

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

Rodrigo Fraga de Almeida

**ESTUDO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE
COMPLEXOS POLIPYRIDÍNICOS DE RUTÊNIO(II) COM POTENCIAL
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE**

Juiz de Fora

2018

Rodrigo Fraga de Almeida

ESTUDO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE
COMPLEXOS POLIPYRIDÍNICOS DE RUTÊNIO(II) COM POTENCIAL
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química,
área de concentração: Físico-Química, da
Universidade Federal de Juiz de Fora,
como requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientador: Luiz Antônio Sodré Costa

Juiz de Fora

2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais pela minha criação, educação, pelo suporte e pela preocupação constante com o meu desenvolvimento e meu futuro.

Aos meus irmãos pelo apoio e convivência.

Ao meu orientador Luiz Antônio S. Costa pela amizade, apoio e contribuição não só para este trabalho, mas para minha formação como químico.

Ao professor Hélio F. dos Santos por sua presença constante no laboratório que me permitiu tirar diversas dúvidas no decorrer destes dois anos de trabalho.

Aos meus companheiros de laboratório Júlio, Yuliana, Nathália, Luã, Eduardo, Marina, Arthur e demais alunos que passaram pelo NEQC com os quais dividi muitos momentos difíceis, interessantes ou divertidos.

Aos meus amigos pela presença em minha vida que a torna mais divertida e interessante.

Ao professor André S. Polo e à Andressa V. Müller da UFABC pelos dados fornecidos e pelas dúvidas tiradas no decorrer deste trabalho.

À todos os professores que participaram da minha formação, seja na graduação ou na pós-graduação.

Às agências de fomento à pesquisa FAPEMIG, CNPq e CAPES pela bolsa e suporte financeiro ao laboratório.

À Universidade Federal de Juiz de Fora, onde cursei a graduação e o mestrado.

À minha família e amigos que me
acompanharam e apoiaram no decorrer
deste trabalho.

“Escolhas fáceis, vida difícil. Escolhas difíceis, vida fácil.”

Jerzy Gregorek

RESUMO

A busca por fontes renováveis de energia cresce cada vez mais em diversas regiões do mundo devido a demanda crescente e pela poluição gerada pelo uso de combustíveis fósseis. A energia solar é uma fonte renovável e inesgotável de energia que pode ser aproveitada diretamente por diversos tipos de células solares. Entre estes variados tipos, as células solares sensibilizadas por corante (DSSCs em inglês) se mostram promissoras devido à sua alta eficiência. Das variadas moléculas usadas como sensibilizador neste tipo de célula, as mais eficientes são os complexos polipiridínicos de rutênio(II). Diversas propriedades são importantes para que uma molécula seja aplicável em uma DSSC como um sensibilizador eficiente, entre elas uma larga e intensa absorção na região visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético e um potencial redox que permita que o sensibilizador seja regenerado pelo par redox, que também faz parte da célula. Neste trabalho foi construída uma metodologia computacional baseada em dados experimentais que leva a resultados com pequenos desvios para o cálculo de potenciais redox e espectros eletrônicos de complexos *cis*-[Ru(R₂-phen)(dcbpy)(NCS)₂], sendo dcbpy a 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina e R₂-phen a 1,10-fenantrolina com substituintes R nas posições 4 e 7. Para o cálculo de potenciais redox foi aplicada a teoria do funcional da densidade (DFT) e para a simulação dos espectros eletrônicos a DFT dependente do tempo (TDDFT). Com esta metodologia, novos complexos foram avaliados e suas propriedades estudadas visando estimar as suas eficiências se aplicados a DSSCs. Os novos complexos que apresentaram melhores resultados, em ordem do menos para o mais promissor, são aqueles com substituintes R = 2-piridil, 2-(5-etilfuril), 2-benzotiazolil.

PALAVRAS-CHAVE: DFT. TDDFT. Espectro eletrônico. Potencial redox.

ABSTRACT

The search for renewable energy sources grows increasingly in many regions of the world due to the crescent demand and pollution generated by the use of fossil fuels. The solar energy is a renewable and endless source of energy, which may be harnessed directly with different types of solar cells. Among these varied types, the dye-sensitized solar cells (DSSCs) present themselves to be promising owing to their high efficiency. From the many molecules used as sensitizers in this kind of cell, the most efficient are the polypyridinic ruthenium(II) complexes. Different properties are important for a molecule to be applicable in a DSSC as an efficient sensitizer, among them a broad and intense absorption in the visible and near infrared region of the electromagnetic spectrum and a redox potential that allows the sensitizer to be regenerated by the redox couple, that is also part of the cell. In this work was built a computational methodology based on experimental data which gives results with small deviations, for the calculation of redox potentials and electronic spectra of complexes *cis*-[Ru(R₂-phen)(dcbpy)(NCS)₂], where dcbpy is the 4,4'-dicarboxylic acid 2,2'-bipyridine and R₂-phen the 1,10-phenanthroline with R substituents on the positions 4 and 7. For the calculation of redox potentials, was applied the density functional theory (DFT) and for the electronic spectra simulations, the time-dependent DFT (TDDFT). With this methodology, new complexes were evaluated and their properties studied intending to estimate their efficiencies if applied to DSSCs. The new complexes that presented better results, in order from the less to the most promising, were those with substituents R = 2-pyridyl, 2-(5-ethylfuryl) and 2-benzothiazolyl.

KEYWORDS: DFT. TDDFT. Electronic spectrum. Redox potential.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Emissão de CO ₂ por combustível e consumo de energia elétrica mundial por setor.	16
Figura 2. Estrutura e funcionamento de uma DSSC. S indica o sensibilizador no estado fundamental, S ⁺ oxidado e S* em um estado excitado.	17
Figura 3. Exemplos de moléculas usadas como corantes em DSSCs. a) Complexo polipiridínico de Ru mais conhecido como N3. b) Molécula orgânica com estrutura do tipo doador-ponte pi-acceptor. c) Antocianina.	19
Figura 4. Exemplos de complexos de rutênio usados em DSSCs.	19
Figura 5. Fluxograma do ciclo SCF de Kohn-Sham.	32
Figura 6. ASAS gerada para o complexo <i>cis</i> -[Ru(phen)(dcbpy)(NCS) ₂].	43
Figura 7. Estrutura genérica dos complexos com os substituintes R nas posições 4 e 7 da 1,10-fenantrolina. Os complexos possuem geometria octaédrica.	47
Figura 8. Substituintes usados nas posições 4 e 7 da R ₂ -phen, indicada na figura por X.	48
Figura 9. Exemplo de representação de NTOs usada nesse texto.	50
Figura 10. Estrutura otimizada (a) e do complexo similar (b). As cores indicam os seguintes elementos: verde - Ru, azul - N, cinza - C, amarelo - S, vermelho - O, branco - H.	51
Figura 11. Estruturas otimizadas de [Ru(II)(R ₂ -phen)(dcbpy)(NCS) ₂] com R = Me, Ph e Cbz. As cores seguem as indicações feitas na Figura 10.	51
Figura 12. Explicação do conceito por trás dos espectros AM.	53
Figura 13. Espectro solar AM 1.5 (GUEYMARD et al., 2002) e espectros de absorção experimentais dos complexos estudados em DMF.	54
Figura 14. NTOs de maior contribuição dos EEs com valores de f significativos na região de 360 nm e orbitais envolvidos na transição intraligante na cbz ₂ -phen.	54
Figura 15. Espectros calculados no mesmo nível com estruturas otimizadas com os funcionais B98 e B3LYP. Normalizados comparados ao experimental (a) e não normalizados comparando a absorvidade entre si (b).	57
Figura 16. Espectros para a determinação do fator de corte ideal para análise das excitações de transferência de carga para a dcbpy.	58
Figura 17. Ciclo termodinâmico aplicado ao cálculo dos potenciais relativos com o uso do método isodésmico.	59
Figura 18. Comparação entre os espectros simulados com os diferentes modelos de	

