menores energias de excitação, por meio de cálculos DFT usando B3LYP/3-21G\* e 6-31G\* no software Gaussian 03 [108]. Também temos trabalhos que fundamentalmente utilizam apenas DFT nos cálculos. Koch [140] estuda interações de arginina com uma superfície anatase  $(\text{TiO}_2)_{30}$  usando o nível de cálculo B3LYP/6-31G\* para otimização de geometria de todos compostos e posterior estudo de propriedades. O trabalhos de Persson [142] e Corneliu [143] são muito interessantes e estudam as estruturas de diversos

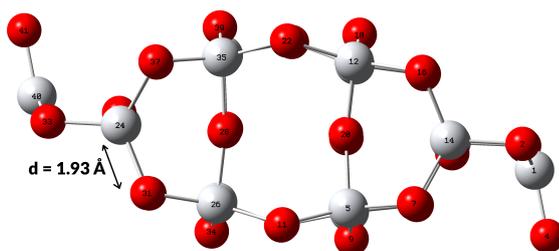
clusters de  $(\text{TiO}_2)_n$  usando DFT. Nestes trabalhos são indicados clusters mais estáveis variando  $n$ . Estes trabalhos citados geralmente consideram como nível de cálculo o funcional B3LYP e as bases 3-21G\*, 6-31G\*, VDZ, VD(T)Z, LANL2MB e LANL2DZ por exemplo.



(a) Vista Perspectiva



(b) Vista Lateral



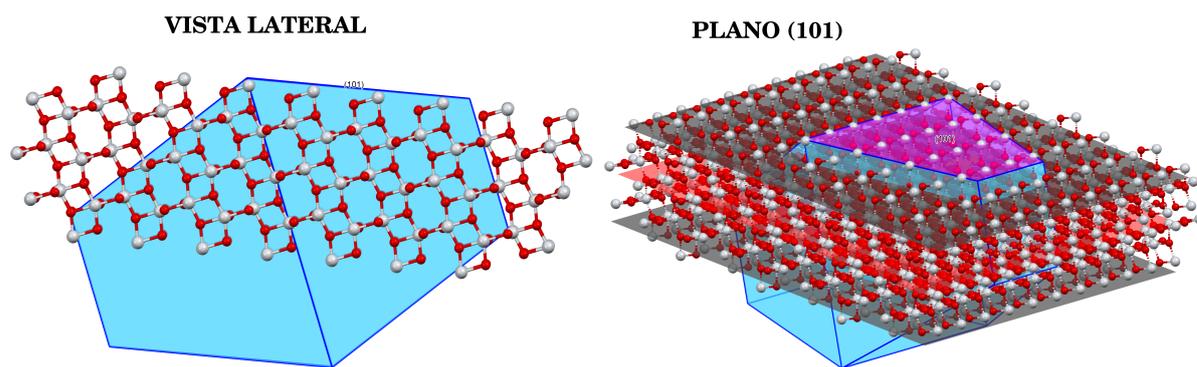
(c) Vista Superior

Figura 38 – Estrutura cristalina  $(\text{TiO}_2)_{14}$  otimizada. Cálculo realizado considerando B3LYP/6-31G\*.

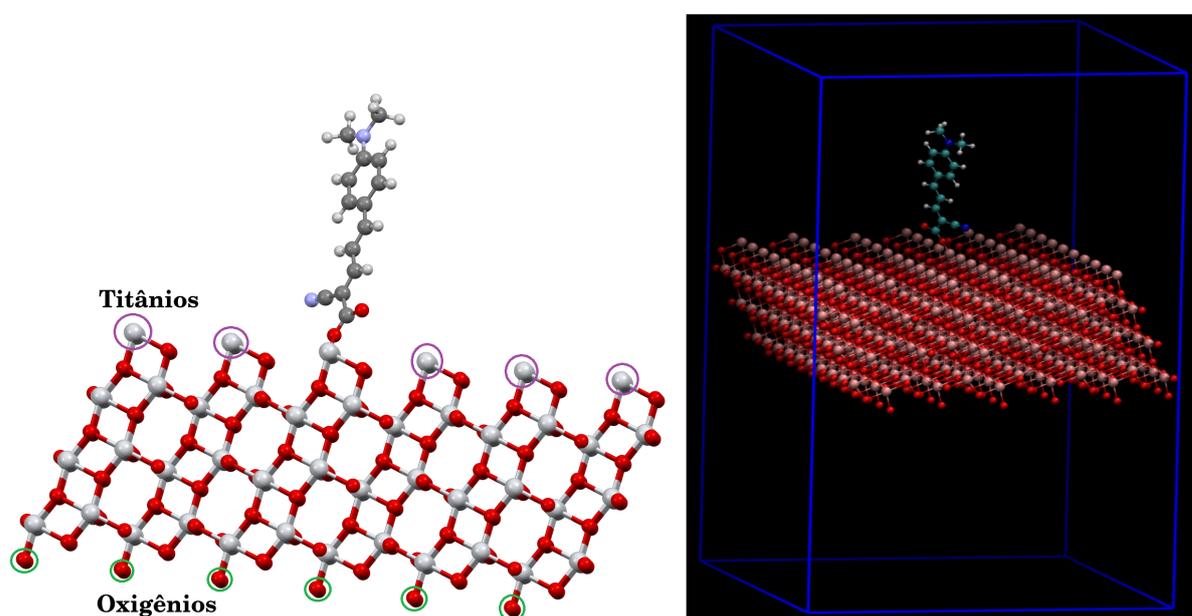
Baseando-se nestas abordagens, para os cálculos de otimização de geometria da estrutura cristalina, cálculos de cargas atômicas em vácuo ou modelo contínuo acetonitrila da nanopartícula e cálculos do espectro de absorção, utilizamos o funcional B3LYP com a base 6-31G\*. Na figura 38 indicamos a estrutura otimizada cristalina  $(\text{TiO}_2)_{14}$ . Obtivemos um gap HOMO-LUMO em torno de 4.85 eV para este caso, com o nível LUMO em -3.87 eV. A banda experimental do gap é de 3.2 eV em vácuo e nível LUMO de -4.0 eV, medido para estruturas  $(\text{TiO}_2)$  de 15 a 20 nm <sup>[39]</sup>. Em nosso caso, estamos trabalhando com estruturas bem menores, com dimensões de aproximadamente 13 Å. É importante destacarmos que as propriedades da superfície e estrutura podem vir a desempenhar um papel de destaque na adsorção de moléculas e também no aspecto de transferência de carga. Então, o que buscamos é comparar duas formas diferentes de nanopartícula e entender o quanto isto pode afetar o espectro de absorção.

Nas próximas seções iremos tratar das simulações realizadas com estas estruturas e daremos maiores detalhes. Iremos considerar um modelo explícito de solvente em nossas análises e, com isto, buscamos trazer melhorias aos trabalhos que citamos antes, uma vez que consideram apenas um modelo contínuo e tratam de estruturas relativamente maiores.

Por fim, é possível expandir a forma cristalina para uma estrutura maior (figura 39). Neste caso, iremos considerar uma estrutura com dimensões de aproximadamente 43.2 x 41.6 x 13.5 Å, composta por 759 titânios e 1252 oxigênios. Para esta situação, nossa proposta e perspectiva futura é realizar uma dinâmica molecular do sistema e considerar mais corantes adsorvidos.



(a) Vista lateral e indicação do plano (101)



(b) Ancoragem e representação da caixa de simulação

Figura 39 – Proposta de uma estrutura maior a ser estudada, composta por 759 titânios e 1252 oxigênios. Estamos indicando o plano (101).

## 6.2 Interação entre o corante desprotonado e a nanopartícula de TiO<sub>2</sub>

Nesta seção iremos abordar as simulações de número 19 e 20 da tabela 1, seção Métodos de Simulação. Tratamos aqui do estudo de interação e amostragem de posição/ancoragem do corante fotossensível desprotonado na nanopartícula de TiO<sub>2</sub>. Inicialmente, buscamos entender como se dá o processo de redistribuição de cargas quando tratamos de duas estruturas diferentes, amorfa e cristalina. Nesse sentido, realizamos cálculos das cargas atômicas para os dois casos, buscando de certa forma se aproximar o mais perto possível das cargas do campo de força [146] [147], uma vez que trata uma situação de *bulk*, com Titânios em coordenação 6 e vácuo. Para tanto, obtivemos as cargas atômicas por meio do ajuste CHELPG utilizando o funcional B3LYP com a base 6-31G\* e raio de Van der Waals de 2.2 Å para o Titânio. Aqui na verdade variamos o raio de 2.0 a 2.6 Å, ou seja, dentro da faixa experimental do raio cristalográfico de Van der Waals para o Ti [148]. O melhor ajuste que encontramos, de forma a se aproximar regularmente dos valores do campo de força, foi com o raio de 2.2 Å. Uma possível justificativa para a diferença relativa entre as cargas calculadas e as do campo de força, se dá pelo fato de nas estruturas em questão tratarmos de Titânios com coordenação 4, enquanto que as cargas do campo de força descrevem um sistema cristalino com coordenação 6. Também testamos o mesmo procedimento (B3LYP/6-31G\* e VDW = 2.2) para uma estrutura anatase genérica mas com coordenação 6 e o que se nota é que as cargas mais se aproximam dos valores do campo de força. Nas tabelas 8 e 9, indicamos os parâmetros do campo de força e as cargas calculadas. O momento de dipolo calculado para a estrutura amorfa foi de 5.0 D em vácuo e 8.2 D em acetonitrila. Já para a estrutura cristalina, obtivemos valores muito baixos de momentos de dipolo.

Tabela 8 – Campo de força [146] [147] para a nanopartícula TiO<sub>2</sub>.

Átomo	$q(e)$	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon(kcal/mol)$
Ti	2.196	1.958	0.6076
O	-1.098	2.875	0.3321

Após este estudo da redistribuição de cargas, realizamos 100 simulações clássicas de Monte Carlo para cada sistema, com o intuito de obter posições de ancoragem e interação do corante NKX-2553 à nanopartícula amorfa e cristalina. Em resumo, os sistemas simulados foram: (i) Nanopartícula (TiO<sub>2</sub>)<sub>14</sub> amorfa com cargas do campo de força [146] [147] e o corante desprotonado com cargas calculadas em vácuo; (ii) Idem ao anterior mas com as cargas polarizadas em meio solvente acetonitrila para o corante e nanopartícula amorfa; (iii) e (iv) mesma situação dos casos anteriores, mas considerando a nanopartícula cristalina.

Tabela 9 – Análise das cargas atômicas  $q(e)$  das estruturas amorfa e cristalina  $(TiO_2)_{14}$ . Aqui apresentamos o ajuste de cargas CHELPG em vácuo e modelo contínuo acetoneitrila apenas para alguns átomos mais importantes das estruturas. Consideramos o nível de cálculo B3LYP/6-31G\* e raio de Van der Waals de 2.2 para o Titânio, de forma a ajustar melhor as cargas dos átomos com coordenação 6 às cargas do campo de força <sup>[146]</sup> <sup>[147]</sup>. Nas estruturas amorfa e cristalina com Titânios de coordenação 4, percebemos uma diferença relativa entre as cargas que é pouco significativa. Para a estrutura teste com coordenação 6 (também  $(TiO_2)_{14}$ ), as cargas ficaram mais próximas às do campo de força.

Átomo	Amorfa		Cristalina		Estrutura Teste	
	Vácuo	PCM	Vácuo	PCM	Vácuo	PCM
Ti	1.57	1.78	1.71	1.86	2.05	2.23
O	-0.67	-0.75	-0.72	-0.80	-0.98	-1.07
O	-0.81	-0.85	-0.83	-0.88	-0.89	-0.92
Ti	1.63	1.76	1.70	1.84	2.16	2.34
O	-0.72	-0.80	-0.83	-0.88	-0.80	-0.92
Ti	1.69	1.91	1.71	1.83	2.16	2.34

As simulações foram feitas no ensemble NVT, na temperatura de 300 K e com uma densidade de  $0.002 \text{ g.cm}^{-3}$ , considerando uma caixa cúbica de aproximadamente  $104 \text{ \AA}$  de lado. Foram realizados  $5 \times 10^4$  passos MC na etapa de produção e toda a geometria é mantida rígida. Previamente, a estrutura do corante desprotonado foi otimizada em vácuo usando a teoria do funcional da densidade, com nível de cálculo B3LYP e funções base aug-cc-pVDZ. As cargas atômicas do corante foram calculadas em vácuo por meio do ajuste de cargas CHELPG e também foi utilizado o funcional B3LYP e conjunto de funções base aug-cc-pVDZ. Os parâmetros de Lennard-Jones foram retirados do campo de força OPLS.

Ao analisar as configurações nanopartícula + corante vindas das simulações, num total em torno de 45.800 configurações, buscamos por interações do tipo  $Ti \rightarrow O$ ,  $Ti \rightarrow N$  e também  $O \rightarrow H$ . Geralmente o processo de ancoragem se dá através de grupos ácidos como  $-\text{COOH}$  e, em nosso caso, obtivemos um maior percentual de interação do tipo  $Ti \rightarrow O$ , como já previsto. Sumarizando, do total de configurações analisadas, encontramos em torno de 58% das interações do tipo  $Ti \rightarrow O$ , 22% do tipo  $O \rightarrow H$  e 8% do tipo  $Ti \rightarrow N$ . O restante das interações não são relevantes. Na figura 40, indicamos os grupos que mais contribuem para interação. As interações do tipo  $Ti \rightarrow O$  ocorrem em sua maior parte entre os átomos Ti(40) da nanopartícula e O(43) ou O(44) do corante orgânico. Já as interações  $Ti \rightarrow N$ , sempre se dão com o nitrogênio N(46) e as interações  $O \rightarrow H$  acontecem na maior parte com o H(73) do corante. A tabela 10 nos traz um sumário das interações mais relevantes encontradas.

Tabela 10 – Sumário das interações mais relevantes encontradas em todas as configurações analisadas, percentuais de ocorrência, energias e distâncias médias de interação.

Interação	Percentual (%)	Energia média (kcal/mol)	$R_{min}$ médio (Å)
O(6)→ H	3	-49.94	2.22
O(11)→ H	6	-61.63	2.00
O(18)→ H	4	-55.50	2.10
O(39)→ H	3	-57.10	2.30
Ti(8)→ O	14	-43.80	2.22
Ti(13)→ O	4	-58.94	2.50
Ti(26)→ O	12	-43.50	2.30
Ti(40)→ O	25	-50.30	2.20
Ti(4)→ N	2	-40.50	2.40
Ti(22)→ N	1	-38.80	2.40
Ti(26)→ N	2	-43.50	2.30
Ti(40)→ N	2	-49.00	2.50

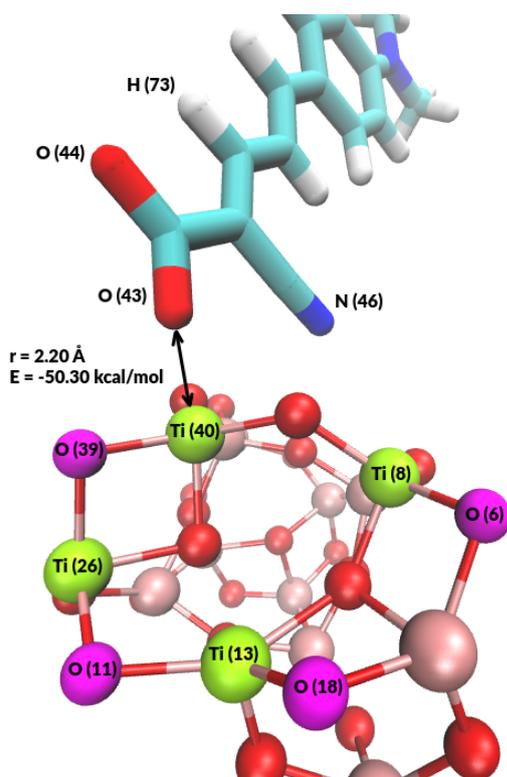


Figura 40 – Representação esquemática dos átomos que mais contribuem para interação e ancoragem do corante à nanopartícula. Os principais titânios e oxigênios são representados nas cores amarela e magenta em destaque. O Ti (40) apresentou uma distância média em torno de 2.20 Å em relação aos oxigênios O (43) e O (44) do corante, com energia média de interação de pares de -50.30 kcal/mol.

Uma vez entendido qual aglomerado é o mais representativo, podemos pensar também qual configuração apresenta maior energia de interação. Após análises das simulações, percebemos que a interação  $O \rightarrow H$  possui uma energia de interação de  $-61.68 \text{ kcal/mol}$ , sendo a maior energia quando comparada às demais. Então, eventualmente é possível ter duas ou mais interações específicas e, como temos além da interação  $O \rightarrow H$ , uma interação  $Ti \rightarrow O$ , de certa forma esta segunda interação fortalece a primeira.

Nas figuras 41 e 42 trazemos uma indicação do aglomerado mais fortemente ligado e uma configuração do corante ancorado à nanopartícula, vinda diretamente da simulação.

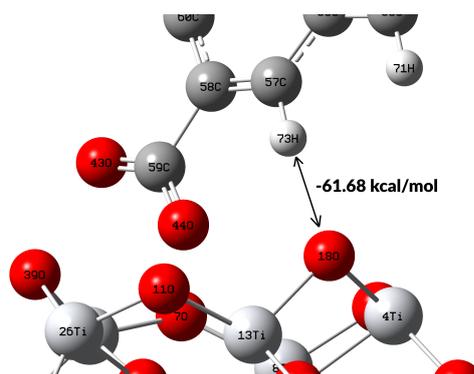


Figura 41 – Aglomerado mais fortemente ligado.

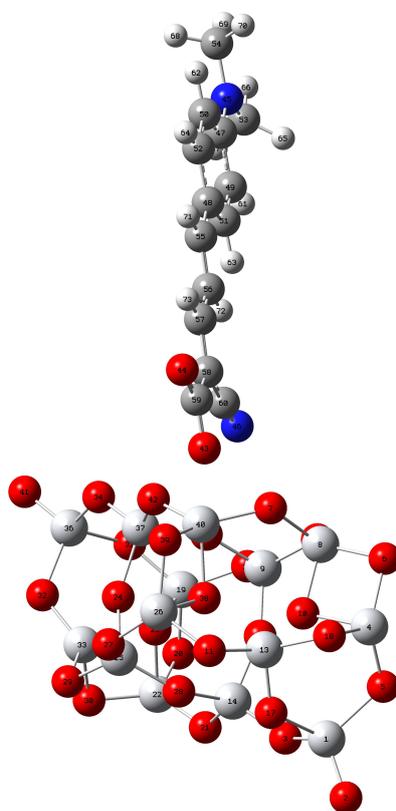


Figura 42 – Corante ancorado na superfície de  $TiO_2$ . Configuração extraída da simulação.

Também fizemos uma simulação teste considerando dois corantes e buscando verificar se é possível que ambos façam ancoragem na nanopartícula. A exemplo das simulações citadas antes, utilizamos o ensemble NVT mas estendemos a quantidade de passos MC para  $5 \times 10^5$ . Devido o tamanho da nanopartícula considerada, o que verificamos é que apenas um corante é adsorvido, enquanto que o outro se mantém a distância, como pode ser visto na figura 43.

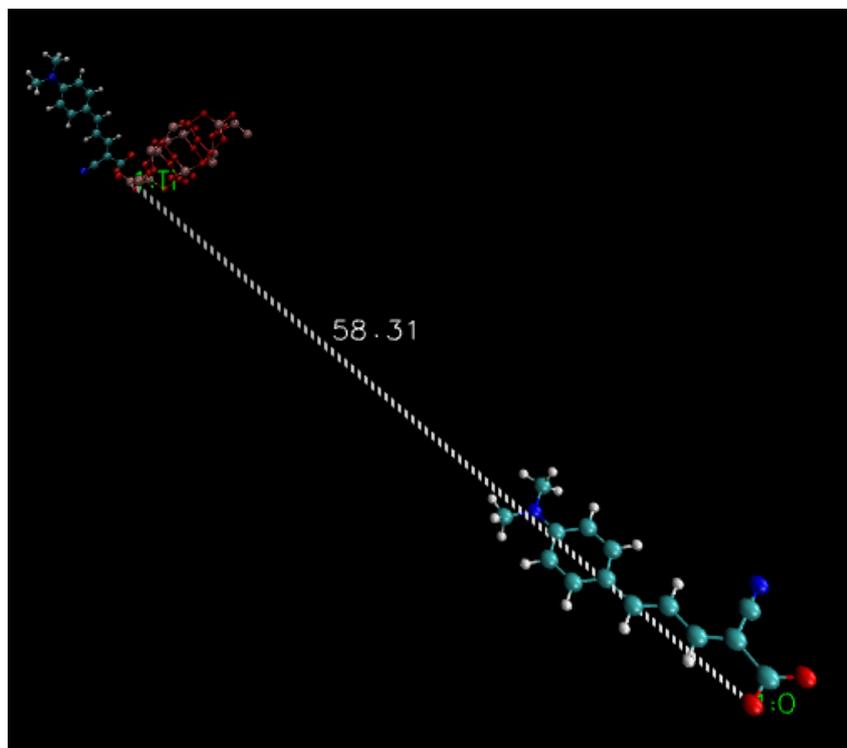


Figura 43 – Simulação teste de ancoragem considerando dois corantes e a nanopartícula. Um corante é adsorvido, mas o outro se mantém distante.

Finalizado o processo de ancoragem e identificado as configurações mais relevantes, separamos esta configuração composta por corante desprotonado + nanopartícula (amorfa ou cristalina) e passamos às simulações CBMC deste sistema. Em nossa abordagem buscamos encontrar configurações mais prováveis por meio de simulações clássicas, mas existem outras metodologias que buscam por exemplo otimizar a geometria do complexo (corante -  $\text{TiO}_2$ ) buscando energias de mínimo. No trabalho de Liu <sup>[145]</sup> por exemplo, é feita uma otimização de geometria com DFT de um complexo de rutênio N749 numa estrutura  $(\text{TiO}_2)_{28}$ . Nas próximas seções iremos tratar das simulações dos complexos corante - nanopartícula - meio solvente - lodeto.

## 6.3 Simulações clássicas: $\text{TiO}_2$ - Corante NKX-2553 Desprotonado - Solvente

O processo de transferência de carga do corante orgânico para a banda de condução da nanopartícula de  $\text{TiO}_2$  é um dos processos fundamentais relacionados à performance e eficiência da célula solar DSSCs. É importante também ter em mente os aspectos importantes que devem ser atendidos, como: (i) espectro de absorção dos corantes abrangendo uma faixa ampla, geralmente de 200 a 600 nm; (ii) os sistemas devem possuir uma forte transferência de carga, uma vez que os corantes são compostos por grupos doadores e aceptores de elétrons; (iii) níveis de energia HOMO - LUMO devem ser atendidos e espacialmente diferenciados, com o HOMO delocalizado preferencialmente no grupo doador e o LUMO se estendendo no grupo aceitador; (iv) atendimento ao diagrama de energia de Gerischer, com o nível LUMO do corante obrigatoriamente bem acima da borda da banda de condução do  $\text{TiO}_2$  (-4.0 eV em vácuo [39]) e o nível HOMO abaixo do potencial redox do eletrólito  $\text{I}^-$  (-4.90 eV em vácuo [1] [149]), o que contribui para uma rápida restauração do corante e evita que os elétrons que passaram à banda de condução, retornem ao corante oxidado. Do ponto de vista teórico e de modelagem molecular, tratar um sistema corante + nanopartícula + meio solvente + eletrólitos é algo complicado. Podemos citar vários trabalhos da literatura [40] [45] [145] que acabam não estudando o sistema como um todo, tratando em alguns casos apenas do corante e nanopartícula em solvente como modelo contínuo, ou então trabalhando apenas na interação corante - eletrólito  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ .

Tendo isto em mente e uma vez que já analisamos e entendemos as particularidades do espectro de absorção dos corantes em meio solvente, nesta seção passamos a considerar a nanopartícula, o corante desprotonado adsorvido e o meio solvente, buscando entender como acontece o processo de transferência de carga corante - nanopartícula e entender se a estrutura (amorfa ou cristalina) pode interferir no espectro de absorção do corante. Portanto, nesta seção e na próxima, trataremos das simulações finais que realizamos (21 a 28 da Tabela 1). Em nosso caso, embora tenhamos considerado uma estrutura de  $\text{TiO}_2$  relativamente menor se comparada à alguns trabalhos que citamos ao longo do texto, também queremos entender se tal estrutura se mostra eficiente quando analisamos a banda de absorção deste sistema.

De forma análoga às simulações considerando apenas os corantes em solução, realizamos novas simulações CBMC de um sistema mais completo e buscando modelar uma DSSCs de forma mais realista. Este novo sistema é composto pelo corante NKX-2553 em sua forma desprotonada e adsorvido à nanopartícula de  $\text{TiO}_2$ . O meio solvente é composto por 1000 acetonitrilas. De forma geral, o corante orgânico é tratado de forma flexível nas simulações, feitas no ensemble NPT a uma pressão 1 atm e temperatura de 298.15 K. O comprimento da caixa cúbica é de 45.26 Å (raio de corte de 20.82 Å) para a simulação com nanopartícula amorfa e 45.91 Å para o caso da nanopartícula cristalina (raio de corte de 21.12 Å). As densidades médias

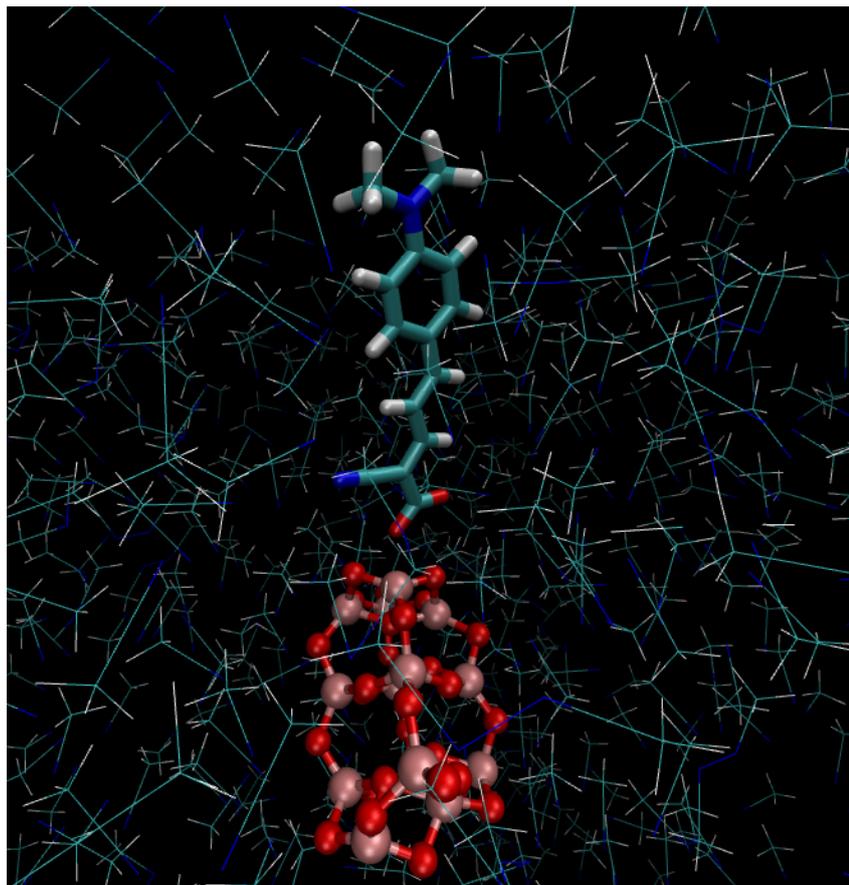


Figura 44 – Representação ilustrativa do sistema simulado. Indicamos aqui uma configuração composta pela nanopartícula de  $\text{TiO}_2$  amorfa, corante desprotonado e meio solvente.

calculadas em ambos os casos ficaram em  $0.77 \text{ g/m}^3$ , também em concordância com o valor experimental [30] [10]. Consideramos novamente  $3.2 \times 10^9$  passos de MC na etapa de produção / equilíbrio das simulações. A energia média de ligação entre o corante e a nanopartícula, obtida através das simulações, ficou em torno de  $-48 \text{ kcal/mol}$ . Novamente seguimos uma abordagem S-QM/MM e realizamos cálculos do espectro de absorção das configurações descorrelacionadas vindas de cada simulação, tomando como nível de cálculo o funcional B3LYP com a base 6-31G\* para todo sistema (átomos do corante,  $\text{TiO}_2$  e acetonitrila), conforme trabalhos citados [40]. As cargas da estrutura amorfa, cristalina e do corante desprotonado foram calculadas considerando a polarização do meio solvente acetonitrila, conforme descrevemos na seção anterior. No *Apêndice E* constam os parâmetros utilizados nas simulações. Na figura 44 temos a representação do sistema simulado.