solvatação para cada complexo e os respectivos espectros experimentais para a escolha do mais centralizado.	63
Figura 19. Posição aproximada da excitação de menor energia do espectro eletrônico experimental da espécie H.	64
Figura 20. Espectros eletrônicos dos funcionais que apresentaram grande erro nas posições das excitações.	67
Figura 21. Comparação entre os espectros simulados com os funcionais promissores para cada complexo e os respectivos espectros experimentais para a escolha do mais centralizado.	68
Figura 22. Comparação entre os espectros simulados com os diferentes conjuntos de base para cada complexo e os respectivos espectros experimentais para a escolha do mais centralizado.	70
Figura 23. Comparação entre os espectros simulados com os diferentes ECPs para cada complexo e os respectivos espectros experimentais para a escolha do mais centralizado.	72
Figura 24. Orbitais naturais de transição (NTOs) que contribuem majoritariamente para os respectivos estados excitados do complexo H, gerados no nível B98-SMD/6-31+G(2d,p) (ligantes)/LANL2DZ(Ru).	73
Figura 25. Espectros simulados ($\sigma = 2500 \text{ cm}^{-1}$) do complexo H em diferentes estados de protonação.	74
Figura 26. Estruturas otimizadas dos diferentes estados de protonação da espécie H.	75
Figura 27. Espectros simulados com o protocolo final comparados aos respectivos experimentais.	76
Figura 28. Orbitais naturais de transição da espécie Cbz, apresentando as excitações intraligante na $\text{cbz}_2\text{-phen}$	80
Figura 29. Relação de absortividade entre os complexos (experimental e simulado). Os espectros foram normalizados em relação ao maior valor de absortividade do complexo H.	81
Figura 30. Estruturas otimizadas dos complexos com os novos substituintes.	82
Figura 31. Comparação entre os espectros simulados para os complexos com os novos substituintes contra o simulado para o Cbz e o espectro de emissão solar AM1.5.	83
Figura 32. Análise dos EEs do tipo TC para a dcbpy dos diferentes complexos em relação ao espectro solar AM1.5.	86
Figura 33. Diagrama dos potenciais calculados comparados à forma ativa do par redox.	90

Figura A1.1. Gaussianas individuais convolucionadas sobre cada uma das excitações e o espectro completo formado pela soma das gaussianas.	100
Figura A1.2. Diferença no eixo y para um único valor de comprimento de onda entre os espectros simulado e experimental.	101
Figura A1.3. Curvas de minimização do EAM e de EM contra σ	103
Figura A1.4. Fluxograma demonstrando o funcionamento do <i>software</i> AEEletron.	103
Figura A1.5. Espectros simulados com diferentes larguras de banda.	104
Figura A2.1. Orbitais naturais de transição dos EEs com maiores valores de f do Cbz.	106
Figura A2.2. Orbitais naturais de transição dos EEs com maiores valores de f do 2py.	107
Figura A2.3. Orbitais naturais de transição dos EEs com maiores valores de f do Etf.	108
Figura A2.4. Orbitais naturais de transição dos EEs com maiores valores de f do Bta.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação dos ângulos e comprimentos de ligações relacionadas ao centro metálico da estrutura otimizada do [Ru(II)(phen)(dcbpy)(NCS) ₂] e da estrutura cristalina do [Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂] (NAZEERUDDIN et al., 1999).	52
Tabela 2. Posição da transição vertical de menor energia obtida com diferentes funcionais para o complexo com R = H.	66
Tabela 3. Posições dos máximos dos espectros simulado e experimental para os 4 complexos.	77
Tabela 4. Erros nas posições dos máximos dos espectros simulados.	77
Tabela 5. Posições e intensidades relativas dos máximos dos espectros simulado e experimental para os 4 complexos.....	78
Tabela 6. Erros nas intensidades relativas dos espectros simulados.....	79
Tabela 7. Erros no ajuste do eixo y (absortividade normalizada) dos espectros simulados. ...	79
Tabela 8. Análise dos estados excitados do tipo transferência de carga para a dcbpy e determinação do FTC.	85
Tabela 9. Valores para os cálculos dos potenciais redox pelo método isodésmico.	88
Tabela 10. Valores calculados para os potenciais redox dos novos complexos promissores. .	89

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

1pr	Complexo com substituintes 1-pirril nas posições 4 e 7 da phen
2py	Complexo com substituintes 2-piridil nas posições 4 e 7 da phen
4py	Complexo com substituintes 4-piridil nas posições 4 e 7 da phen
ALDA	<i>Adiabatic Local Density Approximation</i>
ASAS	Área Superficial Acessível ao Solvente
AM	<i>Air Mass</i>
Bta	Complexo com substituintes 2-benzotiazolil nas posições 4 e 7 da phen
Cbz	Complexo com substituintes n-carbazolil nas posições 4 e 7 da phen
COSMO	<i>COnductor-like Screening MOdel</i>
dcbpy	4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DMF	Dimetilformamida
DSSC	<i>Dye-Sensitized Solar Cell</i>
EE	Estado excitado
Etf	Complexo com substituintes 2-(5-etilfuril) nas posições 4 e 7 da phen
f	Força do oscilador
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg e Kohn
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
KS	Kohn-Sham
LDA	<i>Local Density Approximation</i>

LUMO	<i>Lowest Occupied Molecular Orbital</i>
LDSA	Local Density Spin Approximation
Me	Complexo com substituintes metil nas posições 4 e 7 da phen
NCS	Tiocianato
NTO	<i>Natural Transition Orbital</i>
ECP	<i>Effective Core Potential</i>
PCM	<i>Polarizable Continuum Model</i>
Ph	Complexo com substituintes fenil nas posições 4 e 7 da phen
phen	1,10-fenantrolina
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
SCRF	<i>Self-Consistent Reaction Field</i>
SMD	<i>Solvent Model based on Density</i>
TC	Transferência de Carga
TD	<i>Time Dependent</i>
TDDFT	<i>Time Dependent Density Functional Theory</i>
ϵ	Absortividade molar
$\bar{\nu}$	Número de onda
σ	Largura de banda a meia altura

SUMÁRIO

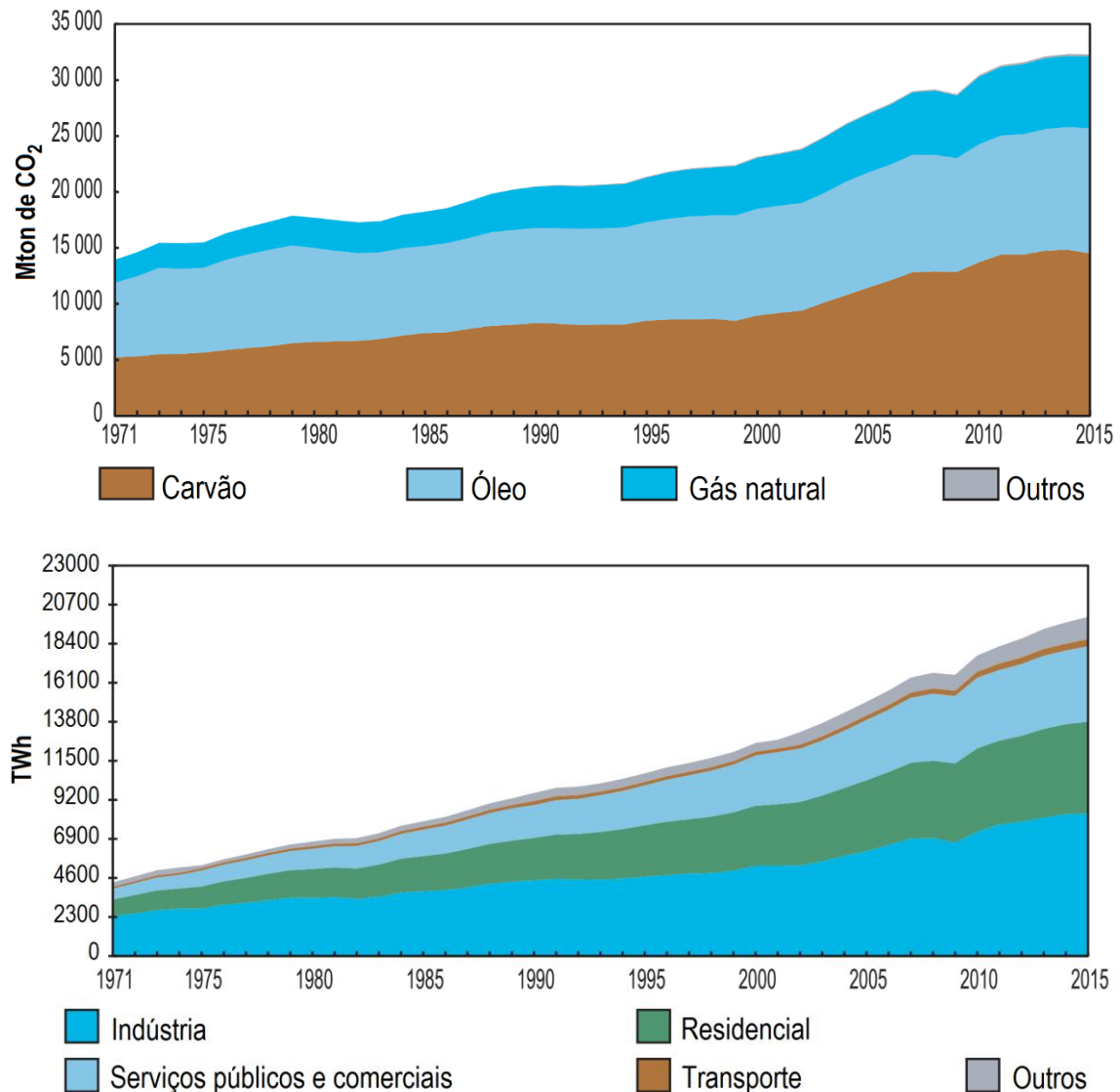
1 – INTRODUÇÃO	16
2 – OBJETIVOS	22
3 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	23
3.1 - Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	23
3.1.1 - Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn.....	24
3.1.2 - Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn.....	25
3.1.3 - Teoria de Kohn-Sham	26
3.1.4 - As equações de Kohn-Sham	30
3.1.5 - Aproximações para o funcional de energia de troca e correlação	33
3.1.6 - Pontos fortes e fracos da Teoria do Funcional de Densidade	37
3.2 - Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT)	38
3.3 - Modelos de Solvatação	42
3.3.1 - Solvatação Implícita.....	42
4 – METODOLOGIA	47
4.1 - Informações gerais	47
4.2 - Justificativa para o estudo das moléculas isoladas	50
4.3 - Definição do nível para a otimização da geometria	50
4.4 - Definição do intervalo de comprimento de onda a ser estudado	52
4.5 - Cálculo das excitações eletrônicas	55
4.6 - Avaliação da influência dos parâmetros do nível de teoria nos espectros eletrônicos calculados	55
4.7 - Cálculos dos espectros eletrônicos dos novos complexos	56
4.8 - Análise dos estados excitados eletrônicos dos novos complexos	57
4.9 - Cálculo dos potenciais redox	58
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1 - Avaliação da influência dos modelos de solvatação nos espectros eletrônicos	61
5.2 – Avaliação da influência dos funcionais	64

5.3 – Avaliação da influência dos conjuntos de base dos ligantes.....	69
5.4 – Avaliação da influência dos ECPs para o átomo de rutênio	71
5.5 - Estudo do estado de protonação.....	74
5.6 - Análise da qualidade do protocolo final	80
5.7 - Cálculo e análise dos espectros eletrônicos dos novos complexos	81
5.8 - Análise dos estados excitados eletrônicos dos novos complexos.....	84
5.9 - Cálculo dos potenciais redox	87
6 - CONCLUSÕES	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
APÊNDICE 1 - PROGRAMA PARA AUXÍLIO NA DETERMINAÇÃO DA MELHOR LARGURA DE BANDA A MEIA ALTURA	99
APÊNDICE 2 – ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO DOS ESTADOS EXCITADOS COM $f > 0,03$ E $\lambda > 400$ nm DOS COMPLEXOS Cbz, 2py, Etf E Bta EM ORDEM CRESCENTE DE ENERGIA.	106

1 – INTRODUÇÃO

A crescente demanda de energia e a poluição gerada pelo uso dos combustíveis fósseis (Figura 1), fez com que nas últimas décadas surgisse uma grande busca por formas de captar a energia solar, por esta ser uma forma de energia limpa e inesgotável. A célula solar de silício é uma das alternativas, porém seu alto custo de produção fez com que outros tipos dispositivos fossem desenvolvidos para a mesma finalidade. Uma alternativa com as características de alta eficiência e baixo custo são as células solares sensibilizadas por corante (DSSCs, do inglês *dye-sensitized solar cells*) (O'REAGAN & GRÄTZEL, 1991; GRÄTZEL, 2001).

Figura 1. Emissão de CO₂ por combustível e consumo de energia elétrica mundial por setor.

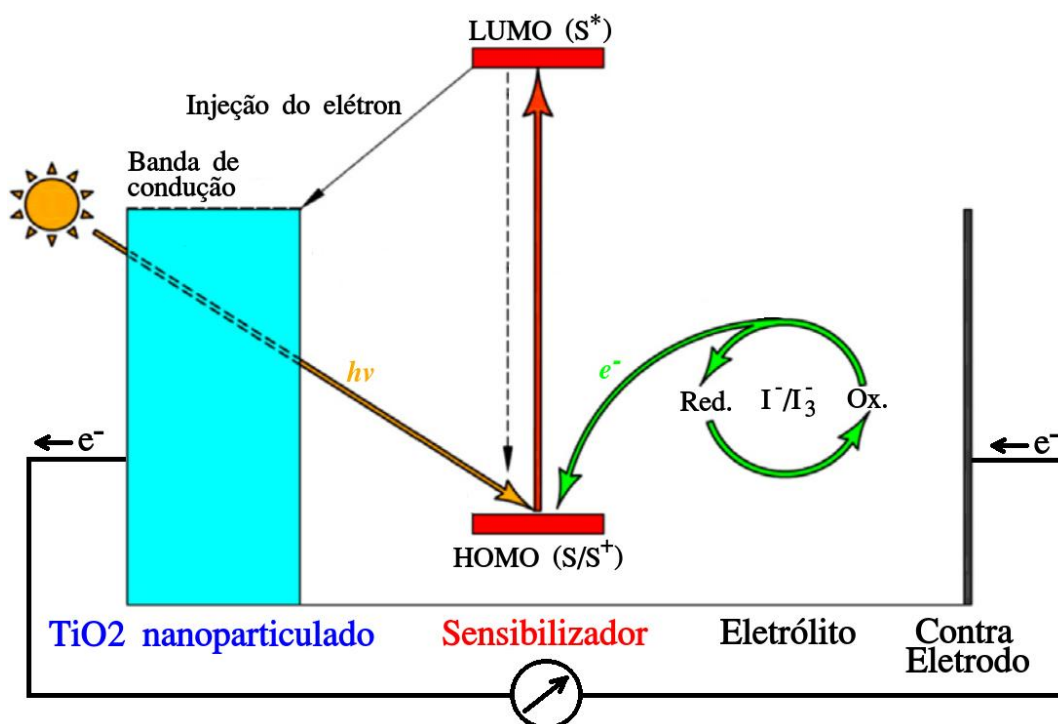


FONTE: Adaptado de IEA – Key World Energy Statistics, 2017.

Algumas das vantagens que as DSSCs possuem sobre as células de silício são: Podem ser construídas de forma a serem flexíveis, leves e com diferentes características como transparência e cores variadas; Matéria prima necessária abundante; Boa performance em condições reais de uso; Baixo custo de produção; Tempo de recuperação do investimento curto, entre outras (HAGFELDT et al., 2010).