Separando 100 configurações estatisticamente descorrelacionadas, foram realizados cálculos de TD-DFT para análise do espectro de absorção dos sistemas corante, meio solvente e nanopartícula amorfa e cristalina. Todos os cálculos foram feitos com o Gaussian 09. Em nossa abordagem consideramos o meio solvente acetonitrila como 500 cargas pontuais, ou seja, o cálculo TD-DFT foi feito no sistema corante NKX-2553 Desprotonado + nanopartícula

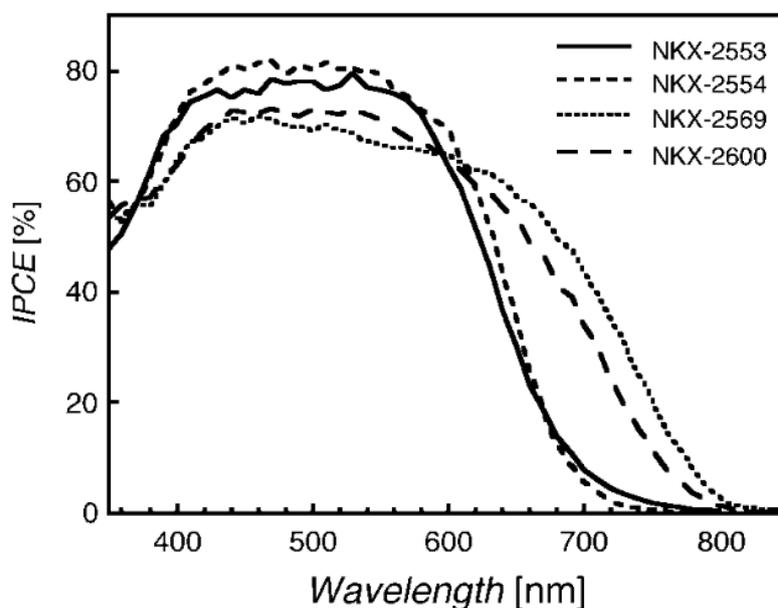


Figura 45 – IPCE, eficiência de conversão de fótons em corrente, medida para os corantes (—) NKX-2553, (- - -) NKX-2554 e (· · ·) NKX-2569. Figura extraída dos trabalhos experimentais [30] [10].

+ 500 cargas pontuais de acetonitrila. Também fizemos uma comparação desta abordagem com um cálculo feito em modelo contínuo e, um último caso, considerando 7 moléculas de acetonitrila explicitamente no cálculo QM e as demais apenas como cargas pontuais.

Embora o espectro experimental do corante na superfície da nanopartícula não tenha sido medido, visto que temos na literatura apenas o espectro experimental dos corantes de dialquilanilina em solução acetonitrila [30] [10], uma comparação que pode ser feita é através do desempenho medido de cada célula solar, ou índice de conversão em foto corrente. Mais propriamente falando, do IPCE (*incident photon to current conversion efficiency*). Nos trabalhos de Hara [30] [10], os índices IPCE foram medidos considerando os corantes (NKX-2553, NKX-2554 e NKX-2569) na presença de um eletrodo nanocristalino de  $\text{TiO}_2$  e o meio redox. A figura 45 representa o IPCE experimental.

Os espectros de absorção calculados para o corante NKX-2553 estão indicados na figura 46. É possível perceber um pico máximo de absorção em cada caso, o que sugere uma forte interação eletrônica entre o corante e a nanopartícula. Se analisarmos o IPCE da figura 45, mais precisamente a curva em linha sólida relativa ao corante NKX-2553, vemos que o início da curva é em 760 nm e que os valores de máximos (acima de 70%) se encontram na faixa de 460 a 600 nm. Podemos perceber que todas as curvas calculadas da figura 46 apresentam uma banda de absorção dentro da faixa de máximo IPCE, seja para a estrutura amorfa ou cristalina. As curvas indicadas como 500 cargas pontuais ou PCM, correspondem a convolução feita para 100 cálculos em cada caso. Já para 7 moléculas explícitas, consideramos apenas um cálculo de uma única configuração amorfa e cristalina. Na tabela 11, resumimos os valores de máxima

absorção e respectivas contribuições orbital de cada cálculo e metodologia utilizada, seja PCM, cargas pontuais ou explícitas.

Tabela 11 – Transições correspondentes a maior intensidade nos espectros de absorção dos corantes. Para cada caso indicamos a energia, força de oscilador entre colchetes e comprimento de onda no qual ocorre a intensidade máxima. Nas contribuições de cada orbital, entre parênteses indicamos a energia correspondente ao orbital e ao final a probabilidade de ocorrência. Nível B3LYP/6-31G\*.

Sistema	$E_{exc}$ (eV) [f]	$\lambda$ (nm)	Composição
NKX-2553 + $(TiO_2)_{14}$ Amorfa (PCM)	2.66 [0.33]	465	H (-5.13) $\rightarrow$ L + 9(-2.22) (44.56%)
			H (-5.13) $\rightarrow$ L + 8(-2.26) (25.05%)
			H (-5.13) $\rightarrow$ L + 7(-2.30) (19.33%)
NKX-2553 + $(TiO_2)_{14}$ Amorfa (500CP)	2.83 [0.60]	459	H (-5.15) $\rightarrow$ L + 5(-2.23) (29.03%)
			H (-5.15) $\rightarrow$ L + 4(-2.24) (17.43%)
			H-1 (-5.68) $\rightarrow$ L + 3(-2.29) (12.86%)
NKX-2553 + $(TiO_2)_{14}$ Amorfa (7exp )	2.62 [0.45]	473	H (-4.61) $\rightarrow$ L + 7(-1.80) (77.37%)
			H (-4.61) $\rightarrow$ L + 6(-1.81) (10.00%)
			H-1 (-4.61) $\rightarrow$ L + 8(-1.71) (3.27%)
NKX-2553 + $(TiO_2)_{14}$ Cristalina (PCM)	2.74 [1.01]	453	H (-5.09) $\rightarrow$ L + 7(-2.16) (39.36%)
			H (-5.09) $\rightarrow$ L + 5(-2.20) (26.21%)
			H-1 (-5.94) $\rightarrow$ L(-2.53) (15.43%)
NKX-2553 + $(TiO_2)_{14}$ Cristalina (500CP)	2.84 [0.87]	437	H (-4.56) $\rightarrow$ L + 4(-1.69) (37.42%)
			H (-4.56) $\rightarrow$ L + 3(-1.72) (21.79%)
			H-1 (-5.19) $\rightarrow$ L + 3(-1.72) (11.29%)
NKX-2553 + $(TiO_2)_{14}$ Cristalina (7exp )	2.76 [0.53]	449	H (-4.47) $\rightarrow$ L + 4(-1.63) (37.78%)
			H (-4.47) $\rightarrow$ L + 6(-1.49) (27.08%)
			H (-4.47) $\rightarrow$ L + 7(-1.42) (8.16%)

Os valores de máxima absorção calculados apresentam uma concordância com a faixa de máxima intensidade medida no IPCE (faixa de 460 a 600 nm). Para a estrutura amorfa, obtivemos valores de máxima absorção em 465, 459 e 473 nm para o espectro de absorção calculado em PCM, 500 cargas pontuais e 7 moléculas explícitas respectivamente. Já para a estrutura cristalina, os valores de máximo são obtidos em 453 nm (PCM), 437 nm (500 cargas pontuais) e 449 nm (moléculas explícitas). Percebe-se que o cálculo considerando apenas o embedding eletrostático do solvente em 500 cargas pontuais, desloca as curvas para maiores energias, seja na estrutura amorfa ou cristalina. Portanto, o campo eletrostático acaba separando os orbitais na excitação eletrônica, aumentando a diferença entre os orbitais envolvidos.

A estrutura amorfa, se mostra sensível quando consideramos o solvente explicitamente, pois a curva em amarelo pontilhado se desloca para o vermelho e mais se aproxima da banda máxima experimental. No caso da estrutura cristalina, quando consideramos moléculas explícitas

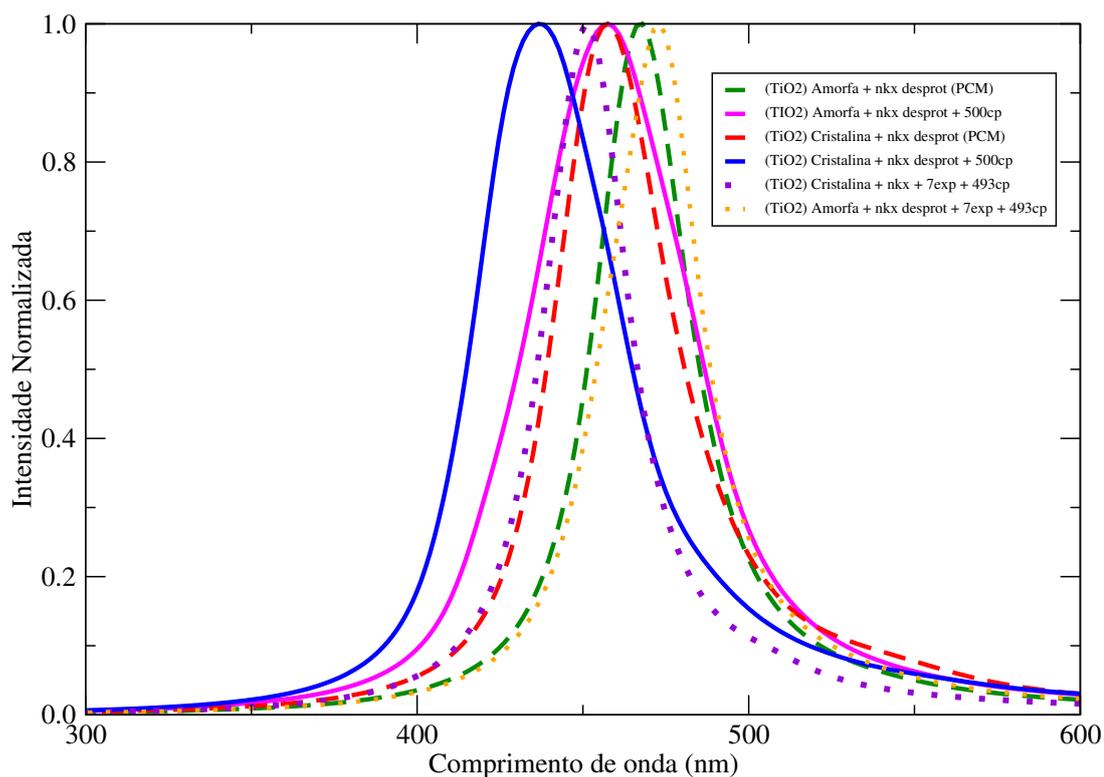


Figura 46 – Espectros de absorção calculados para os sistemas nanopartícula (amorfa ou cristalina) + corante + meio solvente. Nível B3LYP/6-31G\*.

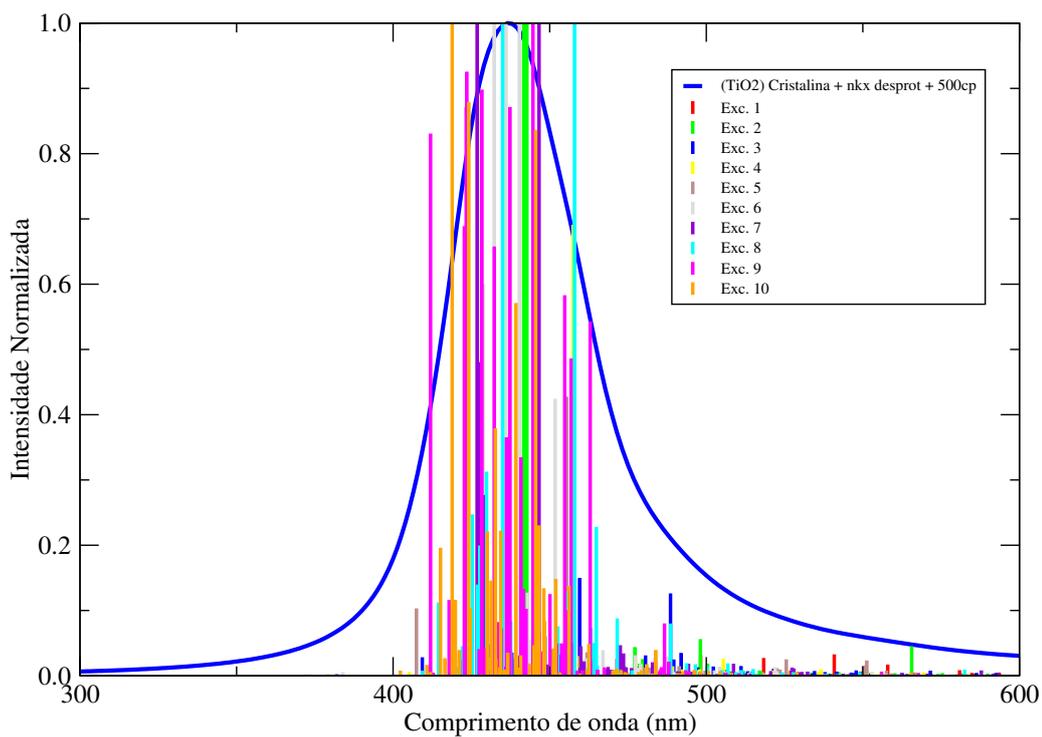
também temos um desvio para o vermelho. O que acontece é que ao se considerar moléculas explicitamente, colocamos mais interação no sistema, aumentamos o número de elétrons no cálculo e conseqüentemente há mais funções de onda. Essa melhoria na função de onda tende a ocasionar uma redução de energia e conseqüente um desvio para o vermelho. Porém, esse nosso cálculo com 7 moléculas explícitas e 493 cargas pontuais, corresponde a apenas uma configuração e, com isso, não podemos ter uma média estatística das convoluções, como é visto para as demais curvas convoluídas em PCM ou 500 CP.

Comparando ao máximo de absorção calculado anteriormente sem a nanopartícula e considerando apenas o corante NKX-2553 em solução de 500 cargas pontuais (valor de 462 nm, 1º estado excitado, tabela 4), temos uma diferença de 3 nm para o azul no caso em que agora consideramos o corante, estrutura amorfa e 500 cargas pontuais. Esta mesma diferença é de 25 nm para a situação corante + estrutura cristalina + 500 cargas pontuais de solvente, pois tínhamos 462 nm para o caso do corante em solução e agora 437 nm para o corante ancorado à nanopartícula cristalina. O deslocamento entre as curvas calculadas pode ser entendido de certa forma como um efeito de geometria no sistema, visto que em cada caso tratamos de estruturas diferentes, pois em uma o corante estava isolado e nesta última ancorado à nanopartícula. No trabalho de Agrawal e colaboradores<sup>[40]</sup> eles obtiveram uma intensidade máxima de absorção de 452 nm (2.74 eV) para o corante NKX-2553 isolado e em modelo contínuo acetonitrila. Já para o corante adsorvido em uma nanopartícula  $(\text{TiO}_2)_{38}$  e também

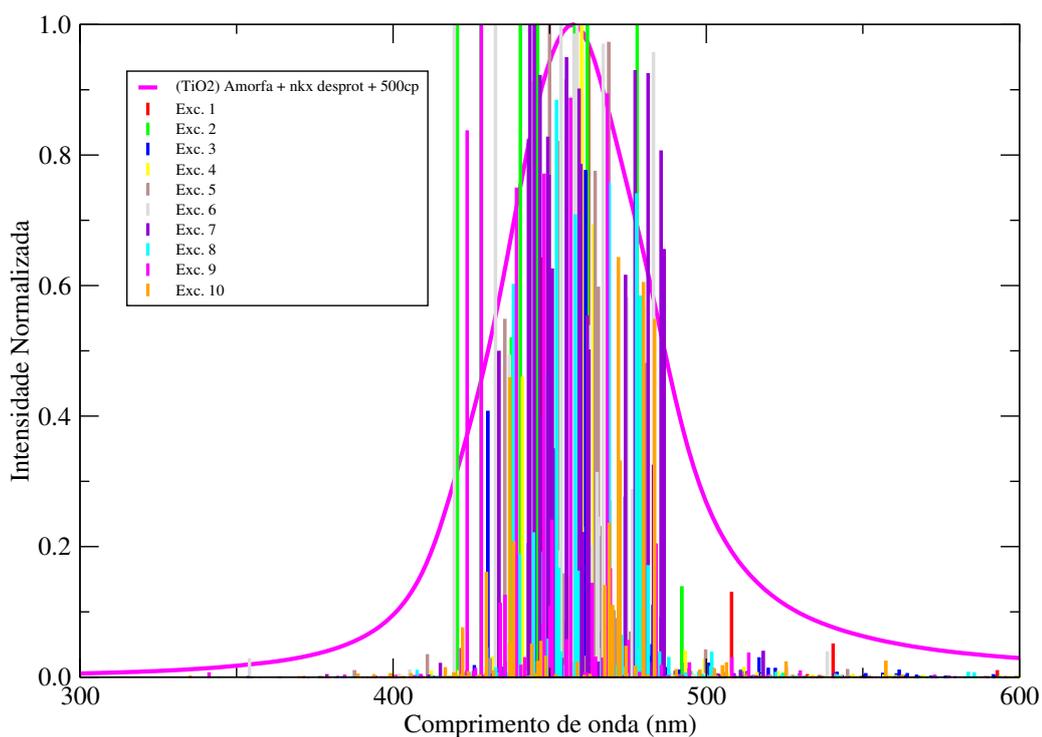
em PCM acetonitrila, o valor obtido foi de 553 nm (2.24 eV). Com isto temos uma diferença em torno de 100 nm neste caso para uma estrutura maior. Nosso deslocamento calculado fica em 3 nm (Amorfa) e 25 nm (Cristalina), como já citamos e, portanto, bem inferior ao caso de um sistema com nanopartícula maior. Isto corrobora com a ideia de que o espectro é sensível à geometria considerada, inclusive ao considerarmos que as curvas para geometria amorfa e cristalina apresentam diferentes máximos. Entretanto, nossa abordagem consegue descrever bem o espectro de absorção apresentando máximos na região do IPCE.

No trabalho experimental de Hara <sup>[30]</sup>, a preparação do fotoeletrodo nanocristalino de  $\text{TiO}_2$  é uma composição de nanopartículas em torno de 100 nm que são espalhadas na superfície. Também o trabalho experimental de Pelet, Grätzel e Moser <sup>[150]</sup> citam eletrodos compostos por nanopartículas com tamanhos de 50 nm. Com isto, podemos pensar que uma possível justificativa para o alargamento do IPCE medido experimentalmente, é na verdade a composição do eletrodo por nanopartículas maiores de diversos tamanhos, o que pode vir a justificar o alargamento da banda na faixa de 460 a 600 nm.

De forma similar como fizemos para os corantes em solução, podemos analisar a contribuição de cada excitação no espectro calculado. Para tanto, na figura 47 apresentamos novamente os espectros de absorção do corante desprotonado ancorado à superfície amorfa (curva rosa) e a superfície cristalina (curva azul), considerando o meio solvente como 500 cargas pontuais, mas agora representando as excitações por barras verticais. Podemos notar que tanto para a estrutura cristalina quanto a amorfa, as excitações se espalham por toda a faixa de 400 a 600 nm. Para a estrutura cristalina, a intensidade máxima ocorre na nona excitação (Exc. 9) e vemos que ela se diversifica por toda a banda. O mesmo acontece para a amorfa, cuja intensidade máxima se dá no oitavo estado excitado (Exc. 8). Ao contrário do que vimos para o caso do corante apenas em solução, em que o primeiro estado excitado era bem definido na banda máxima, para o caso dos corantes e nanopartícula a banda máxima é composta por uma diversidade de excitações que se espalham até 600 nm e, desta forma, justificam o fato de que o corante absorve luz nesta faixa.



(a) Espectro calculado: Estrutura Cristalina + corante + 500 CP



(b) Espectro calculado: Estrutura Amorfa + corante + 500 CP

Figura 47 – Espectros calculados para o corante desprotonado, nanopartícula amorfa/cristalina e 500 cargas pontuais de acetonitrila, mas agora representando as excitações por barras verticais. Nível B3LYP/6-31G\* e os espectros foram convoluídos a partir da soma de funções lorentzianas de largura 0.08 eV.

Também é importante analisar as posições relativas dos níveis orbitais HOMO e LUMO dos corantes adsorvidos, com relação a banda de condução da nanopartícula de Titânio, pois isto afeta de forma geral a eficiência da célula solar. No capítulo 5, analisamos os níveis de excitação dos corantes individualmente. Agora nesta seção procuramos entender o que ocorre com os orbitais considerando o sistema como um todo. Para todas as estruturas, o orbital HOMO está completamente no corante. No caso amorfa PCM, vemos que a transição mais representativa é uma excitação do tipo  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+9$ , conforme tabela 11. Olhando os respectivos orbitais, na figura 48, vemos que no caso HOMO há uma delocalização completa no corante. No  $\text{LUMO}+9$  parte da carga do grupo doador do corante passa para o grupo aceitador e também delocaliza para a nanopartícula. A mesma situação acontece para o caso amorfa (500 cp) com a transição  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+5$  e para a amorfa (7 exp) com transição  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+7$ , como é visto nas figuras 49 e 50. Ambos os casos apresentam delocalização de orbital LUMO na nanopartícula e corante. Isto sugere um possível caminho de transferência de carga, iniciando no grupo doador de elétrons do corante, passando para o grupo aceitador e por fim para a nanopartícula. Também temos outras excitações intermediárias e com menores coeficientes, como por exemplo a excitação  $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}+3$  para o caso amorfa (500CP), onde a delocalização de orbitais é diretamente do corante para nanopartícula. No modelo considerando o solvente explícito, percebemos que não há participação do meio solvente na contribuição orbital, como pode ser visto na figura 50.

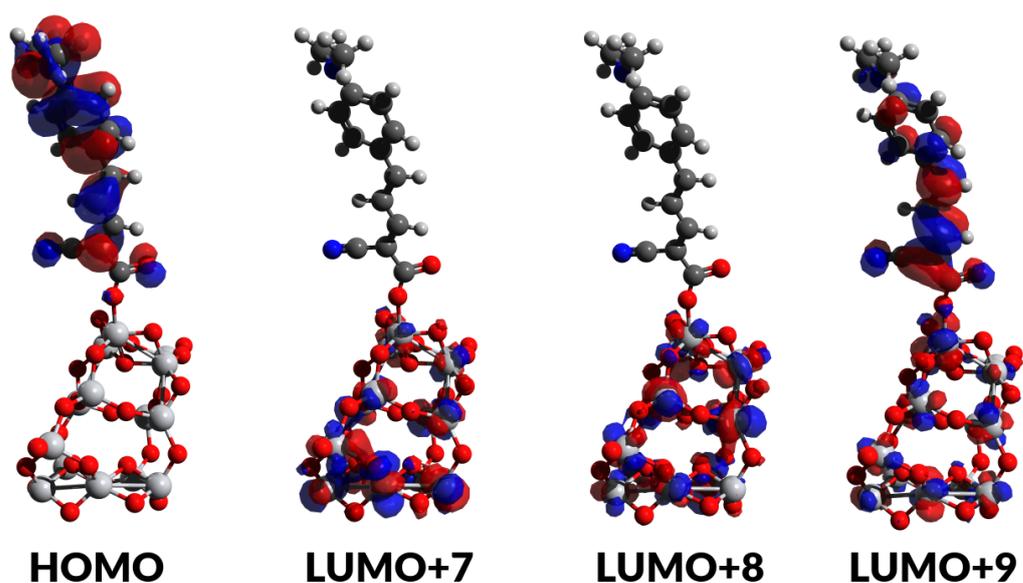


Figura 48 – Orbitais envolvidos na excitação de maior intensidade para o sistema NKX-2553 +  $(\text{TiO}_2)_{14}$  Amorfa (PCM).

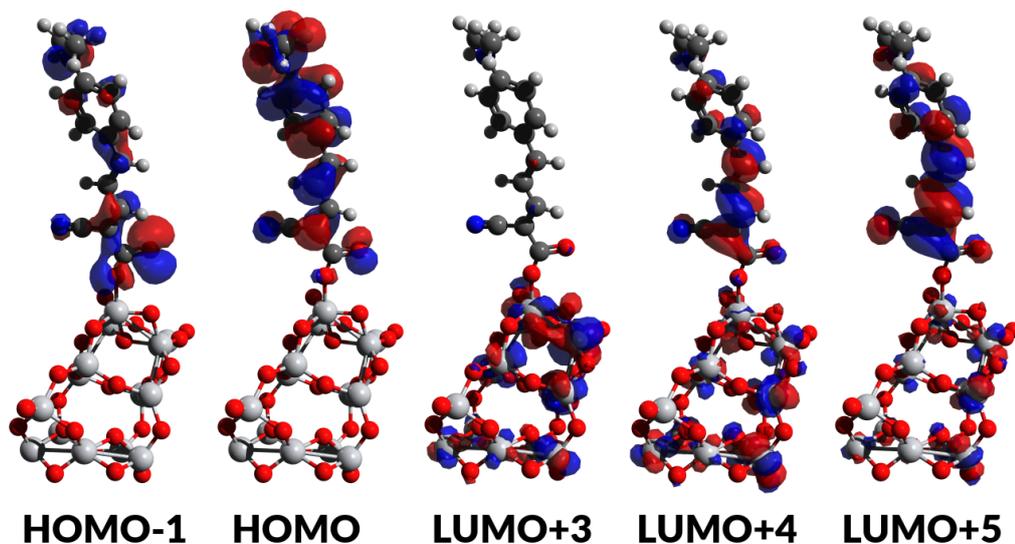


Figura 49 – Orbitais envolvidos na excitação de maior intensidade para o sistema NKX-2553 +  $(TiO_2)_{14}$  Amorfa (500CP).

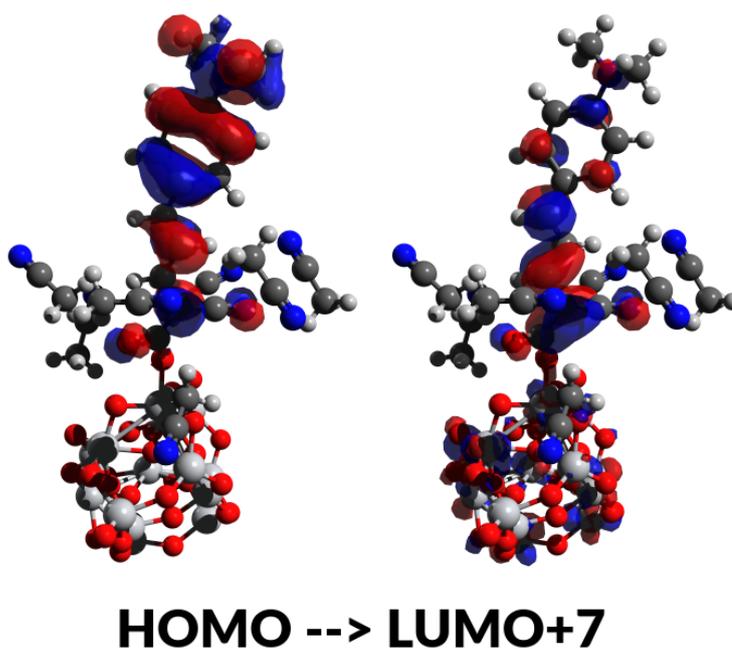


Figura 50 – Excitação  $HOMO \rightarrow LUMO+7$  para o caso NKX-2553 +  $(TiO_2)_{14}$  Amorfa (7exp). Não há contribuição de orbital das 7 acetonitrilas consideradas explicitamente no cálculo TD-DFT.