A estrutura das DSSCs é basicamente composta de um semicondutor nanoparticulado, usualmente o dióxido de titânio na forma anatase (uma das formas minerais do TiO_2), ao qual um sensibilizador está adsorvido através de grupos ancorantes. Em contato com o sensibilizador está uma solução contendo um eletrólito e um par redox (normalmente o I^-/I_3^-), que por sua vez está em contato com um contra eletrodo. De uma forma simples, o princípio de funcionamento de uma DSSC pode ser descrito da seguinte forma (Figura 2): o sensibilizador é excitado pela luz incidente e transfere elétrons para a banda de condução do semicondutor, gerando corrente em um circuito externo. O sensibilizador então decai para o estado fundamental, mas agora oxidado e é reduzido pelo eletrólito, que por sua vez é regenerado por elétrons no contra eletrodo, assim fechando o circuito (GRÄTZEL, 2003).

Figura 2. Estrutura e funcionamento de uma DSSC. S indica o sensibilizador no estado fundamental, S^+ oxidado e S^* em um estado excitado.



FONTE: Adaptado de AL-ALWANI et al., 2016.

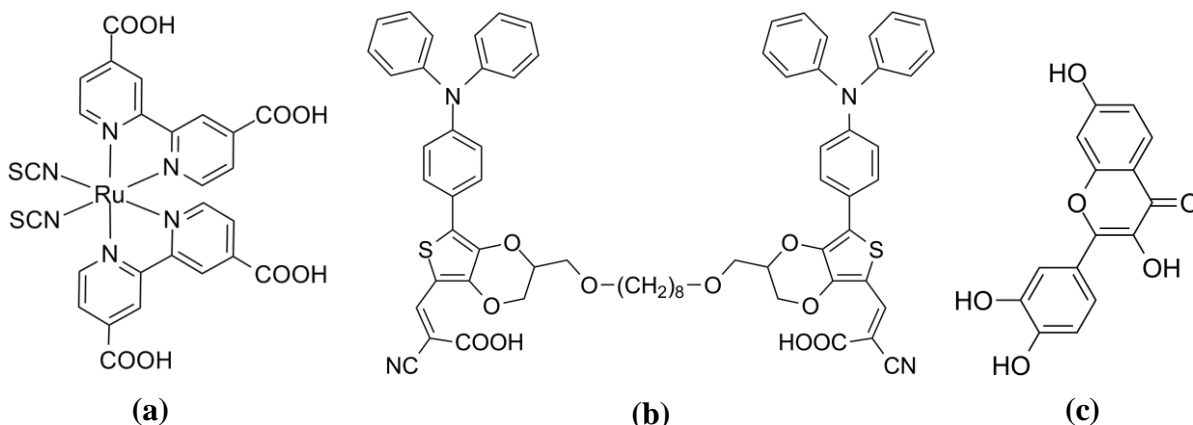
Há mais de uma forma de construir uma DSSC, além de diferentes materiais (substratos flexíveis, eletrodos, ...) e substâncias para serem usadas como par redox e eletrólito. Um exemplo foi retirado de MONGAL et al., 2016. Neste trabalho, um vidro FTO (*Fluorine doped Tin Oxide*) com sua superfície recoberta com nanopartículas de TiO_2 exerce a função de ânodo. Esse conjunto foi imerso durante o período de uma noite em uma solução etanólica 1 milimolar de um novo corante (sensibilizador) sintetizado, para que houvesse a adsorção deste à superfície das nanopartículas de TiO_2 . O cátodo (um eletrodo de FTO recoberto com platina) e o ânodo foram unidos formando uma célula do tipo sanduíche. A solução contendo o eletrólito e o par redox em acetonitrila foi injetada por um buraco previamente feito no eletrodo de platina que foi selado no fim.

Muitos tipos de moléculas podem ser usados com a função de sensibilizador. Em um artigo de revisão de 2016, SHALINI et al. cita diferentes tipos de corantes usados em DSSCs e informa quais são os mais promissores de cada tipo. As variedades de sensibilizadores citados neste trabalho de revisão foram: corantes orgânicos livres de metais, quantum-dots (nanopartículas inorgânicas), corantes baseados em perovskitas (principalmente aqueles com estrutura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $\text{X} = \text{Cl, Br, ou I}$), corantes naturais (clorofila, flavonoides, antocianinas e carotenoides) e complexos de rutênio. Algumas moléculas são mostradas na Figura 3. De todos esses, os mais investigados são os complexos de rutênio, por possuírem alta estabilidade química, propriedades foto-eletródicas favoráveis e intensa absorção em um largo intervalo do espectro visível e infravermelho próximo, o que leva a uma alta eficiência (AL-ALWANI et al., 2016).

Diversos complexos de rutênio para uso em DSSCs além do N3 (Figura 3a) já foram estudados, cada um com uma estrutura que leva a diferentes propriedades quando usados na construção da célula solar. Um exemplo é o Z-907 (WANG et al., 2003) mostrado na Figura 4a. Esse composto possui uma cadeia hidrofóbica que foi considerada responsável pela grande resistência da célula construída com esse corante à umidade e temperatura elevada.

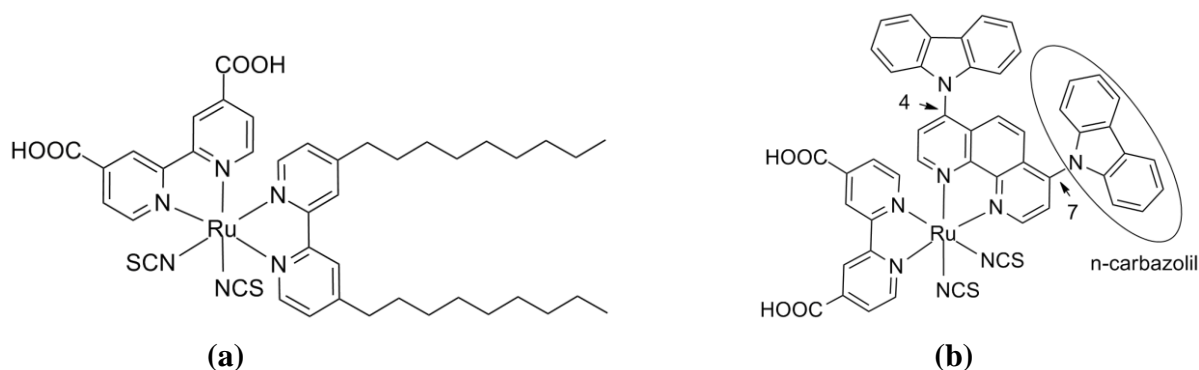
Na Figura 4b é apresentado um complexo do tipo *cis*- $[\text{Ru}(\text{R}_2\text{-phen})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$, sendo dcbpy a 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina e $\text{R}_2\text{-phen}$ a 1,10-fenantrolina com substituintes $\text{R} = \text{n-carbazolil}$ nas posições 4 e 7. Diferentes substituintes nessas e em outras posições na fenantrolina, alteram as propriedades fotoeletroquímicas dos complexos, podendo aumentar ou reduzir a eficiência das células construídas com eles (MÜLLER et al., 2016).

Figura 3. Exemplos de moléculas usadas como corantes em DSSCs. a) Complexo polipiridínico de Ru mais conhecido como N3. b) Molécula orgânica com estrutura do tipo doador-ponte pi-aceptor. c) Antocianina.



FONTE: Adaptado de: a) NAZEERUDDIN et al., 1999; b) JIANG et al., 2014; c) SHALINI et al., 2016.

Figura 4. Exemplos de complexos de rutênio usados em DSSCs.



FONTE: Adaptado de: a) WANG et al., 2003; b) MÜLLER et al., 2016.

Para que um corante seja de interesse para DSSCs, ele precisa ter propriedades como: absorver grande parte da radiação com comprimento de onda abaixo de aproximadamente 920 nm; injetar elétrons no semicondutor com rendimento máximo; o potencial redox do complexo deve ser alto o suficiente para que seu estado oxidado possa ser reduzido pelo eletrólito (GRÄTZEL, 2003); o corante oxidado deve ser reduzido pelo eletrólito muito mais rapidamente do que o elétron é transferido do semicondutor de volta para o corante, pois essa devolução da carga reduz a eficiência da célula; e por último, o complexo deve ancorar-se fortemente ao semicondutor (AL-ALWANI et al., 2016). Uma ferramenta que permite prever se uma molécula

possui tais características ou melhorar a compreensão sobre elas é a modelagem computacional.

Os métodos computacionais são úteis por preverem resultados sobre um certo sistema antes desse ser testado experimentalmente, levando a uma melhor interpretação dos dados, além de reduzir o gasto de reagentes, o que é especialmente útil se esses forem caros ou prejudiciais ao meio ambiente. Eles também permitem obter informações sobre estruturas, reações e propriedades de moléculas que complementam os dados experimentais e determinar propriedades que não podem ou são difíceis de serem obtidas empiricamente (LEWARS, 2011).

O que descreve a base sobre a qual os cálculos serão realizados é o nível de teoria. Ele define por exemplo: as funções de base a serem usadas, que fazem o papel dos orbitais atômicos usados na construção dos orbitais moleculares; o método, ou seja, as equações com as quais os cálculos serão executados, que por sua vez define como será modelada a interação entre as partículas; como o solvente será considerado (caso ele seja considerado); se será usado algum ECP (do inglês para *Effective Core Potential*), que substitui as complexas interações dos elétrons mais próximos do núcleo por uma expressão de um potencial aproximadamente equivalente. Enfim, o nível de teoria define a base teórica que será aplicada na realização dos cálculos.

Uma das propriedades de interesse em um corante, o potencial redox, tem sido amplamente estudado com o uso da teoria do funcional da densidade (DFT em inglês) para diferentes sistemas (FLORES-LEONAR et al., 2017; SOOD et al., 2018), sendo que o nosso próprio grupo de pesquisa tem experiência no assunto (DELGADO et al., 2017). O potencial redox de complexos de rutênio também foi estudado com o uso da DFT em diferentes trabalhos (ROY et al., 2009; ROZENEL et al., 2018) devido a sua importância em variados processos. Isto mostra o poder da técnica para o estudo dessa propriedade, que por isso foi também aplicada neste trabalho.

Outra propriedade importante para um sensibilizador, e talvez a mais importante, é o espectro eletrônico, já que a intensidade e a região do espectro eletromagnético onde ocorre a absorção da radiação pelo corante, ditam os limites da eficiência da célula. Tal propriedade também é de grande valor para outras aplicações (VALLE et al., 2018; SILVA et al., 2018) e portanto, métodos computacionais vêm sendo desenvolvidos e aplicados para o estudo do espectro de absorção, sendo a TDDFT (do inglês para teoria do funcional da densidade dependente do tempo) amplamente usada (LAURENT & JACQUEMIN, 2013; TSIPIS, 2014). Esta técnica também é muito utilizada para complexos de rutênio aplicados na construção de DSSCs (ONOZAWA-KOMATSUZAKI et al., 2006; CARVALHO et al., 2014; CHITUMALLA & JANG, 2018). Portanto neste trabalho, esta técnica também foi aplicada para o estudo do

espectro eletrônico na região do visível (400-750 nm) dos complexos estudados aqui.

Neste trabalho, foram estudadas algumas propriedades de complexos do tipo *cis*-[Ru(R₂-phen)(dc bpy)(NCS)₂], nomeadamente o espectro eletrônico e o potencial de oxidação. Nossos colaboradores do Polo Group (UFABC) que trabalham com este tipo de complexo, nos forneceram dados experimentais com os quais foi possível construir um modelo que permite reproduzir de forma acurada o espectro eletrônico e potenciais de oxidação deste tipo específico de complexo, nos quais a troca de substituintes foi feita somente na posições 4 e 7 da fenantrolina como indicado na Figura 4b. Este modelo foi aplicado a complexos com substituintes ainda não estudados experimentalmente para determinar se algum era promissor para a aplicação em DSSCs.

2 – OBJETIVOS

Etapa 1:

- Avaliar diferentes metodologias TDDFT para o cálculo dos espectros eletrônicos destes complexos. O objetivo desta primeira parte foi verificar a influência dos parâmetros do nível de teoria nos espectros eletrônicos simulados (mais detalhes são dados mais adiante).
- Determinar estado de protonação do complexo em DMF.
- Definir um protocolo que permitisse simular o espectro dos complexos reproduzindo bem as características dos espectros experimentais.
- Aplicar o protocolo definido no passo anterior para simular o espectro de complexos com novos substituintes ainda não estudados experimentalmente e analisar os estados excitados com valores de força do oscilador significativos frente ao espectro de emissão solar.

Etapa 2:

- Definir um protocolo para a determinação do potencial redox dos complexos que levasse a pequenos desvios em relação aos dados experimentais.
- Aplicar o protocolo definido para calcular os potenciais dos complexos com novos substituintes que se mostraram mais promissores na parte da avaliação das excitações eletrônicas e verificar a possibilidade de cada um ser reduzido pelo par redox I^-/I_3^- .

3 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 - Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Em geral esta parte do texto que trata sobre a base da DFT foi quase inteiramente baseada no excelente livro do LEWARS, 2011. Nos pontos onde informações foram retiradas de outros textos, as devidas referências foram indicadas.

A teoria do funcional da densidade se baseia na função de densidade de probabilidade eletrônica, chamada mais comumente só de densidade eletrônica, ou de densidade de carga e é designada por $\rho(x, y, z)$ e busca a partir dela calcular as propriedades de átomos, moléculas e outros sistemas. Diferente da função de onda, a densidade eletrônica é um observável e pode ser medida experimentalmente, por exemplo por difração de raios X.

Uma grande vantagem da DFT (idealizada) sobre os métodos baseados em funções de onda, é que ρ só é função de 3 variáveis (x, y e z) enquanto nos outros, cada elétron possui 3 coordenadas espaciais e mais uma de spin.

A densidade eletrônica possui 3 vantagens em relação a função de onda:

- 1) ρ é mais fácil de tratar matematicamente;
- 2) ρ é menos abstrata que a função de onda e logo é mais fácil de compreender;
- 3) É possível medir ρ .

Diferente dos métodos convencionais que usam a função de onda, a DFT possui o problema de que a forma correta do funcional não é conhecida. Melhorar o funcional requer comparação com dados experimentais e cálculos de alto nível baseados em função de onda, o que faz com que a DFT em alguns casos seja vista como um método semiempírico. Porém, a DFT não utiliza nenhum ou poucos parâmetros experimentais.

Os fundamentos da DFT moderna são consolidados por dois teoremas publicados em 1964 por HOHENBERG & KOHN que utilizam a densidade eletrônica como uma variável básica na teoria. Estes dois teoremas são descritos a seguir.

3.1.1 - Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema estabelece que todas as propriedades de uma molécula no seu estado eletrônico fundamental são determinadas pela função de densidade eletrônica no estado fundamental $\rho_o(x, y, z)$. Em outras palavras, possuindo $\rho_o(x, y, z)$, pode-se calcular propriedades no estado fundamental como a energia no estado fundamental conforme representado:

$$\rho_o(x, y, z) \rightarrow E_o$$

A relação mostrada acima indica que E_o é um funcional de $\rho_o(x, y, z)$.