Para a estrutura cristalina, a excitação mais representativa para o caso de cargas pontuais ou moléculas explícitas, foi uma delocalização completa do orbital HOMO distribuído pelo corante, para os orbitais desocupados da nanopartícula. As principais excitações são HOMO  $\rightarrow$  LUMO+7 (PCM), HOMO  $\rightarrow$  LUMO+4 (500 cargas pontuais) e HOMO  $\rightarrow$  LUMO+4 (solvente explícito). Os orbitais envolvidos no caso PCM e cargas pontuais estão representados nas figuras 51 e 52.

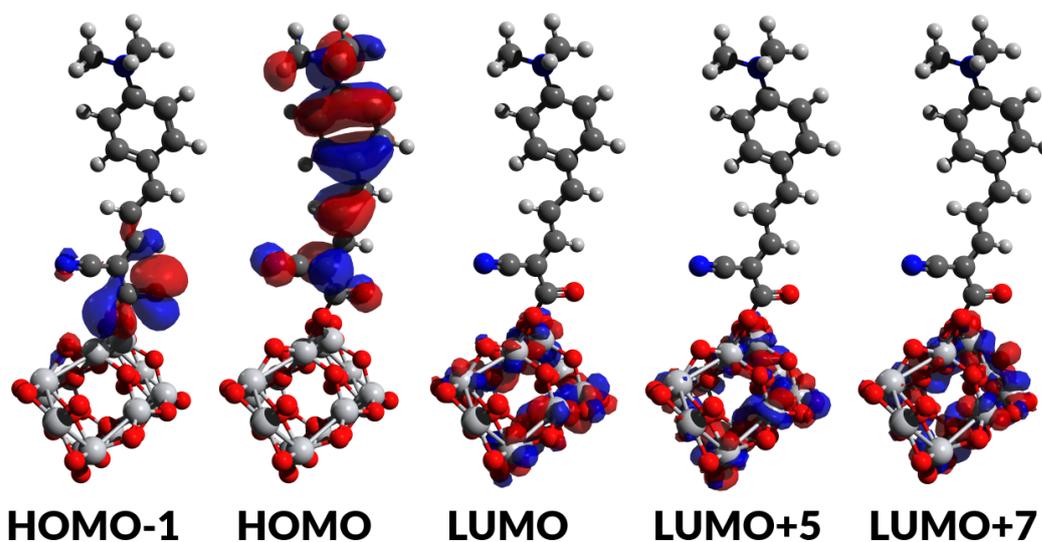


Figura 51 – Orbitais envolvidos na excitação de maior intensidade para o sistema NKX-2553 +  $(\text{TiO}_2)_{14}$  Cristalina (PCM).

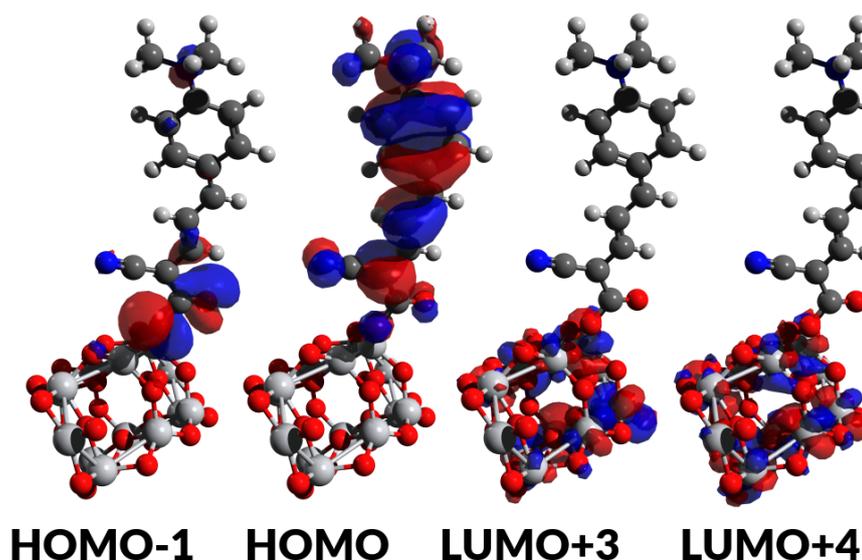


Figura 52 – Orbitais envolvidos na excitação de maior intensidade para o sistema NKX-2553 +  $(\text{TiO}_2)_{14}$  Cristalina (500CP).

A excitação HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+3 (figura 53) para o caso com a estrutura cristalina (500cp), também indica uma transferência envolvendo o grupo ácido de ancoragem do corante para a nanopartícula, o que foi visto também para o caso da amorfa. Isto sugere uma forte interação entre o corante e o  $TiO_2$ , indicando um possível mecanismo direto de transferência de carga. O nível HOMO-1 está delocalizado no grupo de ancoragem do corante, enquanto que o LUMO+3 se encontra totalmente na nanopartícula.

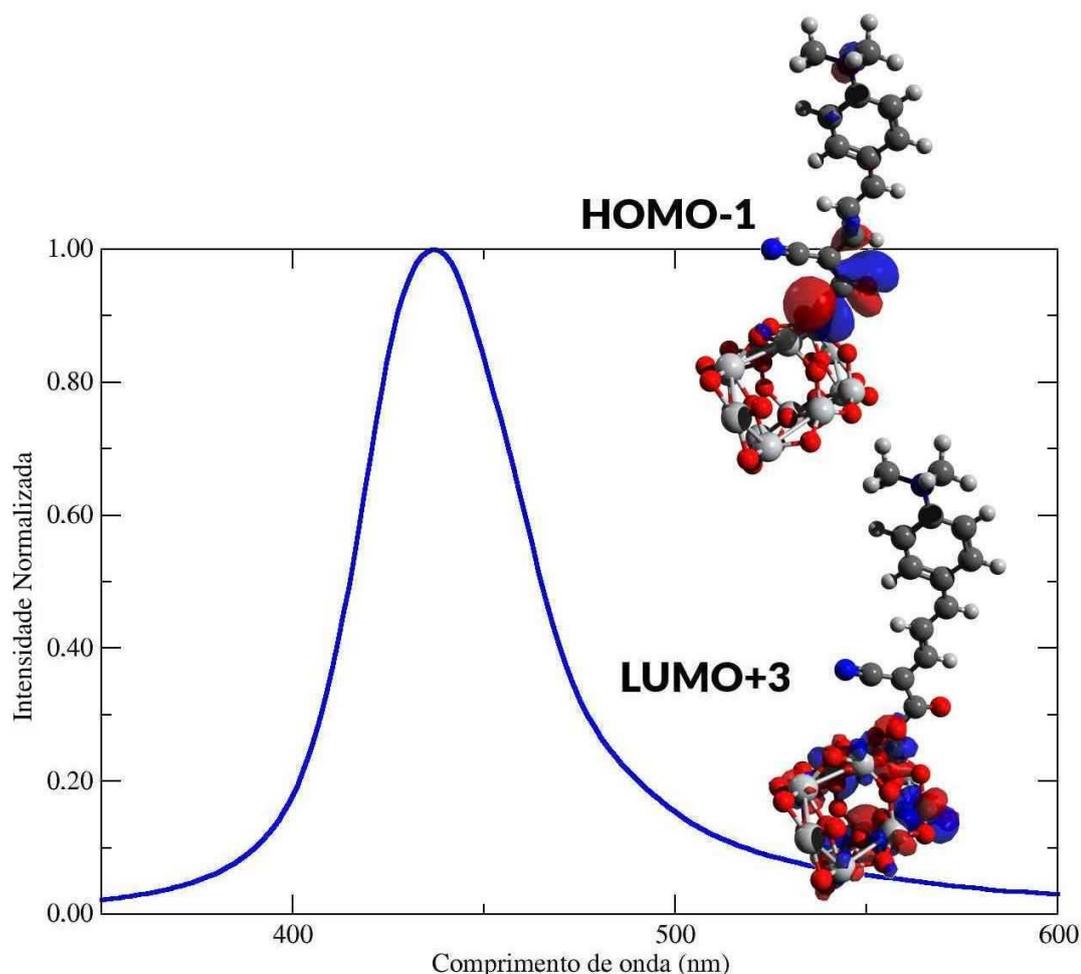


Figura 53 – Excitação HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+3 para o caso NKX-2553 +  $(TiO_2)_{14}$  Cristalina (500CP). Também indicamos a curva do espectro de absorção calculado para este caso.

Uma análise qualitativa sobre a transferência de elétron entre corante e nanopartícula pode ser feita através das ferramentas de análise do programa TheoDORE <sup>[151]</sup>. Considerando a nanopartícula como um fragmento (1) e o corante como outro (fragmento 2), podemos fazer uma análise do estado excitado com base nestes fragmentos e entender a característica da excitação por meio de uma representação elétron-buraco do sistema. Na figura 54, temos uma representação indicando 2 fragmentos nomeados como  $TiO_2$  e NKX-2553 e as excitações relacionadas à transferência de carga.

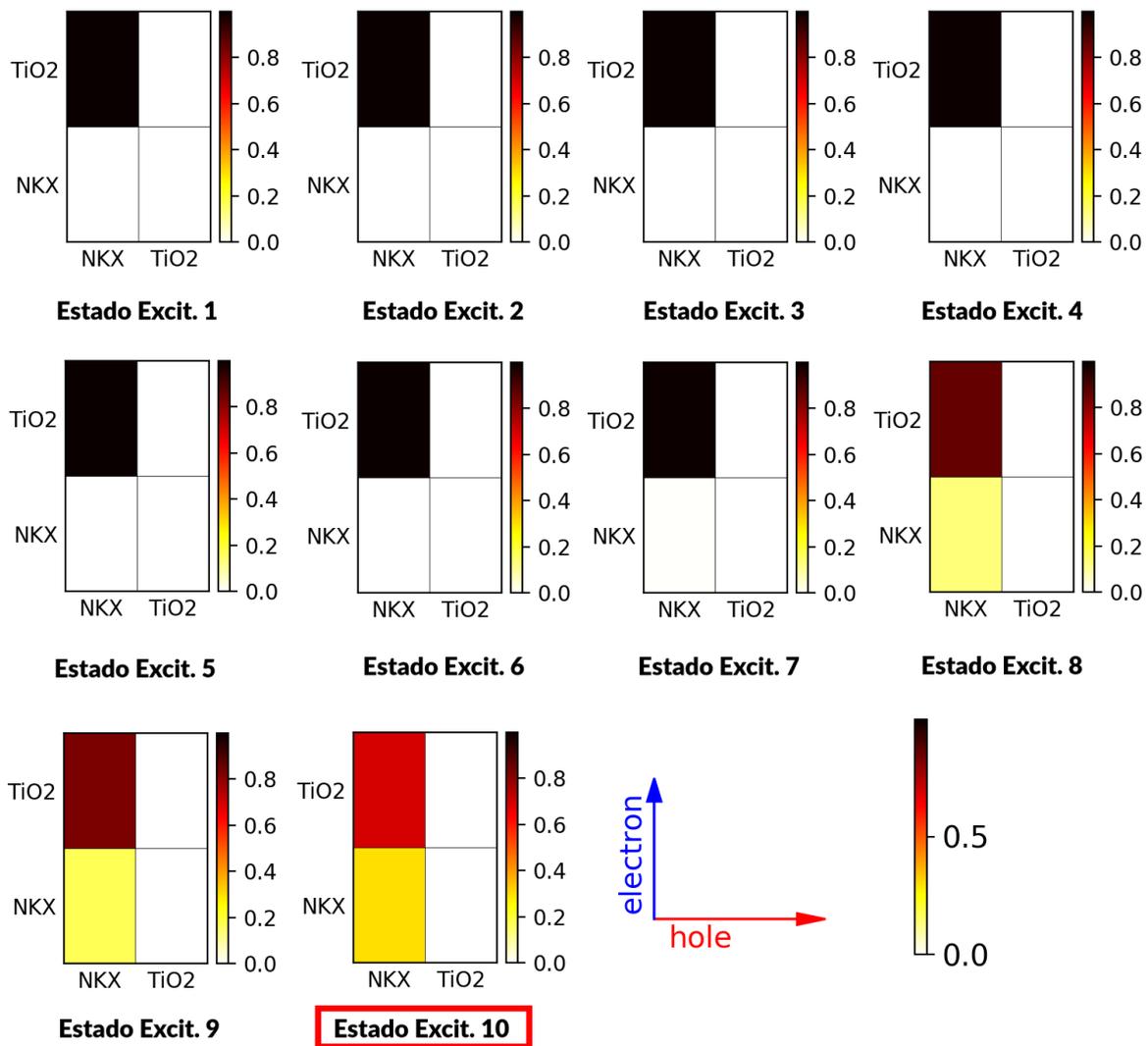


Figura 54 – Diferentes tipos de excitações distribuídas entre o corante e a nanopartícula amorfa. As excitações dos estados 1 a 7 correspondem a transferências de carga NKX- $\text{TiO}_2$ . Já os demais estados são excitações locais no corante e parciais na nanopartícula.

Com esta divisão, podemos entender cada uma das 10 excitações do cálculo feito em PCM por exemplo, caracterizando cada estado a partir da ideia elétron-buraco. O eixo da vertical indica a densidade eletrônica, enquanto que o eixo horizontal é o buraco. O que vemos é que no cálculo da estrutura NKX-2553 +  $(\text{TiO}_2)_{14}$  Amorfa (PCM), por exemplo, as sete primeiras excitações, que são excitações com baixa força de oscilador, correspondem na verdade a uma transferência de carga (CT) para o  $\text{TiO}_2$ , uma vez que pela figura, para estes estados temos densidade em cor escura para elétrons no  $\text{TiO}_2$  (vertical) e buraco para o NKX (eixo horizontal). Já os estados excitados oito, nove e dez são excitações locais no próprio corante. A partir do estado 8 a densidade eletrônica, representada aqui em cor, se reduz para a nanopartícula, enquanto que começa a aparecer para o corante. O décimo estado excitado deste caso NKX-2553 +  $(\text{TiO}_2)_{14}$  Amorfa (PCM), possui maior contribuição em orbital do tipo

H (-5.13)  $\rightarrow$  L+9 (-2.22) (44.56 %), onde temos o HOMO delocalizado totalmente no corante e o LUMO+9 delocalizado principalmente no grupo aceitador do corante e na nanopartícula, o que justifica uma transferência local entre os grupos doador - aceitador do corante e também uma transferência parcial de carga para a nanopartícula. A figura 55 apresenta este conceito.

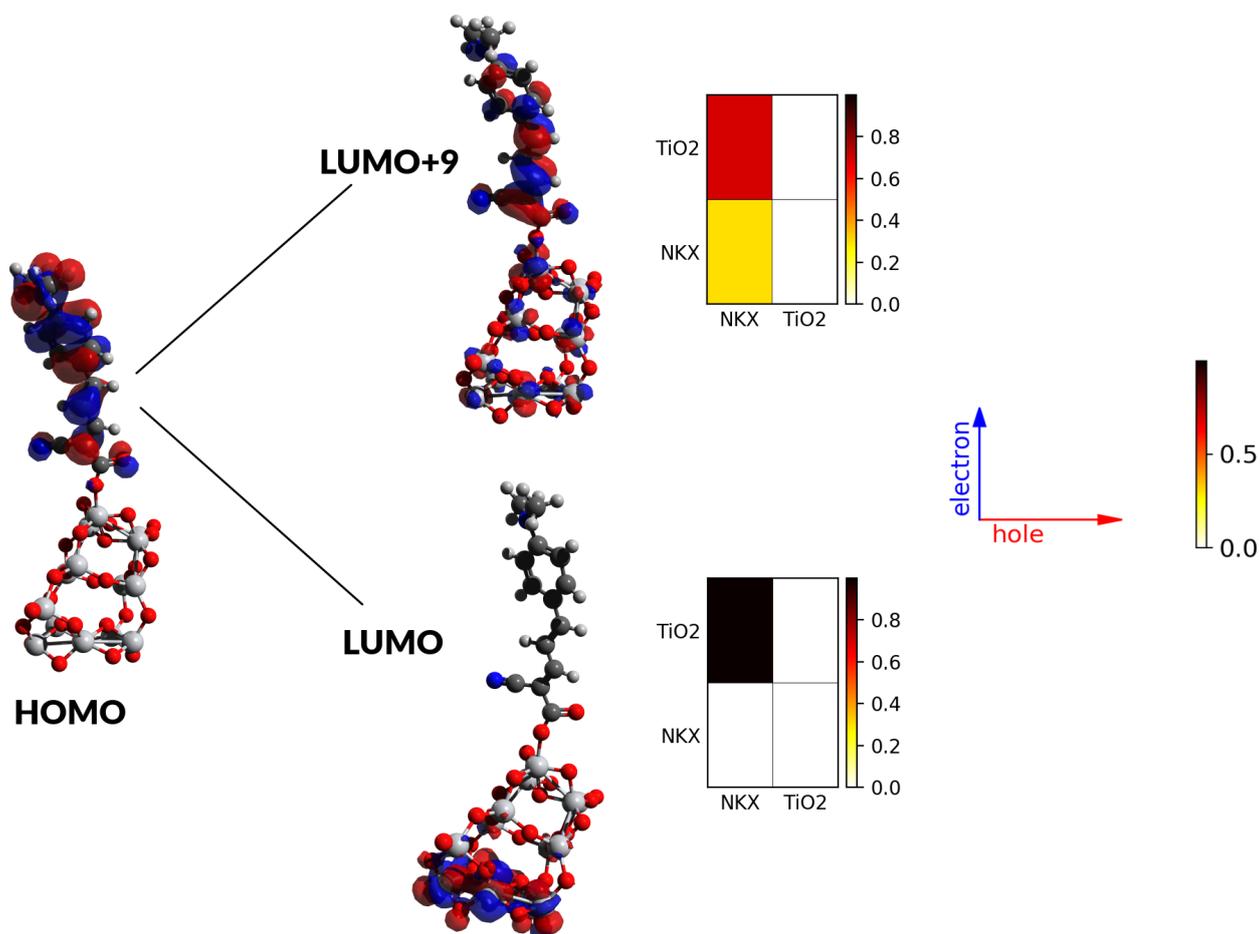


Figura 55 – Excitação H (-5.13)  $\rightarrow$  L+9 (-2.22) (44.56 %) para o décimo estado excitado calculado para a estrutura amorfa PCM. Para este caso temos uma excitação local no corante e parcialmente na nanopartícula. Aqui também indicamos a excitação HOMO - LUMO [ H (-5.13)  $\rightarrow$  L (-2.91) (99.60 %)], no primeiro estado excitado, que corresponde a uma transferência de carga.

Estas análises corroboram com a ideia de um caminho de transferência de carga, ou seja, grupo doador de elétrons do corante → grupo aceitador → nanopartícula. A rápida ou quase instantânea transferência de elétrons, pode ser justificada por um forte acoplamento entre nanopartícula e corante. O que vemos é que na intensidade máxima do espectro de absorção, por exemplo os casos HOMO - LUMO+7 (cristalina PCM) ou HOMO - LUMO+4 (cristalina 500CP), presentes nas figuras 51 e 52, temos ou uma transferência completa de carga corante-nanopartícula, que se tornam resultados positivos nos processos de uma DSSC. Este tempo de injeção do elétron do corante para banda de condução da nanopartícula é estudado e estimado por vários autores [152] [153] como 10 a 25 fs para complexos N3/N719 de rutênio ligados às estruturas de TiO<sub>2</sub>. Hagfeldt e colaboradores [1] também indicam em seus trabalhos que um tempo da ordem de femtosegundos é observado para complexos de rutênio ancorados à superfície do TiO<sub>2</sub>. Para o caso de DSSCs, sugerem que este tempo de injeção do elétron à banda de condução, seja comparado ao tempo de decaimento do estado excitado ao estado fundamental do corante. Para atingir uma transferência de elétrons em uma escala de tempo tão curta, é preciso acoplamento eletrônico forte através do grupo ácido COOH de ancoragem do corante à nanopartícula, além de uma alta densidade de estados do semiconductor desocupado, ou seja, orbitais virtuais LUMO da nanopartícula abaixo do LUMO do corante, de certa forma "cercando" o estado excitado do corante.

Por fim, na tabela 12 e figura 56, indicamos o níveis HOMO-LUMO de cada caso e as respectivas diferenças. Na figura 56 também estão indicadas as demais excitações envolvidas na intensidade máxima do espectro de absorção calculado. As posições relativas dos níveis HOMO - LUMO estão presentes e relacionadas com a banda de condução do TiO<sub>2</sub>. São apresentados os casos para modelo contínuo (PCM), 500 cargas pontuais (500 CP) e 7 moléculas explícitas juntamente com 493 cargas pontuais (Expl.).

Tabela 12 – Níveis HOMO e LUMO calculados para os sistemas corante + nanopartícula (amorfa/cristalina) em meio solvente. Nível B3LYP/6-31G\*.

Sistema	Energia (eV)		Gap (eV)
	HOMO	LUMO	
NKX-2553 + (TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Amorfa (PCM)	-5.13	-2.91	2.22
NKX-2553 + (TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Amorfa (500cp)	-5.15	-2.52	2.63
NKX-2553 + (TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Amorfa (7exp + 493cp)	-4.61	-2.28	2.33
NKX-2553 + (TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Cristalina (PCM)	-5.09	-2.75	2.34
NKX-2553 + (TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Cristalina (500cp)	-4.56	-2.10	2.46
NKX-2553 + (TiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> Cristalina (7exp + 493cp)	-4.47	-2.04	2.43

Vemos que para o caso PCM, obtivemos tanto para a estrutura amorfa quanto para cristalina gaps HOMO - LUMO muito próximos do valor calculado por Agrawal [40]. Nossas diferenças neste caso ficaram em 2.22 eV (amorfa) e 2.34 eV (cristalina), enquanto que o valor obtido por Agrawal para uma estrutura (TiO<sub>2</sub>)<sub>38</sub> foi de 2.24 eV. Podemos perceber que há um

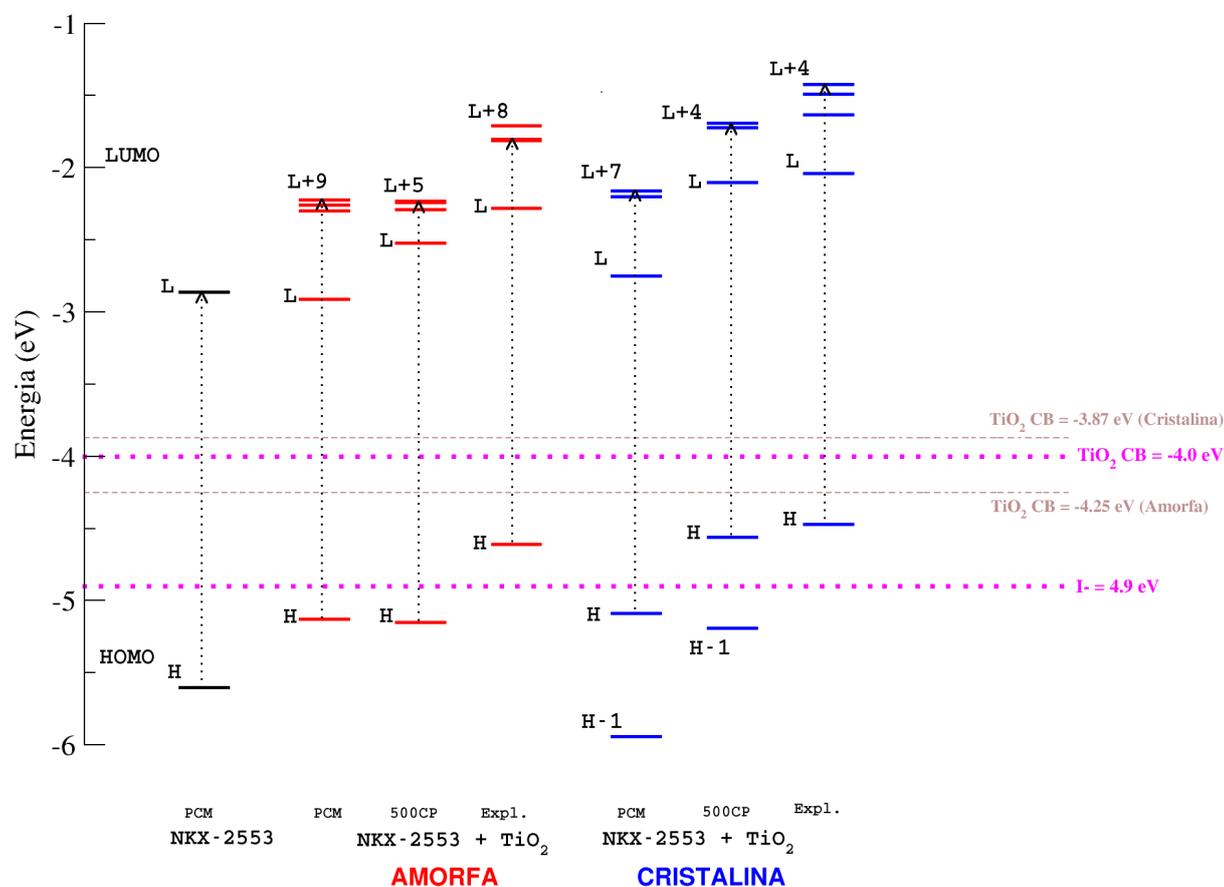


Figura 56 – Diagrama de níveis dos orbitais envolvidos na excitação de maior intensidade para os casos estudados. Em cor vermelha, estão as excitações obtidas com a estrutura amorfa. A cor azul representa o caso para a cristalina. O corante apenas em solução (PCM) e sem a presença da nanopartícula está na cor preto. Também indicamos os níveis da banda de condução experimental e calculado para o  $\text{TiO}_2$  e o nível do potencial redox  $\text{I}^-$ .

efeito de geometria e estrutura, uma vez que consideramos um caso amorfo e outro cristalino, e que tal efeito altera os níveis de energia. Vemos que todos os níveis LUMO se encontram acima da banda de condução, favorecendo a transferência de elétrons, como já comentado anteriormente. O efeito do solvente também se mostra presente, uma vez que ao passarmos do caso PCM para cargas pontuais ou explícitas, houve mudança de nível dos orbitais e, de certa forma, apenas o campo eletrostático com 500 cargas pontuais (500CP) tende a afastar os orbitais. Em alguns casos, vemos que o HOMO se encontra acima do potencial redox do iodeto, o que tende a desfavorecer a restauração do corante quando o mesmo se encontra oxidado. Nesta próxima e última seção, serão discutidas as simulações que também consideram o iodeto no sistema.

## 6.4 A interação do Iodeto com o sistema $\text{TiO}_2$ - Corante - Solvente

Com o objetivo de se buscar simulações mais realistas para a situação em que o iodeto esteja presente no sistema, nesta última seção buscamos melhorar as análises feitas anteriormente na seção 5.3. Embora um entendimento completo do mecanismo de restauração e recombinação envolvendo o corante e os eletrólitos ainda não tenha sido alcançado completamente <sup>[154]</sup>, pois não se sabe se a restauração ocorre com  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2^-$  ou  $\text{I}_3^-$  <sup>[149]</sup>, a ideia básica aqui é entender como será a interação do iodeto e o possível processo de restauração do corante quando estiver oxidado, mas agora tratando o sistema completo, ou seja, nanopartícula, o corante desprotonado e ancorado, meio solvente e iodeto. Na seção 5.3 não havíamos considerado o  $\text{TiO}_2$ , então a pergunta que surge agora é se a nanopartícula pode afetar ou não a questão do iodeto amostrar posições relativamente próximas ao corante, uma vez que agora levamos em conta todos os fatores do funcionamento da DSSC e também o solvente é tratado explicitamente.

Na literatura há um conhecimento aceito de que os corantes adsorvidos atuam de certa forma como uma camada isolante, mantendo o eletrólito reduzido longe do contato direto com a superfície da nanopartícula  $\text{TiO}_2$ , <sup>[155]</sup> <sup>[156]</sup>. Também alguns trabalhos <sup>[155]</sup> <sup>[157]</sup> <sup>[158]</sup> <sup>[159]</sup> sugeriram a ideia de que alguns átomos ou grupos químicos específicos, podem fornecer sítios de ligação para  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2^-$  ou  $\text{I}_3^-$ , podendo aumentar sua concentração próximo à superfície do  $\text{TiO}_2$  e do corante, por exemplo, e assim acelerando os processos de restauração. Atualmente, muitos estudos experimentais e teóricos têm sido feitos e direcionados a se entender as interações entre o corante oxidado e o iodeto  $\text{I}^-$  e quais suas implicações no mecanismo de regeneração do corante <sup>[1]</sup> <sup>[159]</sup> <sup>[160]</sup>. Tuikka e colaboradores mostraram evidências experimentais onde o iodo está ligado a grupos tiocianato ( $\text{SCN}^-$  - enxofre, carbono e nitrogênio) de corantes, compostos por complexos de rutênio N3 <sup>[159]</sup>. No aspecto teórico, Pastore e colaboradores <sup>[154]</sup> desenvolvem um trabalho onde inicialmente é feita uma otimização de geometria em vácuo e em modelo contínuo acetonitrila usando DFT / MP2, para corantes da classe de cumarina juntamente com o eletrólito. Em seguida, uma dinâmica ab initio é feita mas agora considerando também uma estrutura  $(\text{TiO}_2)_{38}$ .

Dentro deste contexto exposto, em nosso trabalho realizamos simulações CBMC para situações de corante NKX-2553 desprotonado e desprotonado oxidado, adsorvidos na superfície de  $\text{TiO}_2$ , e considerando todo meio solvente explicitamente nas simulações juntamente com um ou dois iodetos, como pode ser visto nas figuras 57 e 58. As simulações foram realizadas no ensemble NPT, considerando 1 e 2 iodetos juntamente com o sistema corante-nanopartícula amorfa-solvente, a uma temperatura de 298.15 K e pressão de 1 atm. As cargas da estrutura amorfa  $(\text{TiO}_2)_{14}$  e do corante desprotonado e desprotonado oxidado foram calculadas com DFT, considerando a polarização do meio solvente em modelo contínuo acetonitrila e usando o funcional B3LYP com base 6-31G\* para a nanopartícula e aug-cc-pVDZ para o corante. No apêndice E constam os valores de cargas, coordenadas e campo de força utilizados nestas

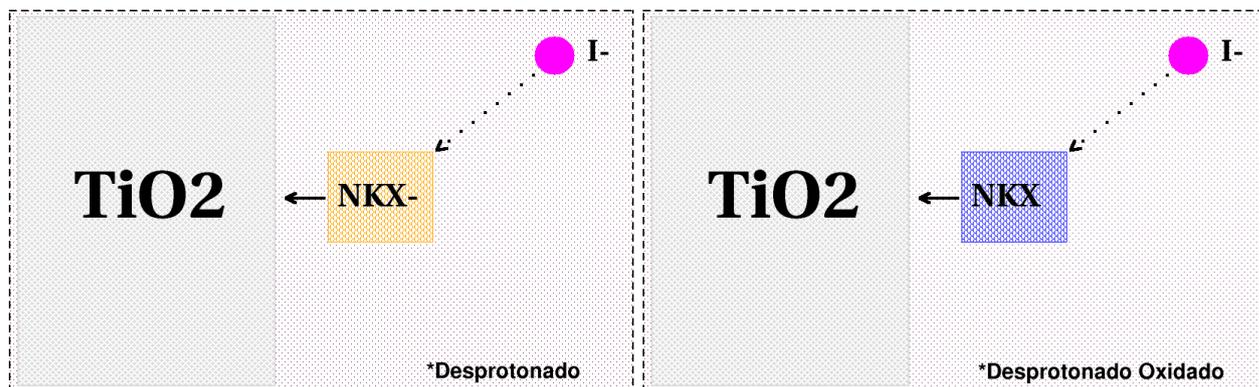


Figura 57 – Simulações CBMC do sistema corante, nanopartícula,  $\text{I}^-$  e solvente.

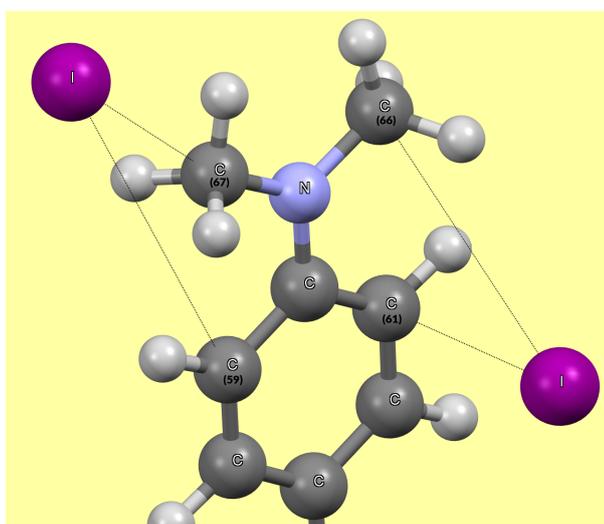


Figura 58 – Regiões de interação corante - eletrólito analisadas durante as simulações CBMC. Nas simulações consideramos também a nanopartícula amorfa  $(\text{TiO}_2)_{14}$  e 1000 acetonitrilas como solvente.

simulações. Novamente para o iodeto utilizamos os parâmetros não ligados  $\epsilon = 0.070$  kcal/mol e  $\sigma = 5.40 \text{ \AA}$  [120]. Consideramos  $1.6 \times 10^9$  passos MC na etapa de equilíbrio e uma vez geradas as configurações corante - nanopartícula - solvente - iodeto, inicialmente buscamos analisar as distâncias e interações do iodeto com os carbonos do anel (C61-C59) e do grupo  $\text{CH}_3$  (C66-C67) do corante, conforme ilustrado na figura 53. Nas amostragens foi utilizado a estrutura amorfa  $(\text{TiO}_2)_{14}$ , que já estudamos nas seções anteriores. As simulações consideradas nesta seção, são as simulações 23 a 28 da tabela 1 - seção Métodos de Simulação.

Mapeando as regiões de interação citadas, é possível acompanhar a distância entre iodeto - Corante para cada configuração e gerar histogramas em cada caso. Nas figuras 59 a 63 as distâncias são monitoradas para as situações de 1 e 2 iodetos e considerando-se o corante desprotonado e desprotonado oxidado (representando a situação em que o elétron do corante adsorvido à superfície da nanopartícula já foi transferido para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$ ).

Na figura 59, temos a representação do caso de corante oxidado e um Iodeto na simulação. Vemos que neste caso a amostragem indica distâncias relativas bem superiores a 10 Å, chegando até 40 Å para algumas configurações. As discontinuidades presentes no gráfico da figura 59 (c), por exemplo, ocorrem devido a condição de contorno e corresponde a situação em que o iodeto saiu da caixa de simulação. De início, até 5000 configurações, a distância amostrada fica em torno de 5 Å. Mas acontece que se consideramos uma simulação suficientemente longa, estendendo-se para 40000 configurações, como é este nosso caso, esta distância relativa aumenta significativamente. A situação se torna mais estável na figura 60, onde temos a amostragem para o corante apenas desprotonado. Pelos histogramas, vemos que as distâncias variam de 4 a 15 Å, com valores médios em torno de 8 Å. Acontece que para esta situação, o iodeto passa boa parte da simulação próximo ao corante, o que é um resultado positivo e como consequência pode favorecer o processo de restauração.

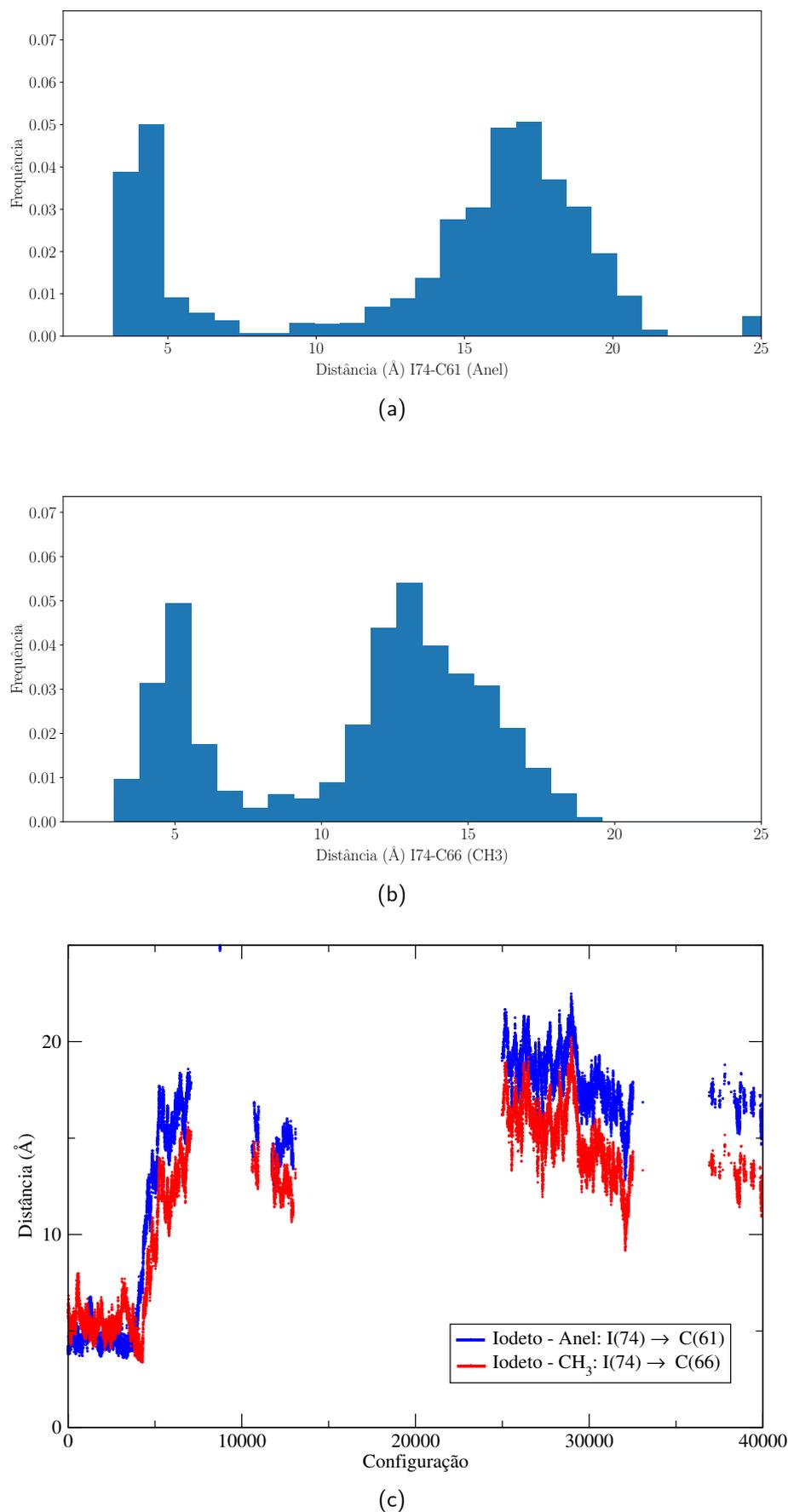


Figura 59 – Distâncias durante a simulação considerando o **corante desprotonado oxidado** e 1x Iodeto, sendo (a) e (b) histogramas e (c) a evolução da distância ao longo da simulação.

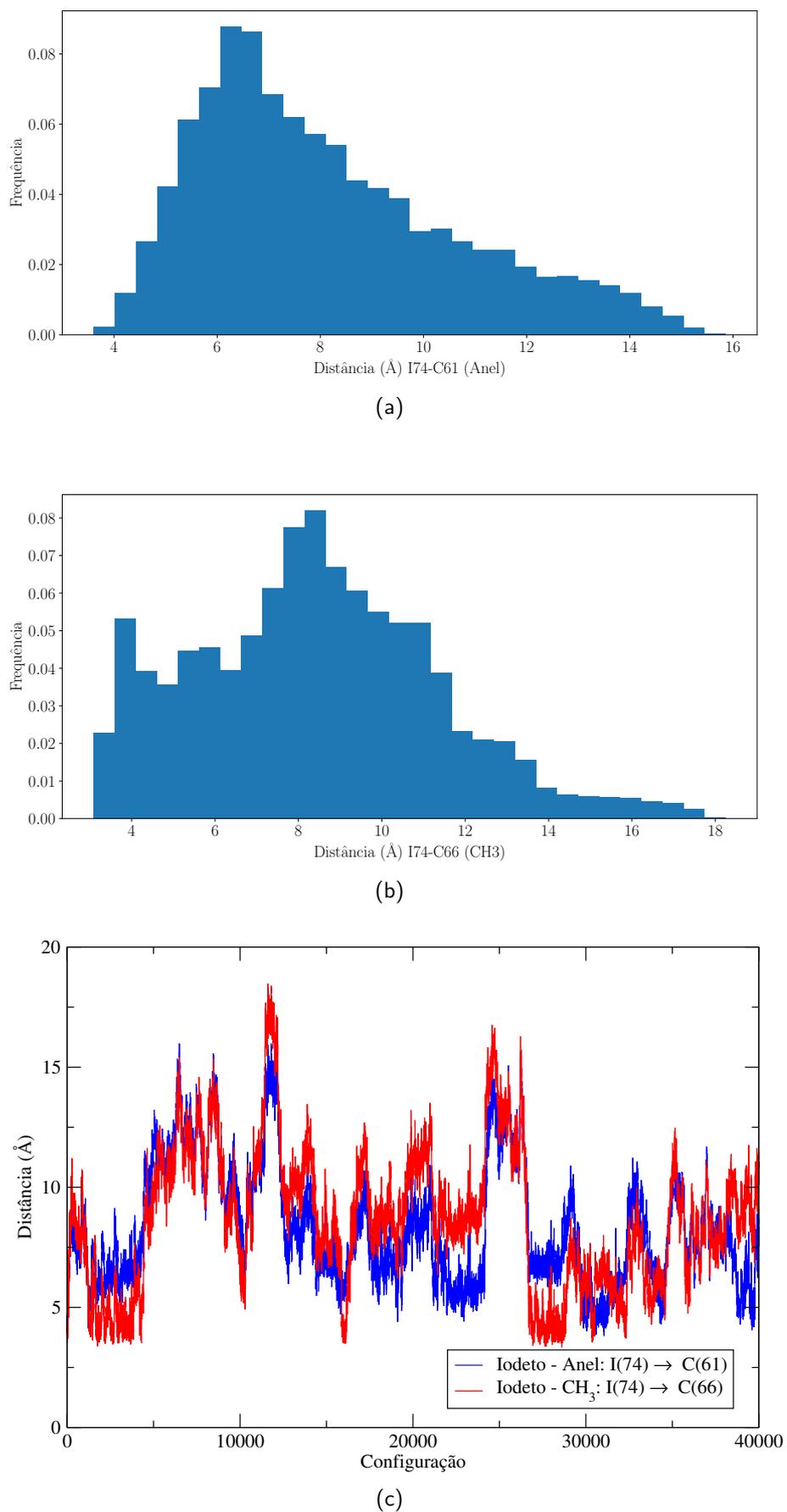


Figura 60 – Distâncias durante a simulação considerando o **corante desprotonado** e 1x Iodeto, sendo (a) e (b) histogramas e (c) a evolução da distância ao longo da simulação.

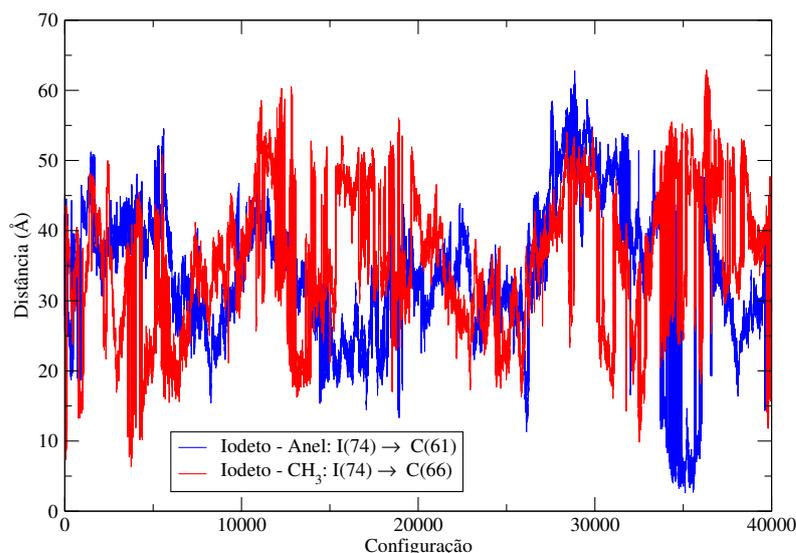


Figura 61 – Evolução da distância relativa entre o Iodeto e os carbonos do anel ou  $CH_3$  do corante orgânico. Neste caso não consideramos a nanopartícula na simulação. Estamos indicando as distâncias de 40000 configurações.

Agora podemos nos perguntar se a presença da nanopartícula é um ponto importante, favorecendo a possível formação de um complexo corante - Iodeto. Claro que nestas novas simulações também devemos levar em conta a redistribuição de cargas, uma vez que recalculamos as cargas para as situações de corante desprotonado e desprotonado oxidado. Para responder esta pergunta, na figura 61 trazemos uma situação que não consideramos a nanopartícula na simulação, ou seja, pegamos o caso do corante apenas desprotonado, já que foi a situação onde o Iodeto se manteve mais próximo ao corante, e refizemos a simulação sem considerar a nanopartícula. Tratamos aqui apenas do sistema corante desprotonado +  $I^-$  + 1000 acetonitrilas, de forma similar às simulações da seção anterior 5.3. O que percebemos é que ao retirarmos a nanopartícula, o Iodeto volta a amostrar posições mais longes, o que indica que a restauração é um processo que deve ser estudado e deverá ocorrer somente quando tratarmos de um complexo corante / nanopartícula. Também fizemos um teste para o corante desprotonado oxidado e a situação se repetiu, com o  $I^-$  se afastando cada vez mais do corante.

Outro ponto que podemos analisar é a concentração de  $I^-$  no sistema. Para tanto, como um teste adicional, também realizamos simulações seguindo o mesmo procedimento dos casos anteriores, mas agora com uma única diferença, consideramos 2 Iodetos no sistema. O que vemos é que novamente a situação com corante apenas desprotonado é a que mais favorece o processo de restauração por parte do Iodeto. Encontramos distâncias médias de 7 a 8 Å para as distâncias dos Iodetos com relação aos carbonos do anel ou grupos  $CH_3$ , destacando o fato de distâncias da ordem de 3 a 5 Å serem amostradas em boa parte da simulação. As distâncias evoluindo conforme cada configuração e os histogramas das simulações com dois Iodetos estão presentes nas figuras 62 e 63.

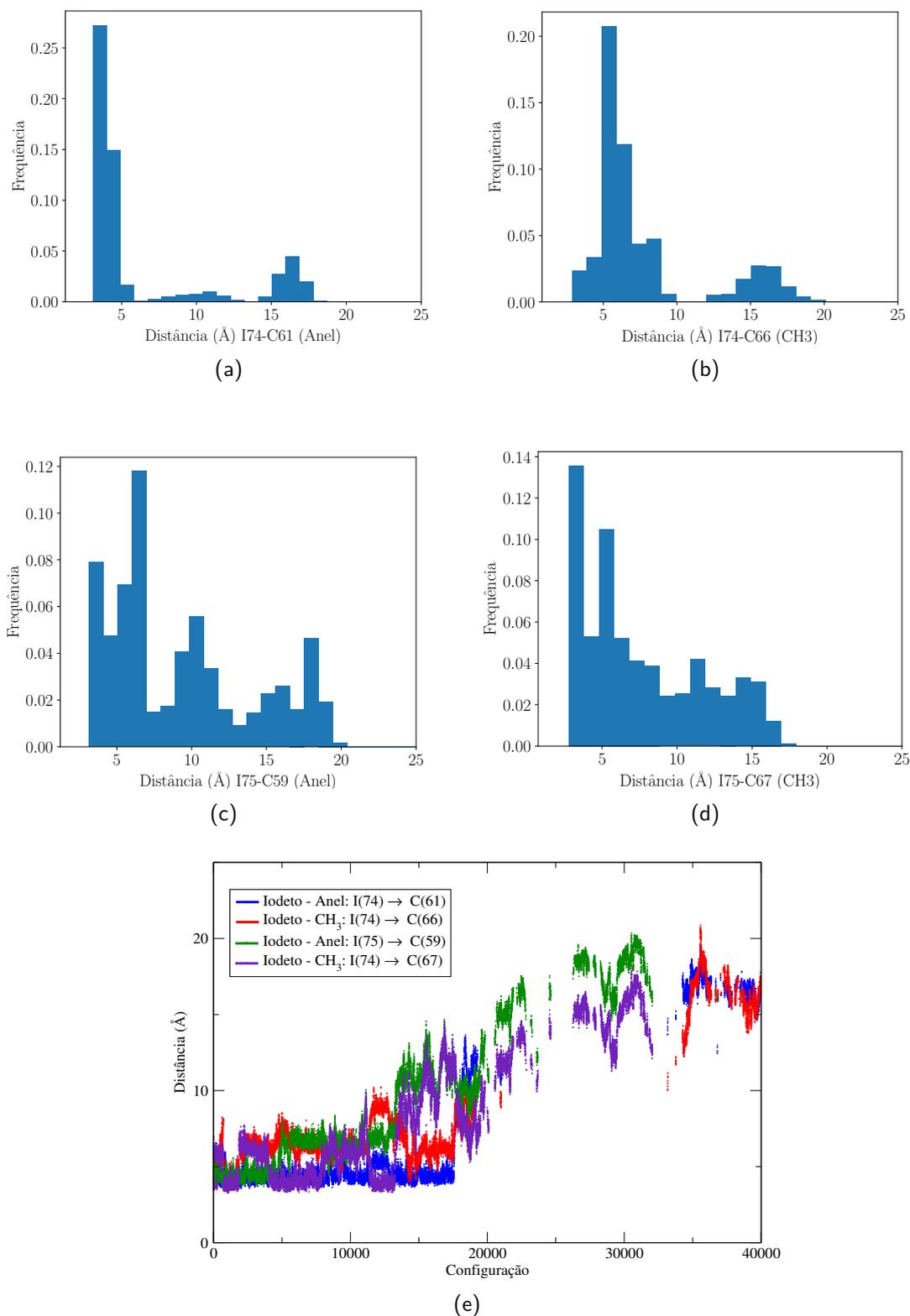


Figura 62 – Distâncias durante a simulação considerando o **corante desprotonado oxidado** e 2x Iodetos (I74 e I75), sendo (a), (b), (c) e (d) os histogramas e (e) distância de interação Iodeto-Corante para cada configuração.

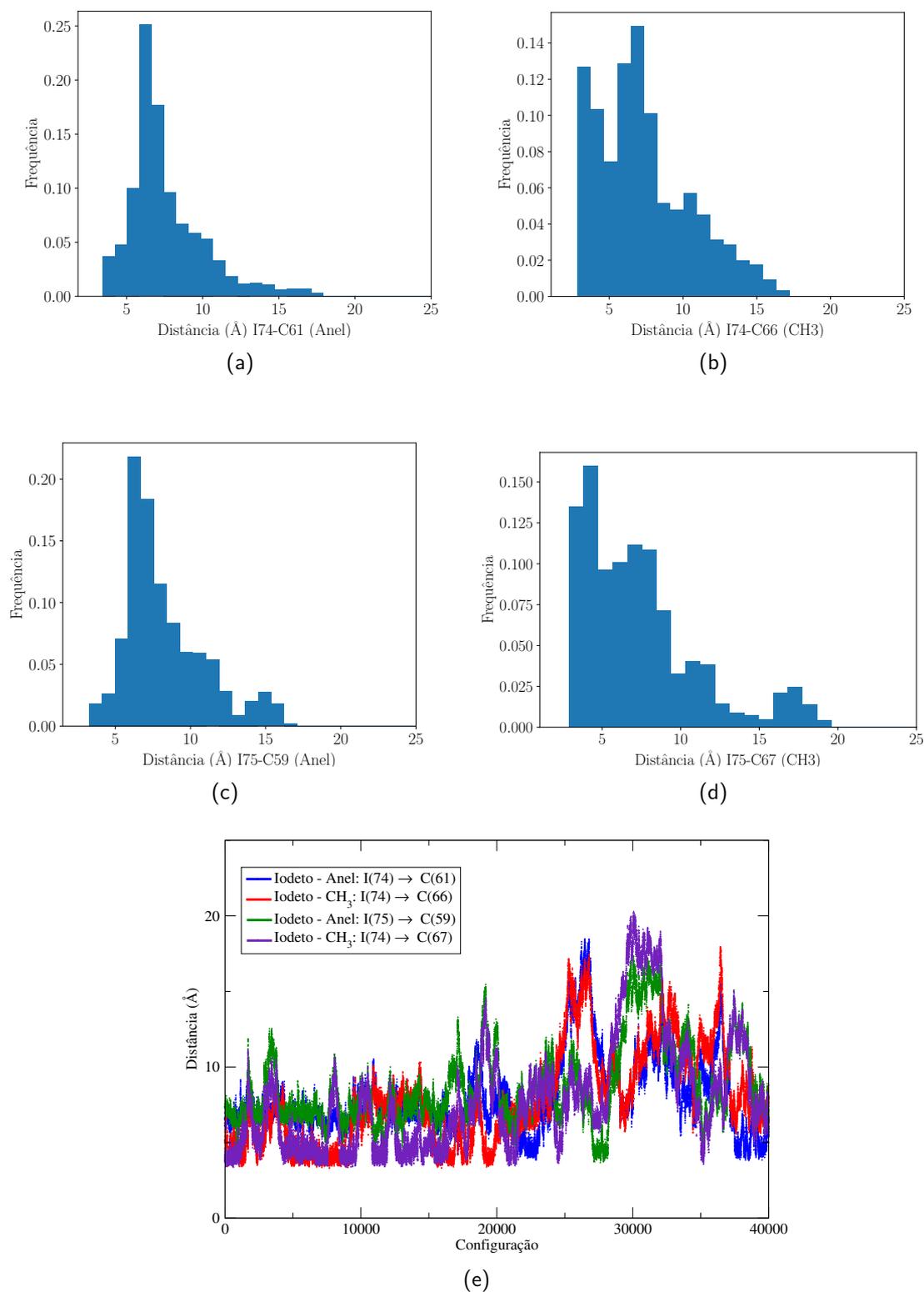


Figura 63 – Distâncias durante a simulação considerando o **corante desprotonado** e 2x Iodetos (I74 e I75), sendo (a), (b), (c) e (d) os histogramas e (e) distância de interação Iodeto-Corante para cada configuração.

Uma vez que já mapeamos um sistema mais favorável para interação do Iodeto, no caso o sistema considerando o corante desprotonado adsorvido à nanopartícula, podemos separar uma configuração vinda desta simulação e adotando uma abordagem S-QM/MM, submeter esta configuração específica para um cálculo QM, analisando os orbitais envolvidos. A figura 64 nos traz a configuração escolhida. Assim, realizamos um cálculo TD-DFT usando o funcional B3LYP e a base 6-31G\* para os átomos de C, H, N, O e Ti, conforme metodologia de trabalhos anteriores [154]. Para o Iodo, utilizamos pseudopotencial aug-cc-pVDZ-PP. Em aspectos de carga e multiplicidade, o cálculo foi feito considerando o corante como desprotonado e oxidado, pois desta maneira é possível tratar exatamente a situação em que se dá a restauração do corante por parte do eletrólito.

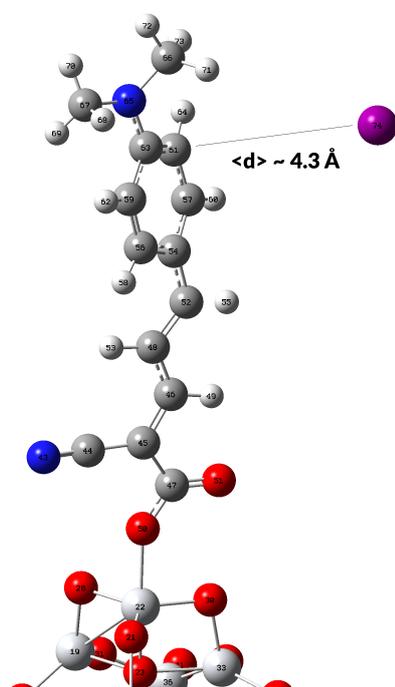


Figura 64 – Configuração escolhida da simulação corante desprotonado +  $(\text{TiO}_2)_{14}$  amorfa + 1000 acetonitrilas +  $\text{I}^-$ .