Um funcional é algo semelhante a uma função. Como sabemos, uma função é uma regra ou uma relação que transforma um número em outro, por exemplo:

$$3 \xrightarrow{x^2} 9$$

Já um funcional é uma relação que transforma uma função em um número como no exemplo:

$$f(x) = x^2 \xrightarrow{\int_0^2 f(x) dx} \left. \frac{x^3}{3} \right|_0^2 = \frac{8}{3}$$

O fato da integral ser um funcional da função $f(x)$ é designado pela seguinte notação:

$$\int_0^2 f(x) dx = F[f(x)]$$

Portanto, o funcional é uma função de uma função definida. Em resumo, assim como uma função $f(x)$ associa um número a cada valor de x , um funcional associa um número a cada função. Dessa forma, o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn explica que qualquer propriedade do estado fundamental de uma molécula é um funcional da função de densidade eletrônica do estado fundamental, logo:

$$E_o = F[\rho_o]$$

Onde os colchetes indicam relação de funcional. Compreender o porquê da densidade definir o sistema e dela ser possível obter as suas propriedades, é algo que pode ser feito intuitivamente, com os argumentos de que a integral da densidade define o número de elétrons; os pontos de

máximo na densidade definem as posições dos núcleos; e a altura dos máximos determinam as cargas nucleares correspondentes (JENSEN, 2007).

Deve-se perceber que esse teorema indica que existe um funcional F , mas não explica como encontrá-lo, o que é o principal problema da DFT. O importante desse teorema é que ele deixa claro ser possível usar a densidade eletrônica para determinar propriedades moleculares usando funcionais aproximados que permitirão obter resultados próximos aos valores reais.

3.1.2 - Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

Da mesma forma que existe um teorema variacional para os métodos baseados na função de onda, também existe um para a DFT que se baseia na densidade, e a ideia é a mesma. Ou seja, a energia obtida por uma função teste de densidade eletrônica será sempre maior do que a energia verdadeira do estado fundamental, ou igual no caso da função teste ser a função de densidade eletrônica exata. Na DFT considera-se que os elétrons estão se movendo em um potencial gerado pelo núcleos atômicos $v(r)$, chamado de potencial externo, e devido a isto a energia eletrônica é indicada por E_v . Assim, o segundo teorema afirma que:

$$E_v[\rho_t] \geq E_o[\rho_o]$$

Onde ρ_t é a densidade eletrônica teste e $E_o[\rho_o]$ é a energia exata do estado fundamental correspondendo à verdadeira densidade eletrônica ρ_o .

É importante ressaltar que uma densidade eletrônica teste razoável deve satisfazer algumas condições. Primeiramente, a condição de normalização:

$$\int \rho_t(r) dr = N$$

Onde N é o número total de elétrons em todos os volumes infinitesimais. Além disso, $\rho_t(r) \geq 0$, ou seja, o número de elétrons por unidade de volume não pode ser negativo.

Os Teoremas de Hohenberg-Kohn foram provados inicialmente para estados fundamentais não-degenerados, mas também se mostraram válidos para estados fundamentais degenerados. Resumindo, os dois teoremas mostram que existe um funcional de energia exato da densidade eletrônica $E_o[\rho_o]$ e um princípio variacional exato para este funcional. Porém, o

funcional exato para obter a energia eletrônica a partir da função de densidade do estado fundamental não é conhecido. Portanto, o que se faz nos cálculos DFT é empregar funcionais aproximados que podem levar a energias menores do que a exata, ou seja, eles não são variacionais.

3.1.3 - Teoria de Kohn-Sham

Uma forma de abordar o problema de se encontrar o funcional da energia exato foi proposta por KOHN & SHAM em 1965. Nesta abordagem, chamada de método de Kohn-Sham (KS), também é utilizada a aproximação variacional que leva as equações de KS. O método de KS se baseia em duas ideias principais:

- 1) Ao se expressar a energia molecular como uma soma de termos, um deles pode ser calculado exatamente (que pode ser visto como a energia “ideal” de uma molécula), já o outro é um termo relativamente pequeno envolve o funcional desconhecido. Assim, mesmo erros moderadamente grandes nesse termo não introduzirão grandes erros na energia total. Porém, há a desvantagem de se reintroduzir os orbitais, que faz com que a DFT perca a vantagem de ser uma teoria que dependa de apenas 3 variáveis e passa a depender de $3n$ variáveis (não contando com o spin), sendo n o número de elétrons no sistema (JENSEN, 2007).
- 2) Os orbitais de KS são refinados no ciclo *SCF* (sigla em inglês para campo auto consistente) com o uso da densidade teste. Ao fim das iterações (das “voltas” no ciclo), a densidade é calculada a partir dos orbitais de KS finais, e com ela se calcula a energia.

A energia ideal é proveniente de um sistema idealizado que possui densidade eletrônica no estado fundamental ρ_r exatamente igual a densidade também no estado fundamental do sistema real ρ_o . Nesse sistema de referência ideal, os elétrons não interagem entre si e a partir dele se obtém a energia eletrônica. A energia total é obtida se adicionando à eletrônica a energia de repulsão entre os núcleos.

A energia eletrônica do sistema real no estado fundamental é dada pela soma dos termos referentes a energia cinética dos elétrons $\langle T[\rho_o] \rangle$, das energias potenciais de atração elétron-núcleo $\langle V_{ne}[\rho_o] \rangle$ e as energias potenciais de repulsão elétron-elétron $\langle V_{ee}[\rho_o] \rangle$ como mostrado na equação abaixo:

$$E_o = \langle T[\rho_o] \rangle + \langle V_{ne}[\rho_o] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_o] \rangle \quad (1)$$

Como é comum na mecânica quântica, os termos entre bra-kets ($\langle \rangle$) representam valores médios ou valores esperados. Os termos no lado direito desta equação, como a notação já deixa claro, são todos funcionais da densidade no estado fundamental. A seguir estes termos serão explicitados.

Devemos começar com o termo central, que é a energia potencial núcleo-elétron, por ser mais simples de obter sua forma. Este termo é definido pela atração de cada elétron (i) por todos os núcleos (A). O tratamento estudado aqui é para um sistema com um número par de elétrons, portanto a soma é feita sobre 2n elétrons:

$$\langle V_{ne} \rangle = \sum_{i=1}^{2n} \sum_{\text{núcleo } A} -\frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_{i=1}^{2n} v(r_i) \quad (2)$$

Onde $v(r_i)$ é o potencial externo com respeito aos elétrons devido às cargas dos núcleos (esta equação está escrita em unidades atômicas, que continuarão a serem usadas). A função de densidade ρ é dada pela seguinte relação:

$$\int \Psi \sum_{i=1}^{2n} f(r_i) \Psi dt = \int \rho(r) f(r) dr \quad (3)$$

A integral no lado esquerdo envolve as coordenadas espaciais e de spin, onde $f(r_i)$ é uma função de coordenadas dos 2n elétrons do sistema e a integral no lado direito envolve apenas as coordenadas espaciais, sendo Ψ a função de onda total.

Assim, com base na definição de valor esperado $\langle V_{ne} \rangle = \langle \Psi | \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle$, temos que:

$$\langle V_{ne} \rangle = \int \rho_o(r) v(r) dr \quad (4)$$

Então, a energia eletrônica pode ser escrita como:

$$E_o = \int \rho_o(r)v(r)dr + \langle T[\rho_o] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_o] \rangle \quad (5)$$

Entretanto essa equação não pode ser utilizada ainda, pois temos dois funcionais desconhecidos: $\langle T[\rho_o] \rangle$ e $\langle V_{ee}[\rho_o] \rangle$. Para possibilitar a utilização dessa equação, a ideia do sistema de referência com elétrons que não interagem entre si foi introduzida por Kohn e Sham. Usando este artifício, eles definiram as quantidades $\Delta\langle T[\rho_o] \rangle$ e $\Delta\langle V_{ee} \rangle$ como sendo desvios entre a energia cinética real e a energia cinética no sistema de referência e entre a repulsão elétron-elétron real e a energia de repulsão coulômbica clássica. Ou seja:

$$\Delta\langle T[\rho_o] \rangle = \langle T[\rho_o] \rangle - \langle T_r[\rho_o] \rangle \quad (6)$$

$$\Delta\langle V_{ee}[\rho_o] \rangle = \langle V_{ee}[\rho_o] \rangle - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_o(r_1)\rho_o(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (7)$$

Esta energia de repulsão eletrostática clássica é definida como a soma das energias de repulsão dos pares de elementos de volume infinitesimais $\rho(r_1)dr_1$ e $\rho(r_2)dr_2$, separados por uma distância r_{12} multiplicado por $1/2$ para evitar contar termos duas vezes.