Os orbitais envolvidos no estado de maior intensidade, neste caso o 6º estado excitado em torno de 1.5 eV [0.25] (827 nm), são excitações HOMO-4  $\rightarrow$  LUMO+3. O orbital HOMO-4 está delocalizado no  $\text{I}^-$  e no corante, principalmente no grupo doador de elétrons. Já o LUMO+3 abrange o grupo aceitador de elétrons do corante e também delocaliza-se parcialmente na nanopartícula.

Temos assim uma transição de carga do Iodeto passando para o grupo aceitador de elétrons do corante e também uma transição do corante para nanopartícula. Na figura 65 indicamos os orbitais HOMO-4 - LUMO+3 e os níveis de energia relacionados. Essa transição ocorre para um  $\lambda_{m\acute{a}x}$  de 827 nm, 1.5 eV (0.25) para o sexto estado excitado. Vemos que os níveis LUMO e LUMO+3 estão acima da banda de condução do  $\text{TiO}_2$  e que também os níveis HOMO e HOMO-4 estão abaixo do potencial redox dos eletrólitos. Assim, tanto o processo

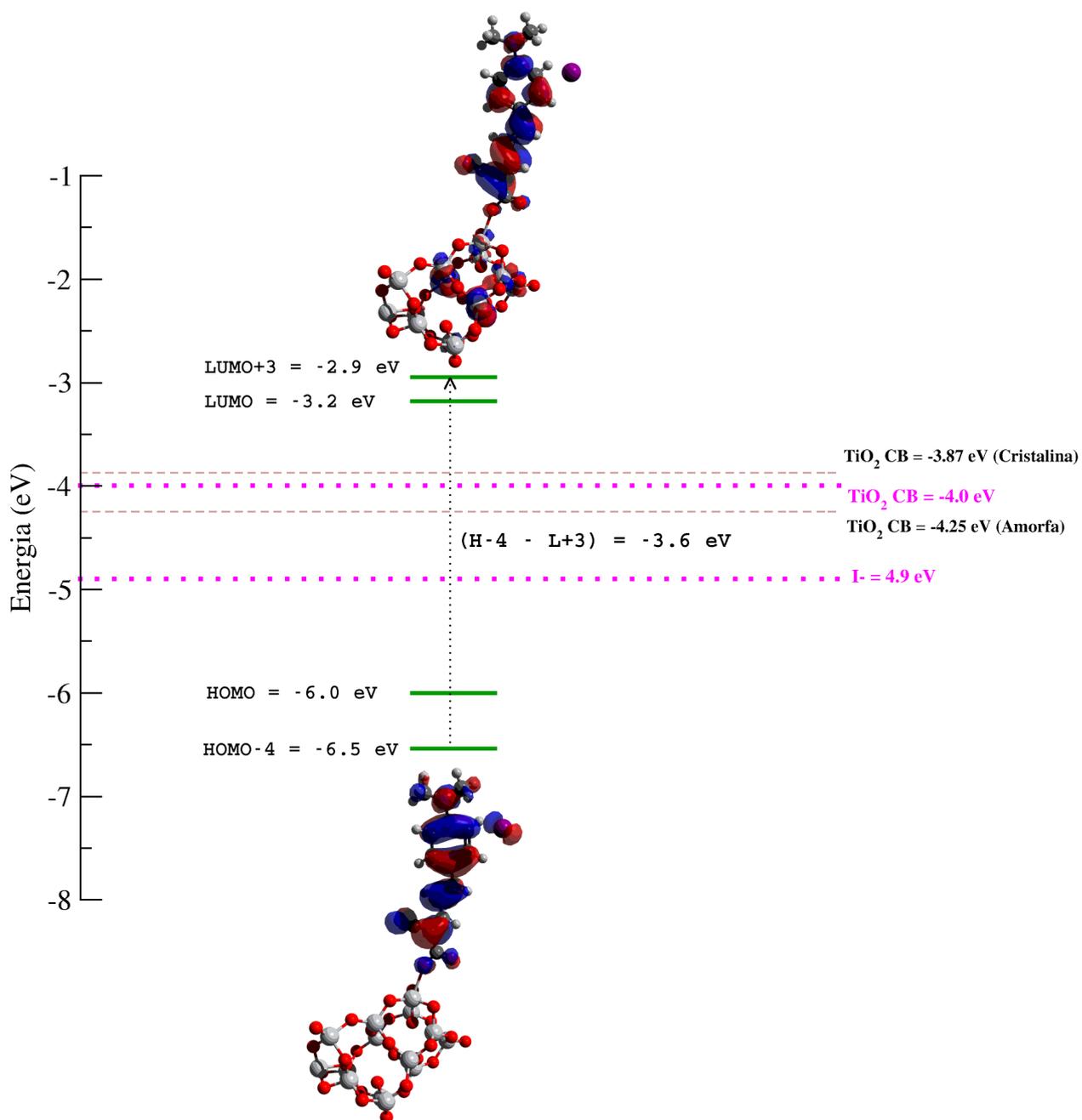


Figura 65 – Orbitais HOMO-4 - LUMO+3 e níveis energéticos característicos.

de transferência de carga para a banda de condução da nanopartícula quando o processo de restauração do corante, são favorecidos nesta situação.

Uma última análise qualitativa que pode ser feita é a com relação aos tipos de transições que estariam presentes na excitação, como mostra a figura 66. Podemos classificar como: (i)  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{NKX}$ , caracterizando excitações de transferência de carga da nanopartícula para o corante; (ii)  $\text{NKX} \rightarrow \text{TiO}_2$ , excitações de transferência de carga do corante orgânico para o  $\text{TiO}_2$ ; (iii)  $\text{NKX} \rightarrow \text{NKX}$ , referindo-se à excitações que ocorrem entre orbitais que estão no corante, ou seja, excitações locais; (iv) por fim  $\text{I}^- \rightarrow \text{NKX}$ , correspondendo às excitações cujos orbitais se encontram em grupos diferentes, no caso eletrólito - corante.

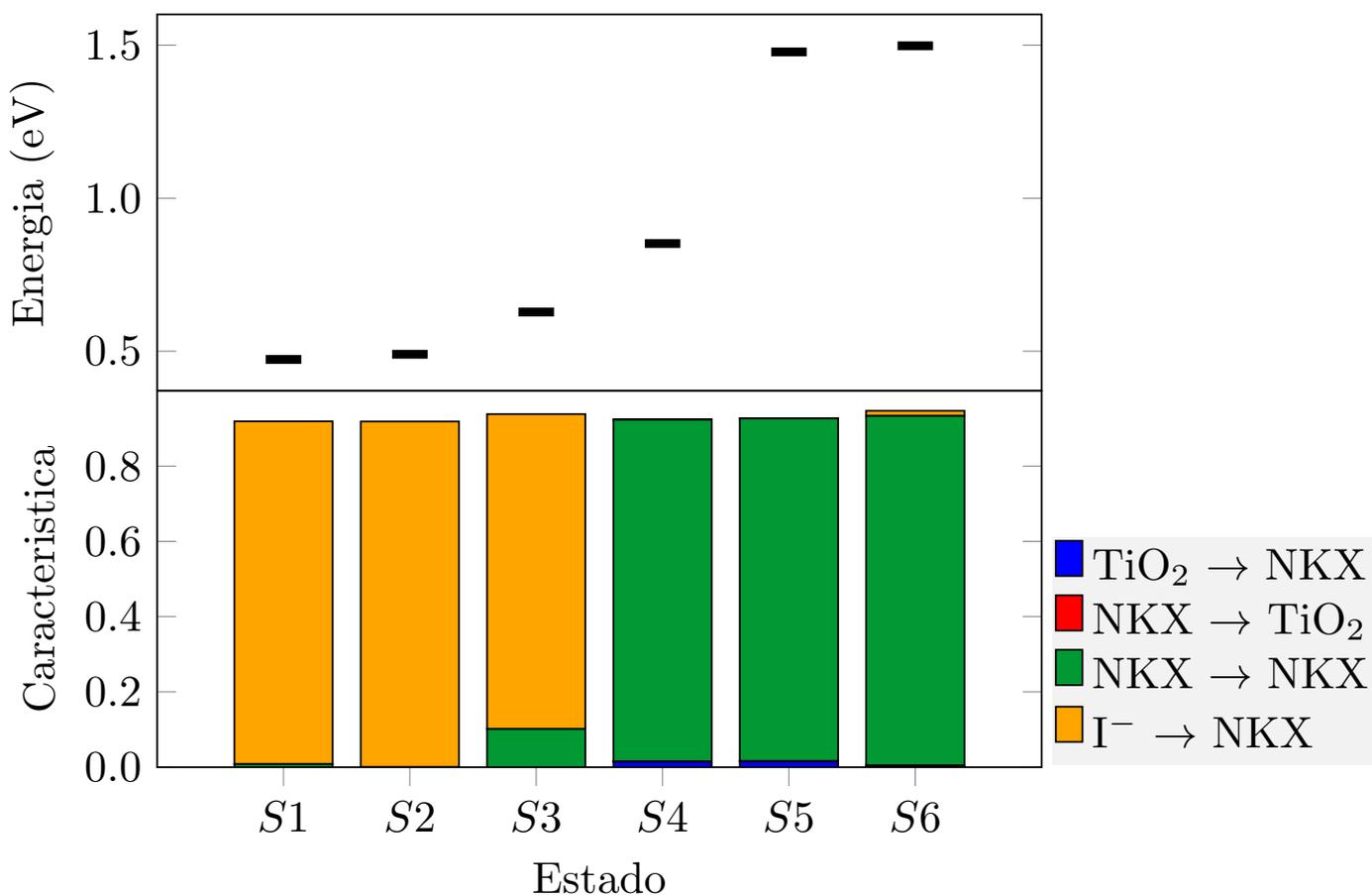


Figura 66 – Análise e caracterização dos estados excitados para o sistema corante - óxido semiconductor -  $\text{I}^-$ , usando TD-DFT. Ferramenta utilizada: TheoDORE <sup>[151]</sup>.

O que vemos neste caso é que praticamente todos estados são transições locais do próprio corante, que seriam transições entre os grupos doador - aceitador de elétrons, ou transições de carga  $\text{I}^-$  - corante. Os estados excitados 1 e 2 são representativamente transições entre orbitais do  $\text{I}^-$  e corante.

Para concluir esta seção, entendemos que a ancoragem e a polarização das cargas do corante como desprotonado e desprotonado oxidado, contribuem para uma maior interação do lodeto ao corante no processo de restauração. Embora não tenhamos durante todas as

simulações uma formação do complexo  $NKX - I^-$ , onde o Iodeto ficaria ligado no corante durante a simulação como um todo, podemos localizar e entender regiões favoráveis à restauração e interação do Iodeto ao corante, que seriam os carbonos do Anel (em maior representação) e os carbonos do grupo  $CH_3$ , ou seja, teríamos dois caminhos possíveis de restauração.



## Capítulo 7

---

# Conclusões e Perspectivas

---

Neste trabalho estudamos com métodos teóricos três corantes da classe diaquilanilina, conhecidos como NKX-2553, NKX-2554 e NKX-2569, e os processos que envolvem estes corantes no funcionamento de célula solar de materiais orgânicos. Inicialmente fizemos um estudo mais aprofundado das propriedades geométricas dos corantes. Usando como modelo teórico a teoria do funcional da densidade, obtivemos as geometrias otimizadas e frequências vibracionais dos três corantes, considerando os estados neutro, oxidado e desprotonado e nas situações de vácuo e em meio solvente acetonitrila. Foi possível identificar as estruturas mais estáveis e utilizá-las nas etapas seguintes. Percebemos que não há mudança significativa de geometria quando comparamos os cálculos em vácuo ou meio solvente e nota-se que o corante NKX-2553 apresenta uma planaridade, o que não é visto para os demais corantes. O efeito dessa planaridade é permitir uma maior delocalização eletrônica, que por sua vez contribui para o processo de transferência de carga entre os grupos doador e aceitador dos corantes. Para cada um dos corantes também analisamos a distância entre o carbono do grupo carboxílico e o carbono que conecta o grupo metina ao grupo doador. Neste caso, obtivemos um resultado em conformidade com os valores encontrados na literatura e em dados experimentais. Em seguida, trabalhamos na validação e reparametrização do campo de força clássico destes corantes, tendo assim a base para dar sequência com as simulações CBMC. No que diz respeito ao campo de força, a importância de cada potencial dos ângulos torsionais por exemplo, certifica que determinado diedro seja planar e não piramidal, o que uma má parametrização poderia trazer como consequência.

Nas análises do espectro de absorção, buscamos entender 3 situações as quais levam em conta o efeito de geometria e solvente como cargas pontuais ou implicitamente. No aspecto geométrico, vemos que a flexibilidade para o caso do corante NKX-2553 favorece um deslocamento para o vermelho, desviando a banda de absorção para maiores comprimentos de onda. Este efeito já não ocorre para os demais corantes. O meio solvente quando tratado de forma contínua também teve maior peso para o corante NKX-2553. Nosso melhor resultado é o obtido considerando-se o solvente como 500 cargas pontuais e, de forma geral, a boa

concordância entre os espectros calculados e o espectro experimental, valida a parametrização do campo de força que fizemos. Também grande parte das excitações dos 3 corantes é do tipo HOMO-LUMO e uma análise dos níveis energéticos nos permite concluir que os níveis calculados estão em conformidade com o diagrama de energia que favorece ao processo da célula solar.

Dando sequência aos resultados, conseguimos obter um melhor valor para o potencial de oxidação do corante NKX-2553. Vimos que é importante considerar um modelo explícito para uma descrição mais realista do solvente e abordamos esta situação através do método de perturbação termodinâmica conhecido como Free Energy Perturbation. Também foi importante aumentar o nível de cálculo considerado, onde conseguimos um melhor valor a nível MP4 e ROMP4 (para o caso de camada aberta / corante oxidado). Com tudo isto, o valor calculado foi de 0.98 V, em ótima concordância com o valor experimental de 1.08 V.

Uma vez que entendemos o espectro de absorção dos corantes apenas em solução, o próximo passo é trabalhar num sistema mais completo no qual considera também a superfície de  $\text{TiO}_2$ . Nesta etapa preparamos duas estruturas da forma  $(\text{TiO}_2)_{14}$ , sendo uma amorfa de um estudo da literatura e a outra cristalina anatase. A princípio é preciso entender como ocorre a ancoragem do corante orgânico à nanopartícula. Ao analisar as configurações nanopartícula + corante vindas das simulações, buscamos por interações do tipo  $\text{Ti} \rightarrow \text{O}$ ,  $\text{Ti} \rightarrow \text{N}$  e  $\text{O} \rightarrow \text{H}$ . O processo de ancoragem se dá através de grupos ácidos como  $-\text{COOH}$  e, para nosso caso, obtivemos um percentual de interação do tipo  $\text{Ti} \rightarrow \text{O}$  em torno de 58%, 22% do tipo  $\text{O} \rightarrow \text{H}$  e 8% do tipo  $\text{Ti} \rightarrow \text{N}$ . As interações do tipo  $\text{Ti} \rightarrow \text{O}$  ocorrem em sua maior parte entre os átomos  $\text{Ti}(40)$  da nanopartícula e  $\text{O}(43)$  ou  $\text{O}(44)$  do corante orgânico. Já as interações  $\text{Ti} \rightarrow \text{N}$ , sempre se dão com o nitrogênio  $\text{N}(46)$  e as interações  $\text{O} \rightarrow \text{H}$  acontecem na maior parte com o  $\text{H}(73)$  do corante. Também percebemos que a interação  $\text{O} \rightarrow \text{H}$  possui uma energia de  $-61.63$  kcal/mol, sendo a maior energia quando comparada às demais. Então, eventualmente é possível ter duas ou mais interações específicas e, como temos além da interação  $\text{O} \rightarrow \text{H}$ , uma interação  $\text{Ti} \rightarrow \text{O}$ , de certa forma esta segunda interação fortalece a primeira.

Ao analisar o espectro de absorção gerado das simulações do sistema corante NKX-2553 desprotonado, nanopartícula amorfa ou cristalina e o meio solvente de 1000 acetonitrilas, obtivemos valores de máxima absorção em concordância com a faixa de 460 a 600 nm, relativa ao IPCE (incident photon to current conversion efficiency) medido experimentalmente para o corante. Na estrutura amorfa, obtivemos valores de máxima absorção em 465, 459 e 473 nm para o espectro calculado em PCM, 500 cargas pontuais e 7 moléculas explícitas respectivamente. Já para a estrutura cristalina, os valores de máximo são obtidos em 453 nm (PCM), 437 nm (500 cargas pontuais) e 449 nm (moléculas explícitas). Vemos que o cálculo considerando apenas o embedding eletrostático do solvente em 500 cargas pontuais, desloca as curvas para maiores energias, seja na estrutura amorfa ou cristalina. Portanto, o campo eletrostático acaba separando os orbitais na excitação eletrônica, aumentando a diferença entre os orbitais

envolvidos. Se compararmos a diferença entre os máximos de absorção obtidos para o corante NKX-2553 apenas em solução de 500 cargas pontuais de acetonitrila (462 nm) para a mesma abordagem mas considerando a nanopartícula, temos uma diferença de 3 nm para o azul neste caso em que agora consideramos o corante e a estrutura amorfa e 25 nm para a situação corante + cristalina + solvente.

Esta diferença pode ser entendida de certa forma como um efeito de geometria no sistema, visto que em cada caso tratamos de estruturas diferentes. O interessante é que esta diferença de curvas corante e corante/TiO<sub>2</sub> que obtivemos é da ordem de 4 vezes menor que o valor obtido no trabalho de Agrawal e colaboradores, onde obtiveram um valor da ordem de 100 nm. Neste trabalho, eles utilizam uma estrutura (TiO<sub>2</sub>)<sub>38</sub>, ou seja, de tamanho bem superior e também adotam o meio solvente de forma contínua. Nossa abordagem em estruturas menores e solventes de forma explícita, corrobora com a ideia de que o espectro é sensível à geometria considerada. Mas de forma geral, nosso procedimento consegue descrever bem o espectro de absorção apresentando máximos na região do IPCE. Por fim, analisando os orbitais envolvidos nas excitações, vemos que de certa forma há um caminho de transferência de carga, iniciando no grupo doador de elétrons do corante, passando para o grupo aceitador, que é o grupo de ancoragem, e em seguida para a nanopartícula.

Agora para as simulações finais que buscavam entender o processo de restauração do corante através do eletrólito, percebemos que o Iodeto passa a amostrar regiões mais próximas ao corante quando consideramos o corante desprotonado e ancorado à superfície do TiO<sub>2</sub>, o que não ocorre quando não consideramos a nanopartícula no sistema.

DSSC vem se tornando o futuro da energia, apresentando desde facilidades tecnológicas de produção a melhorias e sínteses de complexos cada vez mais eficientes, visto que até agora já foram obtidas eficiências de conversão acima de 13 %. Também muitos trabalhos promissores tem sido feitos com perovskita, com eficiências da ordem de 22 %<sup>[161]</sup>. No cenário de células solares de corantes orgânicos alguns desafios ainda estão presentes, como a estabilidade do dispositivo e o vazamento do eletrólito por exemplo. Outros assuntos mais técnicos também são estudados, como se alterar o filme catalítico de prata por grafeno. Ao se contornar estas questões, Grätzel estima um tempo de vida útil de 20 anos para uma DSSC, superior aos tempos de outras células de materiais diferentes.

Em nosso trabalho, buscamos modelar as etapas que ocorrem numa DSSC dentro de uma abordagem QM/MM e trazendo um modelo realista do solvente, visto que na literatura grande parte dos trabalhos consideram o solvente de forma contínua. Vemos que em nosso caso, o melhor valor obtido é o que considera o solvente como 500 cargas pontuais, o que favorece à ideia de se pensar o solvente de forma mais real. Embora o modelo contínuo tenha conseguido descrever a parte de espectroscopia dos corantes e até mesmo o potencial de oxidação, embora tenhamos problemas com os termos não eletrostáticos obtidos com o PCM, começamos a encarar problemas ao se utilizar apenas o modelo contínuo para entender a interação do Iodeto

com o corante.

Algumas questões, como a influência de uma superfície de  $\text{TiO}_2$  bem superior que possibilite a ancoragem de dois ou mais corantes por exemplo e qual consequência para o espectro de absorção e níveis energéticos HOMO - LUMO, permanecem em aberto e como uma perspectiva de sequência de nosso trabalho, através de uma dinâmica molecular. A questão a ser pensada é se aumentarmos a superfície de  $\text{TiO}_2$ , quais outros efeitos estarão presentes? E se tivermos dois corantes adsorvidos muito próximos? Certamente o tamanho da nanopartícula acarreta mudanças no espectro de absorção e possivelmente no alargamento da faixa do IPCE. Numa situação real, tratamos de corantes adsorvidos em diversos conjuntos de nanopartículas diferentes. Portanto temos faixas de absorção diferentes. Nosso objetivo teve como foco estudar as propriedades eletrônicas e pensar nos efeitos do solvente explícito nesse sistema DSSC. Buscamos dar alguma contribuição ao mostrar toda a problemática envolvida, as particularidades e apresentar nossa metodologia como uma possibilidade de se abordar estes sistemas.

---

## Referências

---

- 1 HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G.; SUN, L.; KLOO, L.; PETTERSSON, H. Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 6595–6663, 2010.
- 2 GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, p. 145–153, 2003.
- 3 SERVICE, R. F. Solar Energy: Is It Time to Shoot for the Sun? **Science**, 2005.
- 4 POTOČNIK, J. **Renewable energy sources and the realities of setting an energy agenda**. 2007.
- 5 LEWIS, N. S.; CRABTREE, G.; NOZIK, A. J.; WASIELEWSKI, M. R.; ALIVISATOS, P.; KUNG, H.; TSAO, J.; CHANDLER, E.; WALUKIEWICZ, W.; SPITLER, M.; ELLINGSON, R.; OVEREND, R.; MAZER, J.; GRESS, M.; HORWITZ, J.; ASHTON, C.; HERNDON, B.; SHAPARD, L.; NAULT, R. M. **Basic Research Needs for Solar Energy Utilization. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, April 18-21, 2005**. [S.l.: s.n.], 2005.
- 6 GRÄTZEL, M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. **Accounts of Chemical Research**, 2009.
- 7 KOVAL, R. J.; PEARCE, J. M.; FERLAUTO, A. S.; COLLINS, R. W.; WRONSKI, C. R. The role of phase transitions between amorphous and microcrystalline silicon on the performance of protocrystalline Si:H solar cells. In: **Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference**. [S.l.: s.n.], 2000.
- 8 REPINS, I.; CONTRERAS, M.; ROMERO, M.; YAN, Y.; METZGER, W.; LI, J.; JOHNSTON, S.; EGAAS, B.; DEHART, C.; SCHARF, J.; MCCANDLESS, B. E.; NOUFI, R. Characterization of 19.9%-efficient CIGS absorbers. In: **Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference**. [S.l.: s.n.], 2008.
- 9 SAGA, T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. **NPG Asia Materials**, v. 2, p. 96–102, 2010.
- 10 HARA, K.; KURASHIGE, M.; ITO, S.; SHINPO, A.; SUGA, S.; SAYAMA, K.; ARAKAWA, H. Novel polyene dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells. **Chemical Communications**, v. 1, p. 252–253, 2003.

- 11 KUANG, D.; KLEIN, C.; ITO, S.; MOSER, J. E.; HUMPHRY-BAKER, R.; EVANS, N.; DURIAUX, F.; GRÄTZEL, C.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M. High-Efficiency and stable mesoscopic dye-sensitized solar cells based on a high molar extinction coefficient ruthenium sensitizer and nonvolatile electrolyte. **Advanced Materials**, 2007.
- 12 KUANG, D.; ITO, S.; WENGER, B.; KLEIN, C.; MOSER, J. E.; HUMPHRY-BAKER, R.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M. High molar extinction coefficient heteroleptic ruthenium complexes for thin film dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, 2006.
- 13 ANDERSON, S.; CONSTABLE, E. C.; DARE-EDWARDS, M. P.; GOODENOUGH, J. B.; HAMNETT, A.; SEDDON, K. R.; WRIGHT, R. D. **Chemical modification of a titanium (IV) oxide electrode to give stable dye sensitisation without a supersensitiser [4]**. 1979.
- 14 ARDO, S.; MEYER, G. J. Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO<sub>2</sub> semiconductor surfaces. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 115–164, 2009.
- 15 NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; MILLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRATZEL, M.; LAUSANNE, C.; APRIL, R. Conversion of Light to Electricity by cis-X<sub>2</sub>Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X=C1-, Br-, I-, CN-, and cis-XSCN-) on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, p. 6382–6390, 1993.
- 16 KUCIAUSKAS, D.; MONAT, J. E.; VILLAHERMOSA, R.; GRAY, H. B.; LEWIS, N. S.; MCCUSKER, J. K. Transient absorption spectroscopy of ruthenium and osmium polypyridyl complexes adsorbed onto nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photoelectrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, 2002.
- 17 HASSELMANN, G. M.; MEYER, G. J. Sensitization of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> by Re(I) Polypyridyl Compounds. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, 1999.
- 18 JAKUBIKOVA, E.; BOWMAN, D. N. Fe(II)-polypyridines as chromophores in dye-sensitized solar cells: A computational perspective. **Accounts of Chemical Research**, 2015.
- 19 ISLAM, A.; SUGIHARA, H.; HARA, K.; SINGH, L. P.; KATOH, R.; YANAGIDA, M.; TAKAHASHI, Y.; MURATA, S.; ARAKAWA, H.; FUJIHASHI, G. Dye sensitization of nanocrystalline titanium dioxide with square planar platinum(II) diimine dithiolate complexes. **Inorganic Chemistry**, 2001.
- 20 SAKAKI, S.; KUROKI, T.; HAMADA, T. Synthesis of a new copper(I) complex, [Cu(tmdcbpy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (tmdcbpy = 4,4,6,6-tetramethyl-2,2-bipyridine-5,5-dicarboxylic acid), and its application to solar cells. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, 2002.
- 21 LAMMI, R. K.; WAGNER, R. W.; AMBROISE, A.; DIERS, J. R.; BOCIAN, D. F.; HOLTEN, D.; LINDSEY, J. S. Mechanisms of excited-state energy-transfer grating in linear versus branched multiporphyrin arrays. **Journal of Physical Chemistry B**, 2001.

- 22 KAY, A.; GRÄTZEL, M. Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of TiO<sub>2</sub> solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins. **Journal of Physical Chemistry**, 1993.
- 23 NAZEERUDDIN, M. K.; HUMPHRY-BAKER, R.; GRÄTZEL, M.; WÖHRLE, D.; SCHNURPFEIL, G.; SCHNEIDER, G.; HIRTH, A.; TROMBACH, N. Efficient Near-IR Sensitization of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films by Zinc and Aluminum Phthalocyanines. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, 1999.
- 24 HE, J.; BENKÖ, G.; KORODI, F.; POLÍVKA, T.; LOMOTH, R.; ÅKERMARK, B.; SUN, L.; HAGFELDT, A.; SUNDSTRÖM, V. Modified phthalocyanines for efficient near-IR sensitization of nanostructured TiO<sub>2</sub> electrode. **Journal of the American Chemical Society**, 2002.
- 25 NAZEERUDDIN, M. K.; HUMPHRY-BAKER, R.; GRÄTZEL, M.; MURRER, B. A. Efficient near IR sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by ruthenium phthalocyanines. **Chemical Communications**, 1998.
- 26 HARA, K.; WANG, Z.-S.; SATO, T.; FURUBE, A.; KATOH, R.; SUGIHARA, H.; DAN-OH, Y.; KASADA, C.; SHINPO, A.; SUGA, S. Oligothiophene-Containing Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 15476–15482, 2005.
- 27 ITO, S.; MIURA, H.; UCHIDA, S.; TAKATA, M.; SUMIOKA, K.; LISKA, P.; COMTE, P.; PÉCHY, P.; GRÄTZEL, M. High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye. **Chemical Communications**, 2008.
- 28 XU, J.; WANG, L.; LIU, L.; BAI, Z.; WANG, L.; LIANG, G.; SHEN, X.; XU, W. A theoretical investigation of tetrahydroquinoline dyes with different spacers used for sensitized solar cells. **Canadian Journal of Chemistry**, 2011.
- 29 OYAMA, Y.; SHIMADA, Y.; ISHII, A.; ITO, G.; KAGAWA, Y.; IMAE, I.; KOMAGUCHI, K.; HARIMA, Y. Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on a series of new-type donor-acceptor  $\pi$ -conjugated sensitizer, benzofuro[2,3-c]oxazolo[4,5-a]carbazole fluorescent dyes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2009.
- 30 HARA, K.; SATO, T.; KATOH, R.; FURUBE, A.; YOSHIHARA, T.; MURAI, M.; KURASHIGE, M.; ITO, S.; SHINPO, A.; SUGA, S.; ARAKAWA, H. Novel Conjugated Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 15, p. 246–252, 2005.
- 31 SAYAMA, K.; HARA, K.; MORI, N.; SATSUKI, M.; SUGA, S.; TSUKAGOSHI, S.; ABE, Y.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. Photosensitization of a porous TiO<sub>2</sub> electrode with merocyanine dyes containing a carboxyl group and a long alkyl chain. **Chemical Communications**, 2000.
- 32 HARA, K.; SATO, T.; KATOH, R.; FURUBE, A.; OHGA, Y.; SHINPO, A.; SUGA, S.; SAYAMA, K.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, 2003.
- 33 HORIUCHI, T.; MIURA, H.; UCHIDA, S. Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells. **Chemical Communications**, 2003.

- 34 ITO, S.; ZAKEERUDDIN, S. M.; HUMPHRY-BAKER, R.; LISKA, P.; CHARVET, R.; COMTE, P.; NAZEERUDDIN, M. K.; PÉCHY, P.; TAKATA, M.; MIURA, H.; UCHIDA, S.; GRÄTZEL, M. High-efficiency organic-dye-sensitized solar cells controlled by nanocrystalline-TiO<sub>2</sub> electrode thickness. **Advanced Materials**, 2006.
- 35 WANG, Z. S.; KOUMURA, N.; CUI, Y.; TAKAHASHI, M.; SEKIGUCHI, H.; MORI, A.; KUBO, T.; FURUBE, A.; HARA, K. Hexylthiophene-functionalized carbazole dyes for efficient molecular photovoltaics: Tuning of solar-cell performance by structural modification. **Chemistry of Materials**, 2008.
- 36 SAYAMA, K.; TSUKAGOSHI, S.; HARA, K.; OHGA, Y.; SHINPOU, A.; ABE, Y.; SUGA, S.; ARAKAWA, H. Photoelectrochemical properties of J aggregates of benzothiazole merocyanine dyes on a nanostructured TiO<sub>2</sub> film. **Journal of Physical Chemistry B**, 2002.
- 37 O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Nature**, v. 353, p. 737–740, 1991.
- 38 CLIFFORD, J. N.; MARTÍNEZ-FERRERO, E.; VITERISI, A.; PALOMARES, E. Sensitizer molecular structure-device efficiency relationship in dye sensitized solar cells. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 1635–1646, 2011.
- 39 GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, p. 338–344, 2001.
- 40 AGRAWAL, S.; DEV, P.; ENGLISH, N. J.; THAMPI, K. R.; MACELROY, J. M. D. A TD-DFT study of the effects of structural variations on the photochemistry of polyenedyes. **Chem. Sci.**, v. 3, p. 416–424, 2012.
- 41 WANG, C.-L.; LAN, C.-M.; HONG, S.-H.; WANG, Y.-F.; PAN, T.-Y.; CHANG, C.-W.; KUO, H.-H.; KUO, M.-Y.; DIAU, E. W.-G.; LIN, C.-Y. Enveloping porphyrins for efficient dye-sensitized solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 6933, 2012.
- 42 ZHANG, C.-R.; LIU, L.; LIU, Z.-J.; SHEN, Y.-L.; SUN, Y.-T.; WU, Y.-Z.; CHEN, Y.-H.; YUAN, L.-H.; WANG, W.; CHEN, H.-S. Electronic structures and optical properties of organic dye sensitizer NKX derivatives for solar cells: A theoretical approach. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 38, p. 419–429, 2012.
- 43 PERSSON, P.; BERGSTRÖM, R.; LUNELL, S. Quantum Chemical Study of Photoinjection Processes in Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 10348–10351, 2000.
- 44 SCHIFFMANN, F.; VANDEVONDELE, J.; HUTTER, J.; URAKAWA, A.; WIRZ, R.; BAIKER, A. An atomistic picture of the regeneration process in dye sensitized solar cells. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 107, p. 4830–4833, 2010.
- 45 De Angelis, F.; FANTACCI, S.; GEBAUER, R. Simulating Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Heterointerfaces in Explicit Solvent: Absorption Spectra, Energy Levels, and Dye Desorption. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, p. 813–817, 2011.
- 46 PASTORE, M.; De Angelis, F. Aggregation of Organic Dyes on TiO<sub>2</sub> in Dye-Sensitized Solar Cells Models: An ab Initio Investigation. **ACS Nano**, v. 4, p. 556–562, 2010.
- 47 CANUTO, S.; COUTINHO, K. From hydrogen bond to bulk: Solvation analysis of the n- $\pi^*$  transition of formaldehyde in water. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 77, p. 192–198, 2000.

- 48 COUTINHO, K.; CANUTO, S. Solvent effects in emission spectroscopy: DICE: A Monte Carlo quantum mechanics study of the  $n-\pi^*$  shift of formaldehyde in water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, p. 9132–9139, 2000.
- 49 ALLEN, M.; TILDESLEY, D. **Computer Simulation of Liquids**. [S.l.]: Oxford University Press, 1987.
- 50 ZWANZIG, R. W. High-Temperature Equation of State by a Perturbation Method. I. Nonpolar Gases. **The Journal of Chemical Physics**, v. 22, p. 1420–1426, 1954.
- 51 JORGENSEN, W. L.; BUCKNER, J. K.; BOUDON, S.; TIRADO-RIVES, J. Efficient computation of absolute free energies of binding by computer simulations. Application to the methane dimer in water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 89, p. 3742–3746, 1988.
- 52 CUNHA, A. R. da; DUARTE, E. L.; LAMY, M. T.; COUTINHO, K. Protonation/deprotonation process of Emodin in aqueous solution and pKa determination: UV/Visible spectrophotometric titration and quantum/molecular mechanics calculations. **Chemical Physics**, v. 440, p. 69–79, 2014.
- 53 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. New York: Dover Publ., 1996.
- 54 MORGON, N.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- 55 J.D.M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- 56 LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. [S.l.]: Upper Saddle River, N.J. : Pearson Prentice Hall, c2009., 2009.
- 57 SLATER, J. C. The theory of complex spectra. **Physical Review**, 1929.
- 58 POPLE, J. A.; NESBET, R. K. **Self-consistent orbitals for radicals [13]**. 1954.
- 59 ROOTHAAN, C. C. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of Modern Physics**, 1951.
- 60 ROOTHAAN, C. C. Self-Consistent field theory for open shells of electronic systems. **Reviews of Modern Physics**, 1960.
- 61 LÖWDIN, P.-O. Correlation Problem in Many-Electron Quantum Mechanics I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas. In: . [S.l.: s.n.], 2007.
- 62 SAKURAI, J. J. **Modern Quantum Mechanics**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
- 63 GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Quantum Mechanics**. London: Pearson Prentice Hall, 2005.
- 64 PLESSET, C. M.; S., M. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. **Phys. Rev.**, v. 46, p. 618, 1934.
- 65 BARTLETT, R. J.; MUSIAŁ, M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. **Reviews of Modern Physics**, 2007.

- 66 JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. [S.l.: s.n.], 2007.
- 67 COUTINHO, K.; GUEDES, R. C.; CABRAL, B. J.; CANUTO, S. Electronic polarization of liquid water: Converged Monte Carlo-quantum mechanics results for the multipole moments. **Chemical Physics Letters**, 2003.
- 68 KOHN, P. H.; W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, p. B864, 1964.
- 69 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev. B**, v. 37, p. 785, 1988.
- 70 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, v. 38, p. 3098, 1988.
- 71 RUNGE, E.; GROSS, E. K. Density-functional theory for time-dependent systems. **Physical Review Letters**, 1984.
- 72 PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev. B**, v. 33, p. 8822, 1986.
- 73 SLATER, J. C. Atomic shielding constants. **Physical Review**, 1930.
- 74 BOYS, S. F. Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, 1950.
- 75 JALBOUT, A. F.; NAZARI, F.; TURKER, L. **Gaussian-based computations in molecular science**. 2004.
- 76 MULLIKEN, R. S. Criteria for the Construction of Good Self-Consistent-Field Molecular Orbital Wave Functions, and the Significance of LCAO-MO Population Analysis. **The Journal of Chemical Physics**, v. 36, p. 3428–3439, 1962.
- 77 BRENEMAN, C. M.; WIBERG, K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. **Journal of Computational Chemistry**, v. 11, p. 361–373, 1990.
- 78 BISTAFA, C. E. **Efeito de solvente no espectro de absorção da 5-fluorouracil. Análise de diferentes procedimentos teóricos**. 2011. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2011.
- 79 COUTINHO, K. R. **Modelo discreto de solvente. Solvatocromismo no espectro de absorção molecular**. 1997. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 1997.
- 80 CARDENUTO, M. H. **Propriedades eletrônicas de átomos e moléculas em fluidos supercríticos**. 2013. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2013.
- 81 SUPPAM, P.; GHONEIM, N. **Solvatochromism**. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 1997.
- 82 TAPIA, O.; GOSCINSKI, O. Self-consistent reaction field theory of solvent effects. **Molecular Physics**, v. 29, p. 1653–1661, 1975.
- 83 TOMASI, J.; PERSICO, M. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent. **Chemical Reviews**, v. 94, p. 2027–2094, 1994.

- 84 TOMASI, J. Thirty years of continuum solvation chemistry: a review, and prospects for the near future. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 112, 2004.
- 85 MIERTUŠ, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. **Chemical Physics**, v. 55, n. 1, p. 117–129, 1981.
- 86 TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. **Chemical Reviews**, v. 105, p. 2999–3094, 2005.
- 87 LIN, H.; TRUHLAR, D. G. QM/MM: what have we learned, where are we, and where do we go from here? **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 117, p. 185–199, 2007.
- 88 CEZAR, H. M.; CANUTO, S.; COUTINHO, K. Solvent effect on the syn/anti conformational stability: A comparison between conformational bias Monte Carlo and molecular dynamics methods. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 119, p. e25688, 2019.
- 89 CEZAR, H. M.; CANUTO, S.; COUTINHO, K. A monte carlo program for molecular liquid simulation. 2016.
- 90 COUTINHO, K.; GEORG, H.; FONSECA, T.; LUDWIG, V.; CANUTO, S. An efficient statistically converged average configuration for solvent effects. **Chemical Physics Letters**, v. 437, p. 148–152, 2007.
- 91 FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications**. 2. ed. [S.l.]: Academic Press, 2002.
- 92 JORGENSEN, W. L.; TIRADO-RIVES, J. Potential energy functions for atomic-level simulations of water and organic and biomolecular systems. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, p. 6665–6670, 2005.
- 93 JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, p. 11225–11236, 1996.
- 94 KAMINSKI, G. A.; FRIESNER, R. A.; TIRADO-RIVES, J.; JORGENSEN, W. L. Evaluation and Reparametrization of the OPLS-AA Force Field for Proteins via Comparison with Accurate Quantum Chemical Calculations on Peptides †. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 6474–6487, 2001.
- 95 CORNELL, W. D.; CIEPLAK, P.; BAYLY, C. I.; GOULD, I. R.; MERZ, K. M.; FERGUSON, D. M.; SPELLMEYER, D. C.; FOX, T.; CALDWELL, J. W.; KOLLMAN, P. A. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, p. 5179–5197, 1995.
- 96 WANG, J.; CIEPLAK, P.; KOLLMAN, P. A. How well does a restrained electrostatic potential (RESP) model perform in calculating conformational energies of organic and biological molecules? **Journal of Computational Chemistry**, v. 21, p. 1049–1074, 2000.
- 97 MAITLAND, G.; SMITH, E. The intermolecular pair potential of argon. **Molecular Physics**, v. 22, p. 861–868, 1971.

- 98 METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, p. 1087–1092, 1953.
- 99 SHAH, J. K.; MAGINN, E. J. A general and efficient Monte Carlo method for sampling intramolecular degrees of freedom of branched and cyclic molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 135, p. 134121, 2011.
- 100 MACEDONIA, M. D.; MAGINN, E. J. A biased grand canonical Monte Carlo method for simulating adsorption using all-atom and branched united atom models. **Molecular Physics**, v. 96, p. 1375–1390, 1999.
- 101 EISENSTEIN, A.; GINGRICH, N. S. The Diffraction of X-Rays by Liquid Argon. **Physical Review**, v. 58, p. 307–309, 1940.
- 102 EISENSTEIN, A.; GINGRICH, N. S. The Diffraction of X-Rays by Argon in the Liquid, Vapor, and Critical Regions. **Physical Review**, v. 62, p. 261–270, 1942.
- 103 GEORG, H. C.; COUTINHO, K.; CANUTO, S. Solvent effects on the UV-visible absorption spectrum of benzophenone in water: A combined Monte Carlo quantum mechanics study including solute polarization. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, p. 034507, 2007.
- 104 COUTINHO, K. Modelagem Molecular: Efeito do Meio (Solvente) em Propriedades Eletrônicas e Estruturais. p. 93, 2012.
- 105 JORGENSEN, W. L.; RAVIMOHAN, C. Monte Carlo simulation of differences in free energies of hydration. **The Journal of Chemical Physics**, 1985.
- 106 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 107, p. 8554–8560, 1997.
- 107 DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, p. 1007–1023, 1989.
- 108 FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY JR., J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUECCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPL, J. A. **Gaussian 03, Revision C.02**. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

- 109 OROZCO-GONZALEZ, Y.; COUTINHO, K.; PEON, J.; CANUTO, S. Theoretical study of the absorption and nonradiative deactivation of 1-nitronaphthalene in the low-lying singlet and triplet excited states including methanol and ethanol solvent effects. **The Journal of Chemical Physics**, v. 137, p. 054307, 2012.
- 110 De Angelis, F.; FANTACCI, S.; SELLONI, A.; GRÄTZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K. Influence of the Sensitizer Adsorption Mode on the Open-Circuit Potential of Dye-Sensitized Solar Cells. **Nano Letters**, v. 7, p. 3189–3195, 2007.
- 111 DODDA, L. S.; Cabeza de Vaca, I.; TIRADO-RIVES, J.; JORGENSEN, W. L. LigParGen web server: an automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands. **Nucleic Acids Research**, v. 45, p. W331–W336, 2017.
- 112 JORGENSEN, W. L.; MADURA, J. D.; SWENSON, C. J. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, p. 6638–6646, 1984.
- 113 DODDA, L. S.; VILSECK, J. Z.; TIRADO-RIVES, J.; JORGENSEN, W. L. 1.14\*CM1A-LBCC: Localized Bond-Charge Corrected CM1A Charges for Condensed-Phase Simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 121, p. 3864–3870, 2017.
- 114 RIBEIRO, A. A. S. T.; HORTA, B. A. C.; ALENCASTRO, R. B. de. MKTOP: a program for automatic construction of molecular topologies. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 1433–1435, 2008.
- 115 CEZAR, H. M. **Implementação e desenvolvimento de algoritmo eficiente para deformação intramolecular com o método Monte Carlo**. 2018. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2018.
- 116 PRICE, M. L. P.; OSTROVSKY, D.; JORGENSEN, W. L. Gas-phase and liquid-state properties of esters, nitriles, and nitro compounds with the OPLS-AA force field. **Journal of Computational Chemistry**, v. 22, p. 1340–1352, 2001.
- 117 TAVERNELLI, I.; VUILLEUMIER, R.; SPRIK, M. Ab Initio Molecular Dynamics for Molecules with Variable Numbers of Electrons. **Physical Review Letters**, 2002.
- 118 LI, J.; FISHER, C. L.; CHEN, J. L.; BASHFORD, D.; NOODLEMAN, L. Calculation of Redox Potentials and pKa Values of Hydrated Transition Metal Cations by a Combined Density Functional and Continuum Dielectric Theory. **Inorganic Chemistry**, 1996.
- 119 TRASATTI, S. The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986). **Pure and Applied Chemistry**, v. 58, p. 955–966, 1986.
- 120 JORGENSEN, W. L.; ULMSCHNEIDER, J. P.; TIRADO-RIVES, J. Free Energies of Hydration from a Generalized Born Model and an All-Atom Force Field. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 16264–16270, 2004.
- 121 Rodrigues de Carvalho, F.; da Silva, F.; de Lima, R.; Correia Bellotto, A.; de Souza, V. R.; CAETANO, W.; POLITI, M. J.; HIOKA, N.; COUTINHO, K. Spectrophotometric studies of charge-transfer complexes formed with ions n,n'-alkyldiyl-bis(pyridinium) derivatives and iodide. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 268, p. 120664, 2022.

- 122 KELLY, C. P.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Single-Ion Solvation Free Energies and the Normal Hydrogen Electrode Potential in Methanol, Acetonitrile, and Dimethyl Sulfoxide. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 408, 2007.
- 123 BOURIKAS, K.; KORDULIS, C.; LYCOURGHIOTIS, A. **Titanium dioxide (Anatase and Rutile): Surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts**. 2014.
- 124 CHEN, X.; SELONI, A. **Introduction: Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanomaterials**. 2014.
- 125 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, 1972.
- 126 SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D. W. **Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Mechanisms and materials**. 2014.
- 127 MA, Y.; WANG, X.; JIA, Y.; CHEN, X.; HAN, H.; LI, C. **Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations**. 2014.
- 128 BAI, Y.; MORA-SERÓ, I.; De Angelis, F.; BISQUERT, J.; WANG, P. **Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications**. 2014.
- 129 LUTTRELL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; KRAMER, A.; SUTTER, E.; BATZILL, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. **Scientific Reports**, 2015.
- 130 BATZILL, M. **Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts**. 2011.
- 131 PAN, J.; LIU, G.; LU, G. Q.; CHENG, H. M. On the true photoreactivity order of {001}, {010}, and {101} facets of anatase TiO<sub>2</sub> crystals. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2011.
- 132 ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. **TiO<sub>2</sub> nanotubes: Synthesis and applications**. 2011.
- 133 AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. **The advancements in sol-gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts**. 2010.
- 134 HE, H.; LIU, C.; DUBOIS, K. D.; JIN, T.; LOUIS, M. E.; LI, G. Enhanced charge separation in nanostructured TiO<sub>2</sub> materials for photocatalytic and photovoltaic applications. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 11841–11849, 2012.
- 135 BANERJEE, A. N. **The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: Focus on TiO<sub>2</sub>-based nanostructures**. 2011.
- 136 WONG, C. L.; TAN, Y. N.; MOHAMED, A. R. **A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment**. 2011.

- 137 ZIBORDI-BESSE, L.; SEMINOVSKI, Y.; ROSALINO, I.; GUEDES-SOBRINHO, D.; Da Silva, J. L. Physical and Chemical Properties of Unsupported (MO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> Clusters for M = Ti, Zr, or Ce and n = 1-15: A Density Functional Theory Study Combined with the Tree-Growth Scheme and Euclidean Similarity Distance Algorithm. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, p. 27702–27712, 2018.
- 138 REZAEI, M.; Mousavi Khoie, S. M.; LIU, K. H. The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: An XRD and Raman spectroscopy investigation. **CrystEngComm**, v. 13, p. 5055–5061, 2011.
- 139 GROOM, C. R.; BRUNO, I. J.; LIGHTFOOT, M. P.; WARD, S. C. The Cambridge structural database. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, 2016.
- 140 KOCH, R.; LIPTON, A. S.; FILIPEK, S.; RENUGOPALAKRISHNAN, V. Arginine interactions with anatase TiO<sub>2</sub> (100) surface and the perturbation of 49Ti NMR chemical shifts - A DFT investigation: Relevance to Renu-Seeram bio solar cell. **Journal of Molecular Modeling**, 2011.
- 141 SELLI, D.; FAZIO, G.; Di Valentin, C. Using density functional theory to model realistic TiO<sub>2</sub> nanoparticles, their photoactivation and interaction with water. **Catalysts**, 2017.
- 142 LUNDQVIST, M. J.; NILSING, M.; PERSSON, P.; LUNELL, S. DFT study of bare and dye-sensitized TiO<sub>2</sub> clusters and nanocrystals. In: **International Journal of Quantum Chemistry**. [S.l.: s.n.], 2006.
- 143 OPREA, C. I.; GÎRȚU, M. A. Structure and electronic properties of TiO<sub>2</sub> nanoclusters and dye-nanocluster systems appropriate to model hybrid photovoltaic or photocatalytic applications. **Nanomaterials**, 2019.
- 144 De Angelis, F.; TILOCCA, A.; SELLONI, A. Time-dependent DFT study of [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>-sensitization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, 2004.
- 145 LIU, S. H.; FU, H.; CHENG, Y. M.; WU, K. L.; HO, S. T.; CHI, Y.; CHOU, P. T. Theoretical study of N749 dyes anchoring on the (TiO<sub>2</sub>)<sub>28</sub> surface in DSSCs and their electronic absorption Properties. **Journal of Physical Chemistry C**, 2012.
- 146 MATSUI, M.; AKAOGI, M. Molecular dynamics simulation of the structural and physical properties of the four polymorphs of TiO<sub>2</sub>. **Molecular Simulation**, 1991.
- 147 BRANDT, E. G.; LYUBARTSEV, A. P. Systematic Optimization of a Force Field for Classical Simulations of TiO<sub>2</sub>-Water Interfaces. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 18110–18125, 2015.
- 148 BATSANOV, S. S. Van der Waals radii of elements. **Inorganic Materials**, 2001.
- 149 BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A. Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells. **Accounts of Chemical Research**, 2009.
- 150 PELET, S.; GRÄTZEL, M.; MOSER, J. E. Femtosecond dynamics of interfacial and intermolecular electron transfer at eosin-sensitized metal oxide nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 3215, 2003.

- 151 PLASSER, F. TheoDORE: A toolbox for a detailed and automated analysis of electronic excited state computations. **Journal of Chemical Physics**, 2020.
- 152 BENKÖ, G.; KALLIOINEN, J.; KORPPI-TOMMOLA, J. E.; YARTSEV, A. P.; SUNDSTRÖM, V. Photoinduced ultrafast dye-to-semiconductor electron injection from nonthermalized and thermalized donor states. **Journal of the American Chemical Society**, 2002.
- 153 WENGER, B.; GRÄTZEL, M.; MOSER, J. E. Rationale for kinetic heterogeneity of ultrafast light-induced electron transfer from Ru(II) complex sensitizers to nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. **Journal of the American Chemical Society**, 2005.
- 154 PASTORE, M.; MOSCONI, E.; De Angelis, F. Computational investigation of dye-iodine interactions in organic dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, 2012.
- 155 MIYASHITA, M.; SUNAHARA, K.; NISHIKAWA, T.; UEMURA, Y.; KOUMURA, N.; HARA, K.; MORI, A.; ABE, T.; SUZUKI, E.; MORI, S. Interfacial electron-transfer kinetics in metal-free organic dye-sensitized solar cells: Combined effects of molecular structure of dyes and electrolytes. **Journal of the American Chemical Society**, 2008.
- 156 KOUMURA, N.; WANG, Z. S.; MORI, S.; MIYASHITA, M.; SUZUKI, E.; HARA, K. Alkyl-functionalized organic dyes for efficient molecular photovoltaics. **Journal of the American Chemical Society**, 2006.
- 157 O'REGAN, B. C.; WALLEY, K.; JUOZAPAVICIUS, M.; ANDERSON, A.; MATAR, F.; GHADDAR, T.; ZAKEERUDDIN, S. M.; KLEIN, C.; DURRANT, J. R. Structure/function relationships in dyes for solar energy conversion: a two-atom change in dye structure and the mechanism for its effect on cell voltage. **Journal of the American Chemical Society**, 2009.
- 158 BAI, Y.; ZHANG, J.; ZHOU, D.; WANG, Y.; ZHANG, M.; WANG, P. Engineering organic sensitizers for iodine-free dye-sensitized solar cells: Red-shifted current response concomitant with attenuated charge recombination. **Journal of the American Chemical Society**, 2011.
- 159 TUIKKA, M.; HIRVA, P.; RISSANEN, K.; KORPPI-TOMMOLA, J.; HAUKKA, M. Halogen bonding—a key step in charge recombination of the dye-sensitized solar cell. **Chemical Communications**, 2011.
- 160 FANTACCI, S.; De Angelis, F.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. Electronic and optical properties of the spiro-MeOTAD hole conductor in its neutral and oxidized forms: A DFT/TDDFT investigation. **Journal of Physical Chemistry C**, 2011.
- 161 GONG, J.; SUMATHY, K.; QIAO, Q.; ZHOU, Z. **Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends**. 2017.

# Apêndices



*APÊNDICE A*

---

**Parâmetros do campo de força para os corantes NKX-2553, NKX-2554 e NKX-2569 - Simulações em meio solvente**

---

Tabela 13 – Corante NKX-2553: Coordenadas cartesianas da geometria otimizada em modelo contínuo acetonitrila, parâmetros do potencial Lennard-Jones e ajuste de cargas (CHELPG) para as situações neutra (q(e)) e oxidada (q(e) oxid.) em acetonitrila. Parâmetros utilizados na simulação clássica com programa DICE.

Átomo	x(Å)	y(Å)	z(Å)	q(e)	q(e) oxid.	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)
1N	3.793	2.742	-0.007	-0.573	-0.625	0.1700	3.2000
2C	3.894	1.582	-0.003	0.528	0.511	0.0660	3.3000
3C	3.953	0.154	0.001	-0.302	-0.260	0.0760	3.5500
4C	2.807	-0.605	0.003	-0.057	0.032	0.0760	3.5500
5C	5.266	-0.528	0.004	0.768	0.762	0.0700	3.5500
6C	1.471	-0.111	0.000	-0.057	0.032	0.0760	3.5500
7H	2.962	-1.686	0.005	0.143	0.165	0.0000	0.0000
8O	6.305	0.344	0.000	-0.609	-0.578	0.1700	3.1200
9O	5.424	-1.735	0.006	-0.598	-0.601	0.2100	2.9600
10C	0.396	-0.957	0.000	-0.240	-0.279	0.0760	3.5500
11H	1.332	0.970	-0.002	0.143	0.165	0.0000	0.0000
12H	7.115	-0.190	0.001	0.436	0.447	0.0000	0.0000
13C	-1.006	-0.605	-0.001	0.256	0.422	0.0700	3.5500
14H	0.609	-2.030	0.000	0.143	0.165	0.0000	0.0000
15C	-1.478	0.729	-0.003	-0.254	-0.242	0.0700	3.5500
16C	-1.981	-1.627	-0.002	-0.254	-0.242	0.0700	3.5500
17H	-0.768	1.556	-0.004	0.141	0.199	0.0300	2.4200
18C	-2.830	1.024	-0.003	-0.177	-0.177	0.0700	3.5500
19H	-1.656	-2.668	-0.002	0.141	0.199	0.0300	2.4200
20C	-3.341	-1.352	-0.002	-0.177	-0.177	0.0700	3.5500
21H	-3.132	2.068	-0.003	0.141	0.199	0.0300	2.4200
22C	-3.809	-0.010	-0.001	0.256	0.402	0.0700	3.5500
23H	-4.042	-2.182	-0.004	0.141	0.199	0.0300	2.4200
24N	-5.150	0.28	0.004	-0.259	-0.181	0.1700	3.3000
25C	-6.131	-0.795	0.004	0.082	0.017	0.0660	3.5000
26C	-5.603	1.663	0.010	0.082	0.017	0.0660	3.5000
27H	-6.035	-1.432	-0.889	0.026	0.071	0.0000	0.0000
28H	-7.135	-0.361	0.005	0.026	0.071	0.0000	0.0000
29H	-6.032	-1.434	0.896	0.026	0.071	0.0000	0.0000
30H	-5.254	2.208	-0.881	0.026	0.071	0.0000	0.0000
31H	-6.696	1.679	0.010	0.026	0.071	0.0000	0.0000
32H	-5.252	2.201	0.904	0.026	0.071	0.0000	0.0000

Tabela 14 – Corante NKX-2554: Coordenadas cartesianas da geometria otimizada em modelo contínuo acetonitrila, parâmetros do potencial Lennard-Jones e ajuste de cargas (CHELPG) para as situações neutra (q(e)) e oxidada (q(e) oxid.) em acetonitrila. Parâmetros utilizados na simulação clássica com programa DICE.