Substituindo (6) e (7) em (5) que é a expressão da energia eletrônica, obtém-se:

$$E_o = \int \rho_o(r)v(r)dr + \langle T_r[\rho_o] \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_o(r_1)\rho_o(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta\langle T[\rho_o] \rangle + \Delta\langle V_{ee}[\rho_o] \rangle \quad (8)$$

A soma do desvio da energia cinética com o sistema de referência e do desvio da energia de repulsão elétron-elétron com o sistema clássico é denominada funcional de energia de troca-correlação ou a energia de troca e correlação E_{tc} :

$$E_{tc}[\rho_o] = \Delta\langle T[\rho_o] \rangle + \Delta\langle V_{ee}[\rho_o] \rangle \quad (9)$$

O termo $\Delta\langle T \rangle$ representa a energia de correlação cinética dos elétrons e o termo $\Delta\langle V_{ee} \rangle$ corresponde a energia de correlação potencial e a energia de troca. Substituindo (9) em (8):

$$E_o = \int \rho_o(r)v(r)dr + \langle T_r[\rho_o] \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_o(r_1)\rho_o(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{tc}[\rho_o] \quad (10)$$

Agora são analisados estes 4 termos da energia molecular em (10). O primeiro termo é a integral da densidade vezes o potencial externo, referente a atração elétron núcleo:

$$\int \rho_o(r)v(r)dr = \int \left[\rho_o(r_1) \sum_{\text{núcleos } A} -\frac{Z_A}{r_{1A}} \right] dr_1 = - \sum_{\text{núcleos } A} Z_A \int \frac{\rho_o(r_1)}{r_{1A}} dr_1 \quad (11)$$

O segundo termo de (10) é dado pelo valor esperado da soma dos operadores de energia cinética de um elétron sobre o estado fundamental da função de onda multieletrônica do sistema de referência, é a energia eletrônica deste sistema:

$$\langle T_r[\rho_o] \rangle = \langle \Psi_r | \sum_{i=1}^{2n} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \Psi_r \rangle \quad (12)$$

Para este sistema com número par de elétrons, a função de onda Ψ_r pode ser escrita exatamente como um único determinante de Slater de spin-orbitais moleculares ocupados, uma vez que assume-se que os elétrons não interagem entre si. Porém, para sistemas reais o uso de um único determinante leva a erros por se negligenciar a correlação eletrônica, uma vez que neste caso os elétrons interagirão. Como um exemplo, para um sistema de 4 elétrons, Ψ_r é dada por:

$$\Psi_r = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(1)\alpha(1) & \psi_1^{KS}(1)\beta(1) & \psi_2^{KS}(1)\alpha(1) & \psi_2^{KS}(1)\beta(1) \\ \psi_1^{KS}(2)\alpha(2) & \psi_1^{KS}(2)\beta(2) & \psi_2^{KS}(2)\alpha(2) & \psi_2^{KS}(2)\beta(2) \\ \psi_1^{KS}(3)\alpha(3) & \psi_1^{KS}(3)\beta(3) & \psi_2^{KS}(3)\alpha(3) & \psi_2^{KS}(3)\beta(3) \\ \psi_1^{KS}(4)\alpha(4) & \psi_1^{KS}(4)\beta(4) & \psi_2^{KS}(4)\alpha(4) & \psi_2^{KS}(4)\beta(4) \end{vmatrix} \quad (13)$$

Este determinante é composto por spin orbitais de KS, sendo cada um produto entre um orbital espacial de KS ψ_i^{KS} e uma função de spin α ou β . Aplicando as regras de Condon-Slater que permitem simplificar integrais envolvendo determinantes de Slater, reescrevemos o segundo termo da equação (8) como:

$$\langle T_r[\rho_o] \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \psi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \psi_i^{KS}(1) \rangle \quad (14)$$

Uma observação importante é a de que os orbitais são usados na abordagem de KS somente como uma forma de se obter a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes e a função de densidade eletrônica.

O terceiro termo da equação (10) é a energia de repulsão eletrostática clássica que é rapidamente calculada caso ρ_o seja conhecida. E finalmente o quarto termo é o único que necessita da elaboração de um método de cálculo, e tal elaboração de funcionais de troca e correlação que levem a resultados próximos aos reais é o principal problema da DFT.

Escrevendo E_o de uma forma mais completa:

$$E_o = - \sum_{\text{núcleos } A} Z_A \int \frac{\rho_o(r_1)}{r_{1A}} dr_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \langle \psi_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \psi_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_o(r_1)\rho_o(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{tc}[\rho_o] \quad (15)$$

Na equação (15), o termo mais susceptível a erro é o termo relativamente pequeno $E_{tc}[\rho_o]$, referente ao funcional desconhecido.

3.1.4 - As equações de Kohn-Sham

Primeiro relembra-se que a densidade eletrônica dos sistemas real e de referência são iguais:

$$\rho_o = \rho_r = \sum_{i=1}^{2n} |\psi_i^{KS}(1)|^2 \quad (16)$$

Chegamos as equações de KS substituindo a expressão (16) para orbitais na expressão de energia (15) e derivando com a intenção de variar E_o em relação aos ψ_i^{KS} , com a restrição de que os ψ_i^{KS} permanecem ortonormais. A forma geral das equações de KS é:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\text{núcleos } A} \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} + v_{tc}(1) \right] \psi_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(1) \quad (17)$$

Onde ϵ_i^{KS} correspondem aos níveis de energia de KS e $v_{tc}(1)$ é o potencial de troca e correlação. Simplesmente para representação, na equação (17) o índice 1 foi usado, indicando o elétron 1, mas as equações de KS são um conjunto de equações de um elétron com o subscrito i indo de 1 a n , ao longo de todos os $2n$ elétrons no sistema.

A derivada do funcional $E_{tc}[\rho(r)]$ em relação a $\rho(r)$ (que por sua vez é expressa por orbitais de KS) define o potencial v_{tc} :

$$v_{tc}(r) = \frac{\delta E_{tc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (18)$$

As derivadas de funcionais são semelhantes a derivadas ordinárias. Pode-se reescrever as equações de KS como:

$$\hat{h}^{KS}(1)\psi_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS}\psi_i^{KS}(1) \quad (19)$$

Onde o operador \hat{h}^{KS} é:

$$\hat{h}^{KS} = \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\text{núcleos } A} \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} + v_{tc}(1) \right] \quad (20)$$

Se fossem conhecidos o funcional de troca e correlação e a função de densidade, a energia eletrônica E_o poderia ser calculada exatamente pela equação de KS. Já o método HF, é uma aproximação que mesmo com o maior conjunto de base possível, ainda não forneceria a energia exata, por não tratar corretamente a correlação eletrônica. Por outro lado, sabe-se que com o uso de métodos perturbacionais ou de interação de configuração, é possível melhorar os resultados obtidos com HF. Já para a DFT ainda não foi desenvolvido uma metodologia sistemática que permita melhorar o funcional de troca e correlação.