Átomo	x(Å)	y(Å)	z(Å)	q(e)	q(e) oxid.	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)
1N	0.9300	5.3900	0.8100	-0.573	-0.625	0.1700	3.2000
2C	1.5000	4.4400	0.4400	0.528	0.511	0.0660	3.3000
3C	2.2500	3.3200	-0.0200	-0.302	-0.260	0.0760	3.5500
4C	1.6800	2.0500	-0.1200	-0.057	0.032	0.0760	3.5500
5C	3.6600	3.5200	-0.4000	0.765	0.762	0.0700	3.5500
6C	0.3400	1.7200	0.1600	-0.202	-0.510	0.0760	3.5500
7H	2.3500	1.2800	-0.4800	0.001	0.001	0.0300	2.5000
8O	4.1700	4.7700	-0.2800	-0.609	-0.578	0.1700	3.1200
9O	4.3900	2.6300	-0.8100	-0.598	-0.601	0.2100	2.9600
10C	-0.1900	0.4300	0.1000	-0.080	-0.351	0.0760	3.5500
11H	-0.3400	2.5400	0.3900	0.141	0.050	0.0300	2.5000
12H	3.5100	5.4000	0.0500	0.436	0.447	0.0000	0.0000
13C	-1.6400	0.2500	0.0700	0.256	0.422	0.0700	3.5500
14C	0.6700	-0.7600	0.0700	0.256	0.422	0.0700	3.5500
15C	-2.5100	1.2500	-0.4600	-0.254	-0.242	0.0700	3.5500
16C	-2.2600	-0.9300	0.5600	-0.254	-0.242	0.0700	3.5500
17H	-2.0800	2.1500	-0.8900	0.141	0.199	0.0300	2.4200
18C	-3.8800	1.0900	-0.4900	-0.177	-0.177	0.0700	3.5500
19H	-1.6500	-1.7000	1.0100	0.141	0.199	0.0300	2.4200
20C	-3.6300	-1.1000	0.5300	-0.177	-0.177	0.0700	3.5500
21H	-4.4800	1.8900	-0.9100	0.141	0.199	0.0300	2.4200
22C	-4.5000	-0.1000	0.0000	0.256	0.402	0.0700	3.5500
23H	-4.0500	-2.0300	0.9300	0.141	0.199	0.0300	2.4200
24N	-5.8500	-0.2600	-0.0300	-0.259	-0.181	0.1700	3.3000
25C	-6.4600	-1.4900	0.4800	0.082	0.017	0.0660	3.5000
26C	-6.7100	0.7800	-0.5800	0.082	0.017	0.0660	3.5000
27H	-6.0800	-2.3700	-0.0500	0.026	0.071	0.0000	0.0000
28H	-7.5400	-1.4300	0.3400	0.026	0.071	0.0000	0.0000
29H	-6.2600	-1.6200	1.5600	0.026	0.071	0.0000	0.0000
30H	-6.5000	0.9600	-1.6400	0.026	0.071	0.0000	0.0000
31H	-7.7500	0.4700	-0.4800	0.026	0.071	0.0000	0.0000
32H	-6.5800	1.7300	-0.0400	0.026	0.071	0.0000	0.0000
33C	0.3900	-1.8600	-0.7700	-0.254	-0.242	0.0700	3.5500
34C	1.8200	-0.8600	0.8900	-0.254	-0.242	0.0700	3.5500
35C	1.1900	-2.9800	-0.8100	-0.177	-0.177	0.0700	3.5500
36C	2.6400	-1.9800	0.8600	-0.177	-0.177	0.0700	3.5500
37C	2.3500	-3.0800	0.0100	0.256	0.402	0.0700	3.5500
38N	3.1600	-4.1900	-0.0200	-0.259	-0.181	0.1700	3.3000
39C	2.8400	-5.3100	-0.9000	0.082	0.017	0.0660	3.5000
40C	4.3400	-4.2700	0.8200	0.082	0.017	0.0660	3.5000
41H	2.0600	-0.0600	1.5800	0.141	0.199	0.0300	2.4200
42H	-0.4600	-1.8100	-1.4500	0.141	0.199	0.0300	2.4200
43H	3.5200	-2.0000	1.5100	0.141	0.199	0.0300	2.4200
44H	0.9200	-3.8000	-1.4800	0.141	0.199	0.0300	2.4200
45H	4.0800	-4.2500	1.8900	0.026	0.071	0.0000	0.0000
46H	5.0300	-3.4300	0.6200	0.026	0.071	0.0000	0.0000
47H	4.8600	-5.2000	0.6200	0.026	0.071	0.0000	0.0000
48H	2.8300	-5.0000	-1.9600	0.026	0.071	0.0000	0.0000
49H	1.8500	-5.7400	-0.6700	0.026	0.071	0.0000	0.0000
50H	3.5900	-6.0800	-0.7800	0.026	0.071	0.0000	0.0000

Tabela 15 – Corante NKX-2569: Coordenadas cartesianas da geometria otimizada em modelo contínuo acetonitrila, parâmetros do potencial Lennard-Jones e ajuste de cargas (CHELPG) para as situações neutra (q(e)) e oxidada (q(e) oxid.) em acetonitrila. Parâmetros utilizados na simulação clássica com programa DICE.

Átomo	x(Å)	y(Å)	z(Å)	q(e)	q(e) oxid.	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)
1N	5.2900	-4.3200	-0.7500	-0.573	-0.625	0.1700	3.2000
2C	5.3100	-3.2100	-0.4000	0.528	0.511	0.0660	3.3000
3C	5.3200	-1.8500	0.0300	-0.302	-0.260	0.0760	3.5500
4C	4.1400	-1.1200	0.1400	-0.057	0.032	0.0760	3.5500
5C	6.6000	-1.2200	0.3700	0.765	0.762	0.0700	3.5500
6C	2.8400	-1.5600	-0.1400	-0.202	-0.510	0.0760	3.5500
7H	4.2700	-0.0900	0.4700	0.069	0.050	0.0300	2.5000
8O	7.6600	-2.0700	0.2200	-0.609	-0.578	0.1700	3.1200
9O	6.7400	-0.0700	0.7500	-0.598	-0.601	0.2100	2.9600
10C	-0.7200	-0.3000	-0.1300	-0.080	-0.351	0.0760	3.5500
11H	2.6900	-2.5900	-0.4900	0.069	0.050	0.0300	2.5000
12H	8.4600	-1.5700	0.4700	0.436	0.447	0.0000	0.0000
13C	-2.0600	-0.9100	-0.0700	0.256	0.422	0.0700	3.5500
14C	-0.6100	1.1600	-0.0900	0.256	0.422	0.0700	3.5500
15C	-3.2000	-0.2300	-0.5600	-0.254	-0.242	0.0700	3.5500
16C	-2.2700	-2.2100	0.4600	-0.254	-0.242	0.0700	3.5500
17H	-3.0800	0.7500	-1.0100	0.141	0.199	0.0300	2.4200
18C	-4.4600	-0.7900	-0.5200	-0.177	-0.177	0.0700	3.5500
19H	-1.4300	-2.7600	0.8800	0.141	0.199	0.0300	2.4200
20C	-3.5300	-2.7900	0.5100	-0.177	-0.177	0.0700	3.5500
21H	-5.3000	-0.2200	-0.9100	0.141	0.199	0.0300	2.4200
22C	-4.6700	-2.1000	0.0200	0.256	0.402	0.0700	3.5500
23H	-3.6200	-3.7900	0.9300	0.141	0.199	0.0300	2.4200
24N	-5.9200	-2.6600	0.0600	-0.259	-0.181	0.1700	3.3000
25C	-6.1000	-4.0000	0.6200	0.082	0.017	0.0660	3.5000
26C	-7.0700	-1.9300	-0.4400	0.082	0.017	0.0660	3.5000
27H	-5.8000	-4.0400	1.6800	0.026	0.071	0.0000	0.0000
28H	-7.1500	-4.2700	0.5500	0.026	0.071	0.0000	0.0000
29H	-5.5100	-4.7500	0.0700	0.026	0.071	0.0000	0.0000
30H	-6.9700	-1.7100	-1.5100	0.026	0.071	0.0000	0.0000
31H	-7.9600	-2.5500	-0.3100	0.026	0.071	0.0000	0.0000
32H	-7.2200	-0.9900	0.1000	0.026	0.071	0.0000	0.0000
33C	0.2700	1.8700	-0.9300	-0.254	-0.242	0.0700	3.5500
34C	-1.4000	1.9300	0.8000	-0.254	-0.242	0.0700	3.5500
35C	0.3800	3.2500	-0.8900	-0.177	-0.177	0.0700	3.5500
36C	-1.3100	3.3200	0.8600	-0.177	-0.177	0.0700	3.5500
37C	-0.4100	4.0300	0.0100	0.256	0.402	0.0700	3.5500
38N	-0.3100	5.3900	0.0500	-0.259	-0.181	0.1700	3.3000
39C	-1.1400	6.1500	0.9800	0.082	0.017	0.0660	3.5000
40C	0.6100	6.0900	-0.8300	0.082	0.017	0.0660	3.5000
41H	-2.0600	1.4300	1.5000	0.141	0.199	0.0300	2.4200
42H	0.8700	1.3300	-1.6600	0.141	0.199	0.0300	2.4200
43H	-1.9300	3.8500	1.5600	0.141	0.199	0.0300	2.4200
44H	1.0800	3.7400	-1.5700	0.141	0.199	0.0300	2.4200
45H	0.3500	5.9500	-1.8900	0.026	0.071	0.0000	0.0000
46H	0.5700	7.1600	-0.6100	0.026	0.071	0.0000	0.0000
47H	1.6500	5.7500	-0.6800	0.026	0.071	0.0000	0.0000
48H	-0.9100	7.2200	0.8600	0.026	0.071	0.0000	0.0000
49H	-2.2100	6.0000	0.7900	0.026	0.071	0.0000	0.0000
50H	-0.9300	5.8800	2.0200	0.026	0.071	0.0000	0.0000
51C	0.4000	-1.1200	-0.2100	-0.190	-0.229	0.0760	3.5500
52C	1.7400	-0.7200	0.0000	0.056	0.080	0.0760	3.5500
53H	0.2400	-2.1800	-0.4200	0.069	0.050	0.0300	2.5000
54H	1.9300	0.3100	0.3000	0.069	0.050	0.0300	2.5000

Tabela 16 – Campo de força acetonitrila <sup>[116]</sup> - Acetonitrile OPLS Jorgensen model JCC 22.1340-1552.2001

Átomo	x(Å)	y(Å)	z(Å)	q(e)	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)
1C	-0.383060	-0.132697	-0.270872	-0.080	0.0660	3.300
2C	0.762442	0.264116	0.539142	0.460	0.0660	3.300
3N	1.667530	0.577657	1.179152	-0.560	0.1700	3.200
4H	-0.274610	0.259152	-1.278972	0.060	0.0150	2.500
4H	-0.445070	-1.217037	-0.314722	0.060	0.0150	2.500
4H	-1.297360	0.259152	0.167387	0.060	0.0150	2.500

Tabela 17 – Parâmetros Ligados - Campo de força da molécula NKX2553, sendo  $K_r$  em kcal/mol e  $r_{eq}$ (Å).

Ligação	$K_r$	$r_{eq}$
O1–C17	450.0	1.3573
O1–C32	553.0	0.9703
O2=C17	570.0	1.2169
N3–C5	490.0	1.3728
N3–C11	337.0	1.4558
N3–C12	337.0	1.4551
N4≡C18	650.0	1.1649
C5–C7	469.0	1.4241
C5=C8	469.0	1.4202
C6–C9	469.0	1.4151
C6=C10	469.0	1.4127
C6–C13	469.0	1.4453
C7=C9	469.0	1.3837
C7–H19	367.0	1.0864
C8–C10	469.0	1.3867
C8–H20	367.0	1.0863
C9–H21	367.0	1.0893
C10–H22	367.0	1.0912
C11–H23	340.0	1.1014
C11–H24	340.0	1.0932
C11–H25	340.0	1.1014
C12–H26	340.0	1.1017
C12–H27	340.0	1.0933
C12–H28	340.0	1.1017
C13=C14	410.0	1.3682
C13–H29	367.0	1.0944
C14–C15	410.0	1.4243
C14–H30	367.0	1.091
C15=C16	410.0	1.3744
C15–H31	367.0	1.0923
C16–C17	410.0	1.4799
C16–C18	385.0	1.4293

Tabela 18 – Parâmetros dos Ângulos do campo de força da molécula NKX2553, sendo  $K_\theta$  em kcal/mol e  $\theta(^{\circ})$ .

Ângulos	$K_\theta$	$\theta$
N1≡C2–C3	150.0	180.0000
C17–O1–H32	35.0	106.5847
O2–C17–C16	80.0	124.9593
O1–C17=O2	80.0	122.5155
O1–C17–C16	80.0	112.5252
C5–N3–C11	50.0	120.3532
C5–N3–C12	50.0	120.2356
C11–N3–C12	50.0	119.4112
N3–C5–C7	70.0	121.2265
N3–C5=C8	70.0	121.4754
C7–C5=C8	63.0	117.2980
C9–C6=C10	63.0	116.7430
C9–C6–C13	63.0	123.6265
C10=C6–C13	63.0	119.6305
C5–C7=C9	63.0	121.1425
C5–C7–H19	35.0	120.3243
C9=C7–H19	35.0	118.5333
C5=C8–C10	63.0	120.6855
C5=C8–H20	35.0	120.5837
C10–C8–H20	35.0	118.7308
C6–C9=C7	63.0	121.8302
C6–C9–H21	35.0	119.9223
C7=C9–H21	35.0	118.2475
C6=C10–C8	63.0	122.3007
C6=C10–H22	35.0	118.9590
C8–C10–H22	35.0	118.7402
N3–C11–H23	50.0	111.6534
N3–C11–H24	50.0	109.0137
N3–C11–H25	50.0	111.6479
H23–C11–H24	35.0	108.0529
H23–C11–H25	35.0	108.2914
H24–C11–H25	35.0	108.0535
N3–C12–H26	50.0	111.6209
N3–C12–H27	50.0	109.0710
N3–C12–H28	50.0	111.6314
H26–C12–H27	35.0	108.0614
H26–C12–H28	35.0	108.2677
H27–C12–H28	35.0	108.0620
C6–C13=C14	63.0	127.8027
C6–C13–H29	35.0	115.1874
C14=C13–H29	35.0	117.0099
C13=C14–C15	63.0	121.5736
C13=C14–H30	35.0	120.6901
C15–C14–H30	35.0	117.7363
C14–C15=C16	63.0	126.2667
C14–C15–H31	35.0	118.3172
C16=C15–H31	35.0	115.4161
C15=C16–C17	63.0	118.9003
C15=C16–C18	58.3	121.2221
C17–C16–C18	58.3	119.8776

Tabela 19 – Parâmetros dos Diedros para o campo de força da molécula NKX2553. Os potenciais  $V_1$ ,  $V_2$  e  $V_3$  são dados em kcal/mol enquanto que as forças de oscilador  $f_1$ ,  $f_2$  e  $f_3$  são dados em radianos ( $f_1 = f_2 = f_3 = 0$ , para os três casos).

Diedros	$V_1$	$V_2$	$V_3$
C5-N3-C11-H23	-0.500	0.000	3.000
C5-N3-C11-H24	0.000	0.000	0.000
C5-N3-C11-H25	0.000	0.000	0.000
C12-N3-C11-H23	0.000	0.000	0.000
C12-N3-C11-H24	0.000	0.000	0.000
C12-N3-C11-H25	0.000	0.000	0.000
C5-N3-C12-H26	-0.500	0.000	3.000
C11-N3-C12-H27	0.000	0.000	0.000
C11-N3-C12-H28	0.000	0.000	0.000
C11-N3-C12-H26	0.000	0.000	0.000
C5-N3-C12-H28	0.000	0.000	0.000
C5-N3-C12-H27	0.000	0.000	0.000
C11-N3-C5-C7	0.000	20.500	0.000
C11-N3-C5=C8	0.000	0.000	0.000
C12-N3-C5=C8	0.000	0.000	0.000
C12-N3-C5-C7	0.000	0.000	0.000
C9-C6-C13=C14	0.065	12.500	-0.200
C10=C6-C13=C14	0.000	0.000	0.000
C9-C6-C13-H29	0.000	0.000	0.000
C10=C6-C13-H29	0.000	0.000	0.000
C13=C14-C15=C16	4.000	12.000	5.000
C13=C14-C15-H31	0.000	0.000	0.000
H30-C14-C15=C16	0.000	0.000	0.000
H30-C14-C15-H31	0.000	0.000	0.000
O1-C17-C16=C15	1.800	12.000	0.500
O1-C17-C16-C18	0.000	0.000	0.000
O2=C17-C16=C15	0.000	0.000	0.000
O2=C17-C16-C18	0.000	0.000	0.000
H32-O1-C17=O2	0.000	4.830	0.000
H32-O1-C17-C16	0.000	4.830	0.000
C14-C15=C16-C17	0.000	14.000	0.000
C14-C15=C16-C18	0.000	14.000	0.000
C17=C16-C18=N4	0.000	-0.000	0.000
C6-C13=C14-C15	0.000	14.000	0.000
C6-C13=C14-H30	0.000	14.000	0.000
C13-C6-C9=C7	0.000	7.2500	0.000
C13-C6=C10-C8	0.000	7.2500	0.000
C5=C8-C10=C6	0.000	7.2500	0.000
C8=C5-C7=C9	0.000	7.2500	0.000
C7-C5=C8-C10	0.000	7.2500	0.000
C9-C6=C10-C8	0.000	7.2500	0.000
C10=C6-C9=C7	0.000	7.2500	0.000
C5-C7=C9-C6	0.000	7.2500	0.000
C5-C7=C9-H21	0.000	7.2500	0.000
C5=C8-C10-H22	0.000	7.2500	0.000
C15=C16-C18=N4	0.000	-0.0000	0.000
C13-C6=C10-H22	0.000	7.2500	0.000
C13-C6-C9-H21	0.000	7.2500	0.000
H20-C8-C10=C6	0.000	7.2500	0.000
H19-C7=C9-C6	0.000	7.2500	0.000
C8=C5-C7-H19	0.000	7.2500	0.000
C10=C6-C9-H21	0.000	7.2500	0.000
C7-C5=C8-H20	0.000	7.2500	0.000
C9-C6=C10-H22	0.000	7.2500	0.000
H19-C7=C9-H21	0.000	7.2500	0.000
H20-C8-C10-H22	0.000	7.2500	0.000
H29-C13=C14-C15	0.000	14.000	0.000
H29-C13=C14-H30	0.000	14.000	0.000
H31-C15=C16-C17	0.000	14.000	0.000
H31-C15=C16-C18	0.000	14.000	0.000
N3-C5=C8-C10	0.000	7.2500	0.000
N3-C5-C7=C9	0.000	7.2500	0.000
N3-C5-C7-H19	0.000	7.2500	0.000
N3-C5=C8-H20	0.000	7.2500	0.000

Tabela 20 – Parâmetros dos diedros impróprios, sendo  $K_\phi$  em kcal/mol e  $\phi_{eq}$ (°).

Diedros	$K_\phi$	$\phi_{eq}$
N3–C8=C5–C7	15.0	180.0
C13–C10=C6–C9	15.0	180.0
C5–H19–C7=C9	15.0	180.0
C5–H20–C8–10	15.0	180.0
C6–C7=C9–H21	15.0	180.0
C6–C8–C10–H22	15.0	180.0
C6–H29–C13=C14	15.0	180.0
C13–H30–C14–C15	15.0	180.0
C14–H31–C15=C16	15.0	180.0
C15–C18–C16–C17	15.0	180.0
O1–O2=C17–C16	15.0	180.0
C5–C6–C11–C12	15.0	180.0

Tabela 21 – Cargas atômicas calculadas em vácuo e modelo contínuo de solvente acetonitrila para o corante NKX-2553. Nível B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Átomo	$q(e)_{v\u00e1cuo}$	$q(e)_{actn}$
N	-0.494	-0.573
C	0.473	0.528
C	-0.232	-0.302
C	-0.062	-0.019
C	0.709	0.765
C	-0.047	-0.094
H	0.135	0.139
O	-0.566	-0.609
O	-0.547	-0.598
C	-0.25	-0.240
H	0.113	0.139
H	0.400	0.436
C	0.272	0.256
H	0.134	0.152
C	-0.238	-0.250
C	-0.240	-0.257
H	0.129	0.134
C	-0.162	-0.175
H	0.116	0.132
C	-0.169	-0.179
H	0.132	0.149
C	0.242	0.256
H	0.132	0.150
N	-0.246	-0.259
C	0.064	0.069
C	0.085	0.094
H	0.005	0.010
H	0.056	0.068
H	0.005	0.010
H	0.001	0.004
H	0.048	0.060
H	0.002	0.004

Tabela 22 – Cargas atômicas calculadas em vácuo e modelo contínuo de solvente acetonitrila para o corante NKX-2554. Nível B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Átomo	$q(e)_{v\u00e1cuo}$	$q(e)_{actn}$
C	0.049	0.041
N	-0.252	-0.221
C	0.081	0.063
C	0.246	0.235
C	-0.230	-0.235
C	-0.057	-0.083
C	0.163	0.152
C	-0.082	-0.097
C	-0.227	-0.233
C	-0.083	-0.082
C	-0.213	-0.231
C	0.222	0.237
C	-0.417	-0.476
C	0.448	0.500
N	-0.489	-0.564
C	0.747	0.799
O	-0.485	-0.576
O	-0.578	-0.636
C	0.120	0.116
C	-0.142	-0.151
C	-0.198	-0.206
C	0.226	0.231
C	-0.227	-0.216
C	-0.054	-0.087
N	-0.212	-0.215
C	0.030	0.038
C	0.054	0.044
H	0.054	0.069
H	-0.000	0.012
H	0.025	0.022
H	0.047	0.064
H	0.003	0.006
H	-0.001	0.016
H	0.143	0.155
H	0.046	0.060
H	0.043	0.057
H	0.139	0.157
H	0.133	0.140
H	-0.000	0.000
H	0.390	0.431
H	0.088	0.095
H	0.133	0.150
H	0.148	0.156
H	0.014	0.037
H	0.016	0.018
H	0.057	0.072
H	0.013	0.020
H	0.005	0.021
H	0.055	0.070
H	0.002	0.012

Tabela 23 – Cargas atômicas calculadas em vácuo e modelo contínuo de solvente acetonitrila para o corante NKX-2569. Nível B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Átomo	$q(e)_{v\u00e1cuo}$	$q(e)_{actn}$
C	0.066	0.058
N	-0.215	-0.201
C	0.025	0.005
C	0.212	0.219
C	-0.207	-0.230
C	-0.131	-0.121
C	0.225	0.165
C	-0.119	-0.115
C	-0.206	-0.223
C	-0.128	-0.090
C	-0.134	-0.145
C	0.064	0.056
C	-0.183	-0.211
C	-0.020	0.009
C	-0.249	-0.344
C	0.491	0.544
N	-0.505	-0.594
C	0.699	0.768
O	-0.549	-0.618
O	-0.571	-0.619
C	0.150	0.115
C	-0.145	-0.153
C	-0.218	-0.227
C	0.260	0.259
C	-0.246	-0.230
C	-0.077	-0.102
N	-0.254	-0.254
C	0.073	0.063
C	0.067	0.085
H	0.048	0.064
H	0.000	0.003
H	0.001	0.015
H	0.060	0.077
H	0.005	0.018
H	0.020	0.028
H	0.139	0.158
H	0.053	0.060
H	0.061	0.068
H	0.137	0.153
H	0.085	0.095
H	0.020	0.037
H	0.139	0.160
H	0.133	0.136
H	0.403	0.436
H	0.090	0.100
H	0.135	0.153
H	0.152	0.158
H	0.027	0.043
H	0.001	0.013
H	0.006	0.012
H	0.047	0.065
H	0.001	0.008
H	0.053	0.062
H	0.001	0.000

*APÊNDICE B*

---

**Ângulos torsionais - corante NKX-2553**

---

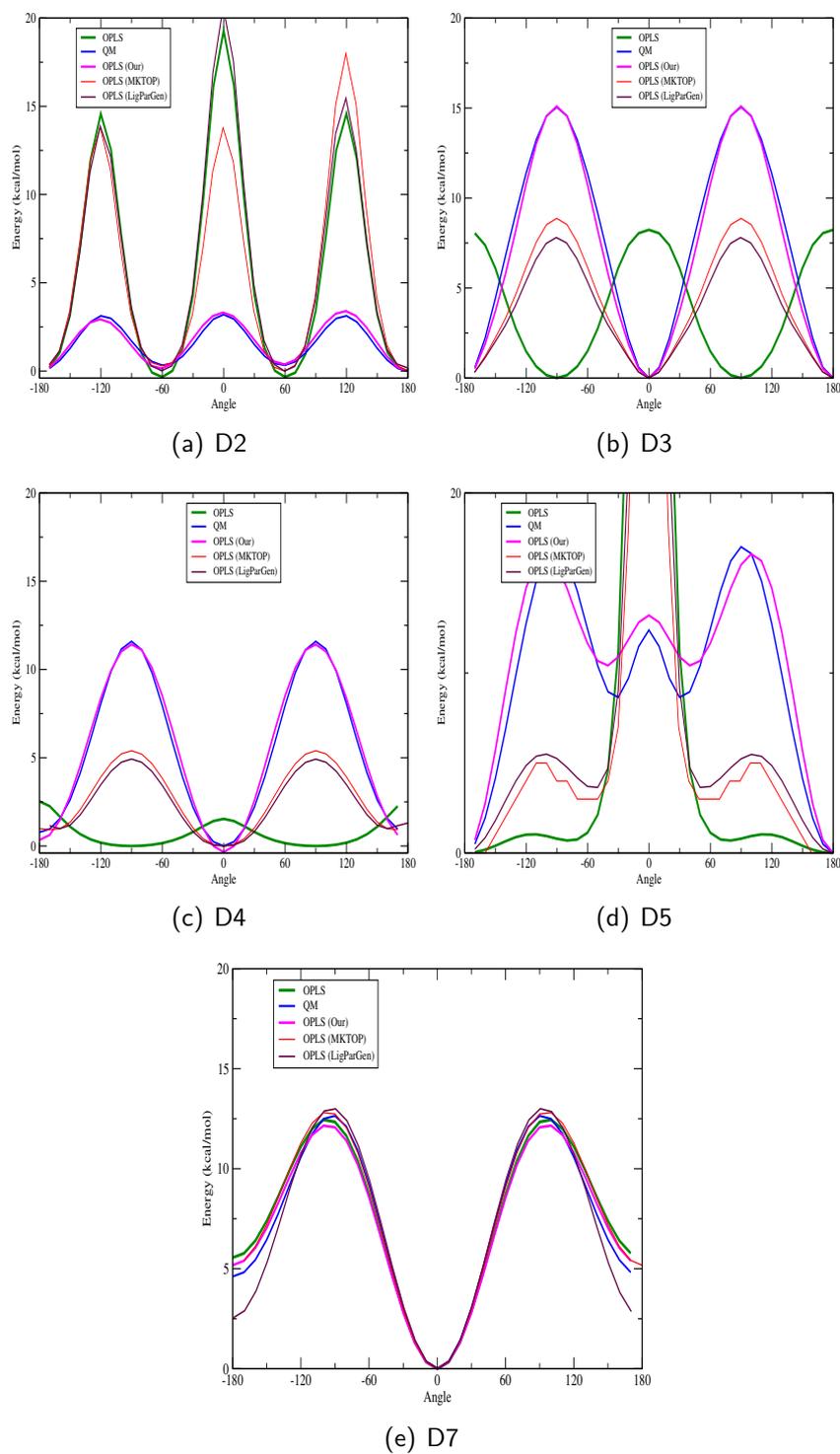


Figura 67 – Perfil torsional de energia para dos diedros D2, D3, D4, D5 e D7, obtidos através da análise feita para o corante NKX-2553.

*APÊNDICE C*

---

**Fluxograma orientativo - Passos  
necessários para simulação CBMC**

---

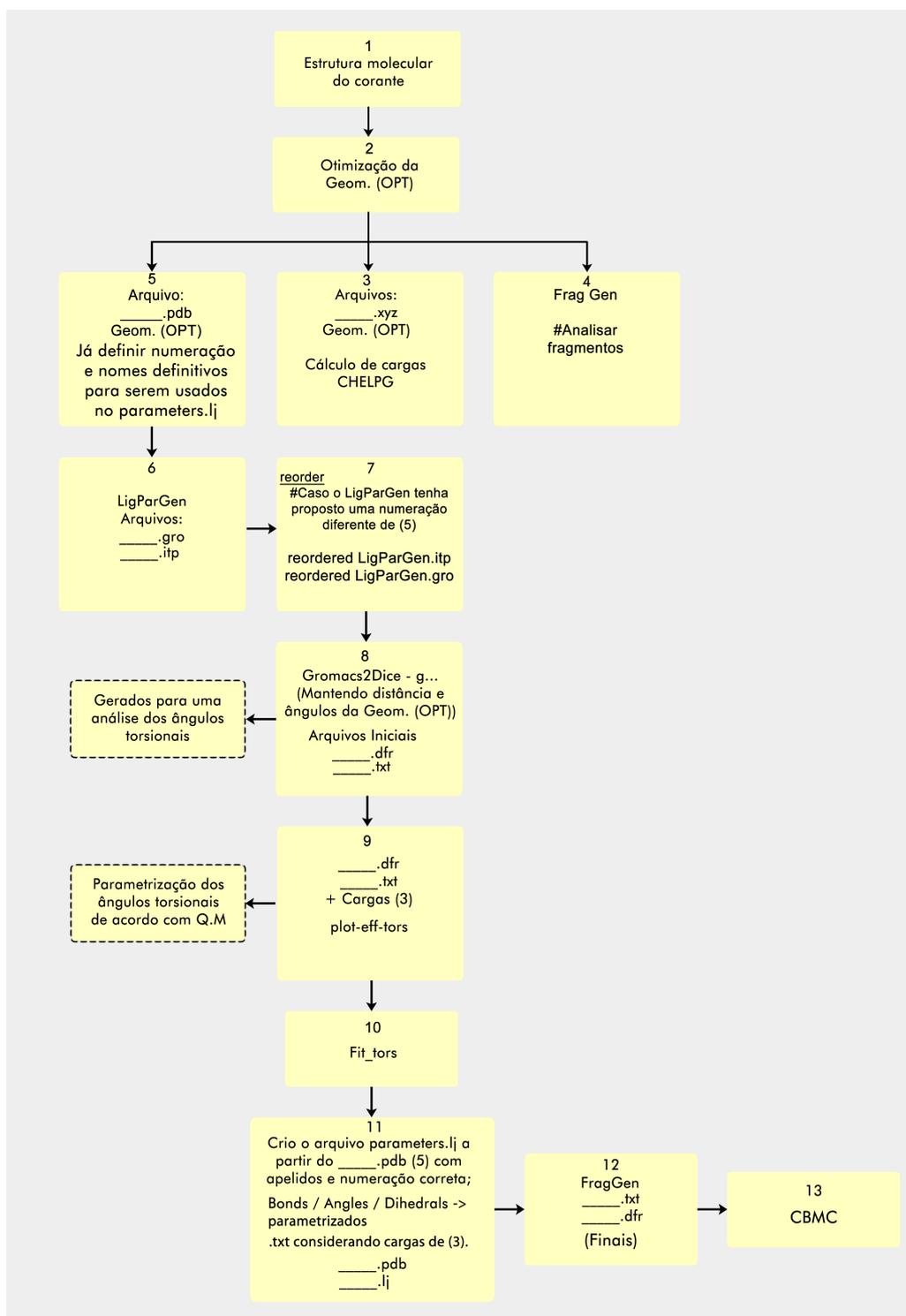


Figura 68 – Passos para a implementação da simulação CBMC, no qual descrevemos o scripts DICEtools<sup>[88]</sup> necessários para gerar os inputs.

*APÊNDICE D*

---

**Inputs para as simulações CBMC no  
DICE**

---

**Input para termalização \*.ter - simulações dos corantes NKX-2553, NKX-2554 e NKX-2569 em meio solvente com 1000 acetonitrilas:**

title = nkx

ljname = nkx.txt

outname = outNKXnpt

ncores = 8

init = yes

coldstep = 150

nmol = 1 1000

dens = 1.0

temp = 300.0

press = 1.0

upbuf = 4

accum = no

vstep = 62500

nstep = 4

iprint = 1

isave = 5000

irdf = 0

iratio = 10

vratio = 10

seed = 609956

---

**Input para simulação de equilíbrio \*.in - simulações dos corantes em meio solvente com 1000 acetonitrilas:**

```
title = nkx
ljname = nkx.txt
outname = outNKXnpt
ncores = 8
init = no
nmol = 1 1000
dens = 1.0
temp = 300.0
press = 1.0
upbuf = 4
accum = no
vstep = 250000
nstep = 4
iprint = 1
isave = 100
irdf = 5
iratio = 10
vratio = 10
seed = 400897
sampling = 2
flex = nkx
savefraglib = yes
equiphi = yes
ntrialphi = 32
fudgelj = 0.5
fudgeclb = 0.5
pcbmc = 0.8
nsf = 10000
```

**Input para termalização \*.ter - simulação do corante NKX-2553, nanopartícula de TiO<sub>2</sub> e meio solvente com 1000 acetonitrilas:**

```
title = nkx
ljname = nkx.txt
outname = outNKXnpt
ncores = 8
init = yesreadxyz
mstop = 2
coldstep = 150
nmol = 1 1 1000
dens = 0.7
temp = 300.0
press = 1.0
upbuf = 50
accum = no
vstep = 62500
nstep = 4
iprint = 1
isave = 5000
irdf = 0
iratio = 10
vratio = 10
seed = 140397
```

---

**Input para simulação de equilíbrio \*.in - simulação do corante NKX-2553, nanopartícula de TiO<sub>2</sub> e meio solvente com 1000 acetonitrilas:**

```
title = nkx-tio2-acet-flex
ljname = nkx.txt
outname = outNKXnpt
ncores = 8
init = no
mstop = 1
nmol = 1 1 1000
dens = 0.7
temp = 300.0
press = 1.0
upbuf = 4
accum = no
vstep = 250000
nstep = 4
iprint = 1
isave = 100
irdf = 5
iratio = 10
vratio = 10
seed = 121287
sampling = 2
flex = nkx
savefraglib = yes
equiPhi = yes
ntrialPhi = 32
fudgeLj = 0.5
fudgeClb = 0.5
pcbmc = 0.8
nsf = 10000
sfint = 1000
```



*APÊNDICE E*

---

**Estruturas  $\text{TiO}_2$  e parâmetros das simulações**

---

Cálculos Single Point para 15 estruturas de  $\text{TiO}_2$  (J. Phys. Chem. C 2018, 122, 27702–27712). Nível de cálculo B3LYP/6-31G(d).

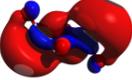
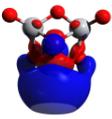
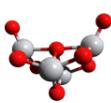
Estrutura	Energia (eV)			Imagens		
	HOMO	LUMO	Gap	Estrutura	HOMO	LUMO
TiO2_1_E0	-7.13	-3.36	3.77			
TiO2_2_E0	-8.08	-3.18	4.90			
TiO2_3_E0	-7.95	-4.38	3.56			
TiO2_4_E0	-8.68	-3.86	4.82			

Figura 69 – Cálculos single point realizados para as estruturas amorfas  $(\text{TiO}_2)_n$  para  $n = 1$  a 4, com indicação dos gaps HOMO - LUMO e representação dos orbitais.

Cálculos Single Point para 15 estruturas de TiO<sub>2</sub> (J. Phys. Chem. C 2018, 122, 27702–27712). Nível de cálculo B3LYP/6-31G(d).

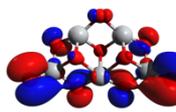
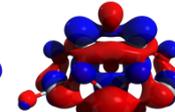
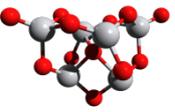
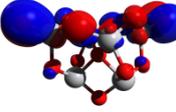
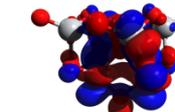
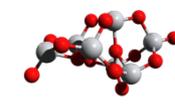
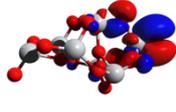
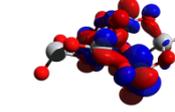
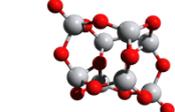
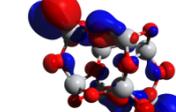
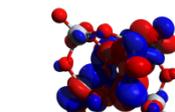
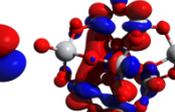
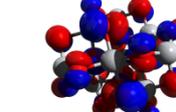
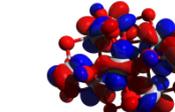
Estrutura	Energia (eV)			Imagens		
	HOMO	LUMO	Gap	Estrutura	HOMO	LUMO
TiO2_5_E0	-8.82	-4.16	4.65			
TiO2_6_E0	-8.71	-4.35	4.36			
TiO2_7_E0	-8.78	-4.12	4.66			
TiO2_8_E0	-8.62	-4.06	4.57			
TiO2_9_E0	-8.66	-4.25	4.41			
TiO2_10_E0	-8.77	-3.39	5.38			

Figura 70 – Continuação - n = 5 a 10.

Cálculos Single Point para 15 estruturas de  $\text{TiO}_2$  (J. Phys. Chem. C 2018, 122, 27702–27712). Nível de cálculo B3LYP/6-31G(d).

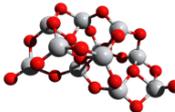
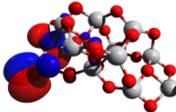
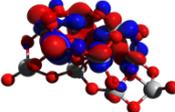
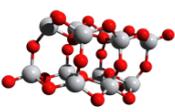
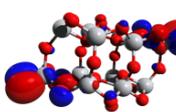
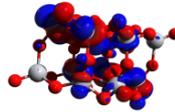
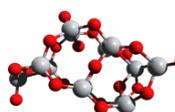
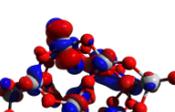
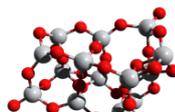
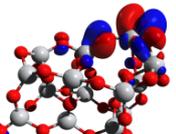
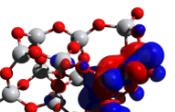
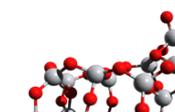
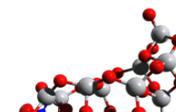
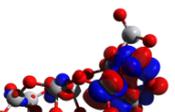
Estrutura	Energia (eV)			Imagens		
	HOMO	LUMO	Gap	Estrutura	HOMO	LUMO
TiO2_11_E0	-8.60	-4.24	4.36			
TiO2_12_E0	-8.68	-4.21	4.47			
TiO2_13_E0	-8.47	-3.99	4.49			
TiO2_14_E0	-8.48	-4.25	4.23			
TiO2_15_E0	-8.53	-4.16	4.36			

Figura 71 – Continuação - n = 11 a 15.

Tabela 24 – Coordenadas cartesianas da estrutura amorfa <sup>[137]</sup>, cargas calculadas em acetonitrila e parâmetros do campo de força <sup>[147]</sup>.

Átomo	x(Å)	y(Å)	z(Å)	q(e)	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)
1Ti	3.2567	2.7336	-1.7896	1.508	0.6076	1.958
2O	4.1297	3.3754	-3.0009	-0.725	0.3321	2.875
3O	1.3789	2.6710	-2.2061	-0.747	0.3321	2.875
4Ti	4.0838	2.2667	1.3085	1.778	0.6076	1.958
5O	3.8563	3.3897	-0.0235	-0.821	0.3321	2.875
6O	3.3661	2.3834	3.0517	-0.791	0.3321	2.875
7O	2.0560	-0.5065	3.2431	-0.849	0.3321	2.875
8Ti	1.9417	1.2905	2.7850	1.676	0.6076	1.958
9Ti	-1.0565	1.6714	1.5885	1.759	0.6076	1.958
10O	2.5056	1.2110	1.0013	-1.048	0.3321	2.875
11O	4.1475	-1.8727	-0.6189	-0.709	0.3321	2.875
12O	-0.3197	1.8796	-0.0264	-0.789	0.3321	2.875
13Ti	3.6428	-0.1016	-0.1476	1.284	0.6076	1.958
14Ti	0.0417	1.6055	-1.8119	1.586	0.6076	1.958
15O	0.3022	2.0807	2.8053	-0.826	0.3321	2.875
16O	-2.8128	2.2193	1.4327	-0.834	0.3321	2.875
17O	3.5260	0.7988	-1.6157	-0.722	0.3321	2.875
18O	4.9865	0.7613	0.7890	-0.754	0.3321	2.875
19Ti	-3.8975	1.2821	0.2680	1.758	0.6076	1.958
20O	-4.3557	2.1285	-1.3125	-0.818	0.3321	2.875
21O	-1.5267	2.0190	-2.7465	-0.857	0.3321	2.875
22Ti	-3.1462	1.2910	-2.4231	1.907	0.6076	1.958
23O	-2.6808	0.2916	-0.8608	-1.415	0.3321	2.875
24O	-1.2045	-1.8846	-0.3297	-0.872	0.3321	2.875
25Ti	0.0501	-1.9415	-1.7205	1.548	0.6076	1.958
26Ti	2.7339	-2.8554	-0.1659	1.707	0.6076	1.958
27O	1.4482	-3.1565	-1.4390	-0.819	0.3321	2.875
28O	0.4648	-0.2001	-2.0152	-0.758	0.3321	2.875
29O	-1.3394	-2.2982	-2.7961	-0.728	0.3321	2.875
30O	-3.4612	-0.3258	-3.1639	-0.795	0.3321	2.875
31O	-4.9100	-0.0204	0.8779	-0.783	0.3321	2.875
32O	-4.0519	-2.3507	-1.0505	-0.726	0.3321	2.875
33Ti	-2.7745	-1.4775	-1.8509	1.602	0.6076	1.958
34O	-3.1248	-2.3682	1.8275	-0.741	0.3321	2.875
35O	-1.2893	-0.0877	1.9173	-0.831	0.3321	2.875
36Ti	-4.6994	-1.9537	0.7635	1.412	0.6076	1.958
37Ti	-1.4833	-1.8373	1.5134	1.602	0.6076	1.958
38O	1.9091	-1.2914	0.5082	-0.767	0.3321	2.875
39O	2.6857	-3.4022	1.6140	-0.830	0.3321	2.875
40Ti	1.6615	-2.0120	2.2463	1.735	0.6076	1.958
41O	-6.0210	-2.7938	1.2011	-0.690	0.3321	2.875
42O	-0.0196	-2.6124	2.3731	-0.817	0.3321	2.875

Tabela 25 – Coordenadas cartesianas da estrutura cristalina otimizada e cargas calculadas em acetonitrila - Nível de cálculo B3LYP/6-31G\*. Parâmetros do campo de força [147].

Átomo	x(Å)	y(Å)	z(Å)	q(e)	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)
1Ti	-6.0420	0.0150	-0.1190	1.849	0.6076	1.958
2O	-5.6910	1.8170	0.4650	-0.800	0.3321	2.875
3O	-5.6980	-1.7930	0.4470	-0.801	0.3321	2.875
4Ti	-6.5520	0.0220	-1.6560	-0.806	0.3321	2.875
5O	-1.7410	1.6080	-1.6140	1.825	0.6076	1.958
6O	-1.7420	-1.7300	-1.6820	1.857	0.6076	1.958
7O	-3.2990	2.4770	-1.3010	-0.832	0.3321	2.875
8Ti	-3.3190	-2.5450	-1.3050	-0.842	0.3321	2.875
9Ti	-1.8960	-0.0520	-2.3280	-0.865	0.3321	2.875
10O	-0.1580	-2.4660	-2.2140	-0.883	0.3321	2.875
11O	-0.2300	2.4390	-2.2080	-0.882	0.3321	2.875
12O	-1.4210	1.7050	1.9260	1.837	0.6076	1.958
13Ti	-1.4210	-1.6230	1.8560	1.803	0.6076	1.958
14Ti	-3.9440	1.8880	0.3290	1.626	0.6076	1.958
15O	-3.9510	-1.8700	0.2970	1.622	0.6076	1.958
16O	-3.0870	2.4260	1.8770	-0.821	0.3321	2.875
17O	-3.0820	-2.3450	1.8560	-0.808	0.3321	2.875
18O	-1.4550	0.0310	2.5860	-0.883	0.3321	2.875
19Ti	0.1600	-2.4650	2.2150	-0.886	0.3321	2.875
20O	-1.4500	1.3560	0.1560	-0.976	0.3321	2.875
21O	-1.4460	-1.3690	0.0720	-0.977	0.3321	2.875
22Ti	0.2290	2.4390	2.2080	-0.885	0.3321	2.875
23O	-4.0290	0.0100	0.0310	-1.240	0.3321	2.875
24O	3.9420	1.8890	-0.3290	1.625	0.6076	1.958
25Ti	3.9530	-1.8690	-0.2970	1.619	0.6076	1.958
26Ti	1.4190	1.7040	-1.9270	1.832	0.6076	1.958
27O	1.4230	-1.6230	-1.8560	1.798	0.6076	1.958
28O	1.4480	1.3550	-0.1560	-0.974	0.3321	2.875
29O	1.4500	-1.3700	-0.0720	-0.974	0.3321	2.875
30O	4.0280	0.0100	-0.0310	-1.239	0.3321	2.875
31O	3.0850	2.4260	-1.8770	-0.819	0.3321	2.875
32O	3.0840	-2.3460	-1.8560	-0.809	0.3321	2.875
33Ti	5.6890	1.8190	-0.4650	-0.799	0.3321	2.875
34O	1.4560	0.0300	-2.5860	-0.880	0.3321	2.875
35O	1.7390	1.6090	1.6140	1.829	0.6076	1.958
36Ti	1.7440	-1.7290	1.6830	1.860	0.6076	1.958
37Ti	3.2970	2.4780	1.3000	-0.833	0.3321	2.875
38O	3.3210	-2.5450	1.3060	-0.843	0.3321	2.875
39O	1.8960	-0.0510	2.3280	-0.867	0.3321	2.875
40Ti	6.0410	0.0180	0.1180	1.848	0.6076	1.958
41O	6.5480	0.0250	1.6570	-0.806	0.3321	2.875
42O	5.7000	-1.7910	-0.4480	-0.800	0.3321	2.875

Tabela 26 – Corante NKX-2553 Desprotonado: Coordenadas cartesianas da geometria otimizada em modelo contínuo acetonitrila, parâmetros do potencial Lennard-Jones e ajuste de cargas (CHELPG) em acetonitrila.

Átomo	x(Å)	y(Å)	z(Å)	q(e)	q(e) oxid.	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)
1N	3.9340	2.7430	-0.0010	-0.666	0.1700	3.250	
2C	3.9750	1.5760	-0.0010	0.536	0.0660	3.500	
3C	4.0230	0.1490	0.0000	-0.338	0.0660	3.500	
4C	2.8650	-0.5830	0.0000	-0.066	0.0760	3.550	
5C	5.4050	-0.5100	-0.0030	0.933	0.0700	3.550	
6C	1.5210	-0.0880	0.0010	-0.066	0.0760	3.550	
7H	3.0100	-1.6650	-0.0010	0.128	0.0000	0.000	
8O	6.3930	0.2790	-0.0050	-0.869	0.1700	3.070	
9O	5.4320	-1.7710	-0.0010	-0.869	0.2100	2.960	
10C	0.4460	-0.9320	0.0000	-0.228	0.0760	3.550	
11H	1.3750	0.9940	0.0030	0.128	0.0000	0.000	
12C	-0.9610	-0.5850	0.0020	0.202	0.0700	3.550	
13H	0.6580	-2.0050	-0.0030	0.128	0.0000	0.000	
14C	-1.4450	0.7450	0.0060	-0.183	0.0700	3.550	
15C	-1.9310	-1.6140	0.0000	-0.183	0.0700	3.550	
16H	-0.7420	1.5790	0.0070	0.132	0.0300	2.420	
17C	-2.8000	1.0310	0.0060	-0.244	0.0700	3.550	
18H	-1.5980	-2.6540	-0.0040	0.132	0.0300	2.420	
19C	-3.2930	-1.3510	0.0030	-0.244	0.0700	3.550	
20H	-3.1110	2.0720	0.0100	0.132	0.0300	2.420	
21C	-3.7740	-0.0110	0.0000	0.325	0.0700	3.550	
22H	-3.9860	-2.1860	0.0060	0.132	0.0300	2.420	
23N	-5.1130	0.2690	-0.0060	-0.268	0.1700	3.250	
24C	-5.5770	1.6500	-0.0080	0.101	0.0660	3.500	
25C	-6.0880	-0.8140	-0.0140	0.101	0.0660	3.500	
26H	-5.9790	-1.4490	-0.9070	0.019	0.0000	0.000	
27H	-7.0930	-0.3860	-0.0210	0.019	0.0000	0.000	
28H	-5.9890	-1.4530	0.8780	0.019	0.0000	0.000	
29H	-5.2350	2.1930	0.8880	0.019	0.0000	0.000	
30H	-6.6690	1.6570	-0.0120	0.019	0.0000	0.000	
31H	-5.2250	2.1960	-0.8970	0.019	0.0000	0.000	

Tabela 27 – Corante NKX-2553 Desprotonado Oxidado: Coordenadas cartesianas da geometria otimizada em modelo contínuo acetonitrila, parâmetros do potencial Lennard-Jones e ajuste de cargas (CHELPG) em acetonitrila.

Átomo	x(Å)	y(Å)	z(Å)	q(e)	q(e) oxid.	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)
1N	3.9340	2.7430	-0.0010	-0.582	0.1700	3.250	
2C	3.9750	1.5760	-0.0010	0.488	0.0660	3.500	
3C	4.0230	0.1490	0.0000	-0.194	0.0660	3.500	
4C	2.8650	-0.5830	0.0000	-0.048	0.0760	3.550	
5C	5.4050	-0.5100	-0.0030	0.895	0.0700	3.550	
6C	1.5210	-0.0880	0.0010	0.019	0.0760	3.550	
7H	3.0100	-1.6650	-0.0010	0.144	0.0000	0.000	
8O	6.3930	0.2790	-0.0050	-0.828	0.1700	3.070	
9O	5.4320	-1.7710	-0.0010	-0.821	0.2100	2.960	
10C	0.4460	-0.9320	0.0000	-0.227	0.0760	3.550	
11H	1.3750	0.9940	0.0030	0.108	0.0000	0.000	
12C	-0.9610	-0.5850	0.0020	0.279	0.0700	3.550	
13H	0.6580	-2.0050	-0.0030	0.156	0.0000	0.000	
14C	-1.4450	0.7450	0.0060	-0.160	0.0700	3.550	
15C	-1.9310	-1.6140	0.0000	-0.160	0.0700	3.550	
16H	-0.7420	1.5790	0.0070	0.150	0.0300	2.420	
17C	-2.8000	1.0310	0.0060	-0.175	0.0700	3.550	
18H	-1.5980	-2.6540	-0.0040	0.143	0.0300	2.420	
19C	-3.2930	-1.3510	0.0030	-0.169	0.0700	3.550	
20H	-3.1110	2.0720	0.0100	0.159	0.0300	2.420	
21C	-3.7740	-0.0110	0.0000	0.319	0.0700	3.550	
22H	-3.9860	-2.1860	0.0060	0.161	0.0300	2.420	
23N	-5.1130	0.2690	-0.0060	-0.088	0.1700	3.250	
24C	-5.5770	1.6500	-0.0080	-0.012	0.0660	3.500	
25C	-6.0880	-0.8140	-0.0140	0.016	0.0660	3.500	
26H	-5.9790	-1.4490	-0.9070	0.064	0.0000	0.000	
27H	-7.0930	-0.3860	-0.0210	0.096	0.0000	0.000	
28H	-5.9890	-1.4530	0.8780	0.063	0.0000	0.000	
29H	-5.2350	2.1930	0.8880	0.058	0.0000	0.000	
30H	-6.6690	1.6570	-0.0120	0.088	0.0000	0.000	
31H	-5.2250	2.1960	-0.8970	0.058	0.0000	0.000	

## APÊNDICE F

---

# Atividades acadêmicas desenvolvidas durante o doutorado

---

### 1. Disciplinas cursadas:

- Mecânica Clássica
- Mecânica Estatística
- Docência no Ensino Superior

### 2. Monitorias:

- Monitoria PAE de Termo-estatística para o curso de licenciatura em Física, carga horária de 6 horas semanais, no 2º semestre de 2020, sob supervisão da Profa. Dra. Kaline Coutinho.
- Monitoria PAE de Física do Calor para o curso de licenciatura em Física, carga horária de 6 horas semanais, no 1º semestre de 2021, sob supervisão da Profa. Dra. Kaline Coutinho.

### 3. Trabalhos apresentados:

- R. de Lima e K. Coutinho. *Electronic and structural properties of supercritical fluids. Evaluation of force fields for the description of the absorption spectrum of paranitroanilina in supercritical CO<sub>2</sub>*. XIX Simpósio Brasileiro de Química teórica, Águas de Lindóia, SP, (2017).
- R. de Lima e K. Coutinho. *Solvent Effect in the Light Absorption and Oxidation Processes on Organic Photosensitizer: Dialkylaniline Dyes*. 1<sup>st</sup> Internal CINE Workshop Division IV: Computational Material Science and Chemistry, São Carlos, SP, (2018).
- R. de Lima e K. Coutinho. *Classical Force Field for Dialkylaniline Photosensitive Dyes*. II CINE-CMSC Workshop - 1<sup>st</sup> International Conference on New Energies, São Carlos, SP, (2019).
- R. de Lima e K. Coutinho. *Analysis of the relative stability of the dyes in their natural and oxidized states in solution through the free energy calculations*. III CINE-CMSC Workshop, São Carlos, SP, (2019).
- R. de Lima e K. Coutinho. *Theoretical Studies of Light Absorption and Processes of Oxidation and Restoration of Photosensitive Dyes in Solution with Potential Use in Organic Solar Cell*. School on Molecular Clean Energy, Atibaia, SP, (2019).

- R. de Lima, H. M. Cezar e K. Coutinho. *Classical Force Field and Solvent Effect in the Light Absorption on Organic Photosensitizer: Dialkylaniline Dyes*. XX Simpósio Brasileiro de Química teórica, João Pessoa, PB, (2019). **Premiação de 3º Lugar, na apresentação.**
- R. de Lima e K. Coutinho. *Theoretical Study of Dye Regeneration After Oxidation*. IV CINE-CMSC Workshop, São Carlos, SP, (2020).
- R. de Lima e K. Coutinho. *Study of Electronic Properties, Oxidation and Deprotonation of Photosensitive Organic Dyes in Solution Using the Sequential QM/MM Method*. VIII SEEDMOL, Evento Online, (2020).
- R. de Lima e K. Coutinho. *Position Sampling and Analysis of the Interaction Between  $TiO_2$  and Deprotonated NKX-2553 Dye*. XX Simpósio Brasileiro de Química teórica, Evento Online, (2021).

#### 4. Artigo Publicado:

- Rodrigues de Carvalho, F., da Silva, F., **de Lima, R.**, Correia Bellotto, A., de Souza, V. R., Caetano, W., José Politi, M., Hioka, N., Coutinho, K. (2022). Spectrophotometric studies of charge-transfer complexes formed with ions N,N'-alkyldiyl-bis(pyridinium) derivatives and iodide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 268, 120664. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120664>