Normalmente as equações de autovalor de KS são resolvidas expandindo os orbitais KS em termos das funções de base ϕ :

$$\psi_i^{KS} = \sum_{s=1}^m c_{si}\phi_s \quad i = 1, 2, 3, \dots, m \quad (21)$$

Onde c_{si} são os coeficientes de cada função de base que dão um peso para cada uma delas para cada orbital molecular de KS. Substituindo na equação (19) a equação (21) e multiplicando a mesma por $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m$, obtém-se m conjuntos de equações, cada conjunto com m equações que podem ser incluídos em uma única equação matricial:

$$F^{KS}C = SC\epsilon \quad (22)$$

A diagonalização da matriz F^{KS} e o cálculo de seus elementos são necessários para a resolução das equações de KS. Começa-se um cálculo DFT com um “chute” inicial para $\rho(r)$, o que gera uma expressão explícita para o operador designado por \hat{h}^{KS} que faz parte dos

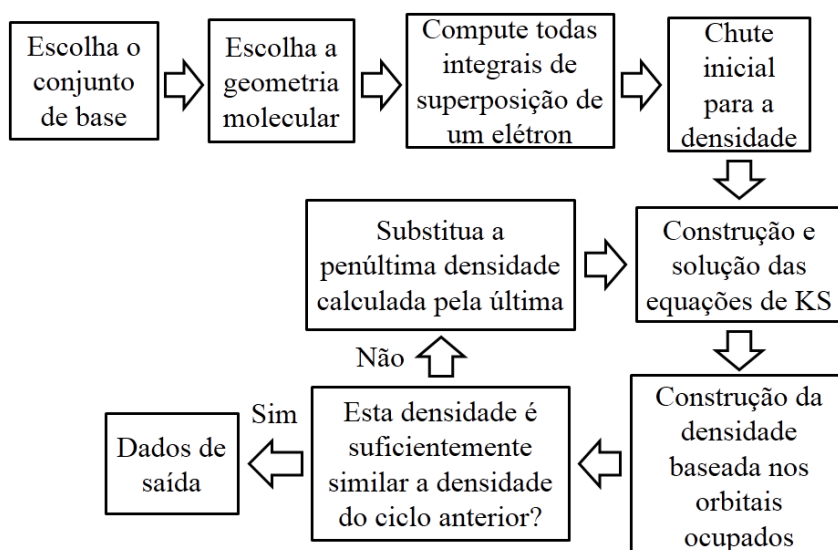
elementos da matriz F^{KS} . Normalmente as densidades eletrônicas dos átomos individuais (considerando os átomos isolados) que compõem a molécula nas suas respectivas posições iniciais na geometria molecular, são somadas para se obter esse “chute” inicial para a densidade da molécula. A forma dos elementos da matriz F^{KS} são:

$$h_{rs} = \langle \phi_r | \hat{h}^{KS} | \phi_s \rangle \quad (23)$$

Após calcular esses elementos, a matriz F^{KS} é ortogonalizada e diagonalizada para fornecer os coeficientes iniciais c 's da expansão do conjunto de base em (21) e também os valores iniciais das energias ϵ 's. Uma nova função de densidade eletrônica é calculada com o uso desses coeficientes c 's na equação (17). Com a nova função de densidade, calcula-se novos elementos de matriz h_{rs} , que fornecem novos coeficientes e energias e esse ciclo continua até a densidade eletrônica convergir (parar de variar).

Os elementos da matriz F^{KS} são integrais do operador h_{rs} ao longo das funções de base e essas integrais não podem ser resolvidas analiticamente. O que é feito geralmente é calcular numericamente o valor da integral somando o integrando em passos determinados por um *grid*. O grid para uma função definida no plano xy teria a aparência de uma grade. Na DFT os cálculos são realizados no espaço tridimensional e portanto o grid define os passos em x, y e z. Obviamente os cálculos DFT têm sua precisão aumentada quanto menor for o intervalo entre um ponto e outro no grid, porém maior também será o custo computacional. Na Figura 5 é mostrado um fluxograma que mostra de maneira simplificada os passos de um cálculo DFT.

Figura 5. Fluxograma do ciclo SCF de Kohn-Sham.



FONTE: Adaptado de CRAMER, 2004.

3.1.5 - Aproximações para o funcional de energia de troca e correlação

- LDA (do inglês para aproximação da densidade local):

Essa é a aproximação mais simples para o funcional $E_{tc}[\rho(r)]$. Ela é aplicada para o modelo de um gás de elétrons uniforme (homogêneo) no qual a densidade eletrônica varia muito lentamente com a posição. O termo local se refere ao fato de que para qualquer ponto, somente as condições na densidade eletrônica nesse ponto são consideradas. Isso está em contraste com os métodos não-locais, onde para cada ponto, tem-se um gradiente que leva em consideração uma região um pouco além desse ponto. Para essa aproximação da densidade local, o funcional de energia de troca e correlação E_{tc}^{LDA} e sua derivada v_{tc}^{LDA} podem ser precisamente calculados.

- LSDA (do inglês para aproximação da densidade de spin local):

Melhores resultados do que a aproximação de densidade local (LDA) são alcançados com uma aproximação na qual os elétrons de spin α e β no gás uniforme de elétrons são atribuídos a diferentes orbitais espaciais de KS ψ_{α}^{KS} e ψ_{β}^{KS} a partir dos quais são obtidas diferentes funções de densidade eletrônica ρ^{α} e ρ^{β} . Esse método LDA não restrito (não limitado a moléculas com todos elétrons emparelhados) é a aproximação da densidade de spin local (LSDA) e tem como vantagens a possibilidade de tratamento de sistemas com um ou mais elétrons desemparelhados, como os radicais, ou sistemas em que os elétrons estão se tornando desemparelhados, como moléculas fora de suas geometrias de equilíbrio. Para espécies em que todos os elétrons estão pareados, a LSDA é equivalente à LDA. Da mesma forma que E_{tc}^{LDA} e sua derivada v_{tc}^{LDA} , E_{tc}^{LSDA} e v_{tc}^{LSDA} podem ser precisamente calculados.

As geometrias, frequências e todas as propriedades de distribuição eletrônica geradas com essa aproximação tendem a ser razoavelmente boas, mas as energias de dissociação não são precisas. Assim, os cálculos considerando o gás uniforme de elétrons com a LSDA tem sido largamente substituídos por abordagens que envolvem não apenas a densidade eletrônica, mas também o seu gradiente (LEVINE, 2014).

- Funcionais com gradiente corrigido:

A densidade eletrônica em um átomo ou uma molécula sofre uma grande variação de ponto a ponto no espaço do sistema, assim não é de se surpreender que o modelo do gás uniforme de elétrons tenha graves deficiências. A maior parte dos cálculos DFT usam funcionais de energia de troca e correlação E_{tc} que não envolvem apenas LSDA, mas também utiliza a densidade eletrônica e o seu gradiente que é a derivada de primeira ordem em relação a posição. Esses funcionais são chamados gradientes corrigidos, ou é dito que se usa a aproximação do gradiente generalizado (GGA em inglês). E também são denominados funcionais não-locais em contraste com os funcionais LDA e LSDA. O termo “não-local” pode se referir ao fato de que o cálculo do gradiente de $\rho(r)$ equivale a amostragem do valor de ρ a uma distância infinitesimal ao ponto “local” de coordenadas r , uma vez que o gradiente é a mudança em ρ sobre uma distância infinitesimal dividida por essa distância.

O funcional da energia de troca e correlação pode ser escrito como uma soma de um funcional de energia de troca e um funcional de energia de correlação, ambos negativos:

$$E_{tc} = E_t + E_c \quad (24)$$

Onde $|E_t|$ é muito maior que $|E_c|$. Devido a isto, quando as correções com gradientes são aplicadas aos funcionais de energia de troca, elas levam a maiores melhorias. Uma representação genérica de um funcional GGA é dada por LEVINE, 2014:

$$E_{tc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int g(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad (25)$$

Onde g é alguma função das spin-densidades e dos seus gradientes.

O principal avanço em cálculos DFT ocorreu com a introdução do funcional de troca Becke 88 que é um funcional melhorado para a energia de troca. Exemplos de funcional de energia de correlação com gradiente corrigido são: Lee–Yang–Parr (LYP) e o Perdew 1986 (P86).

- Funcionais Meta-GGA:

Estes funcionais são uma extensão da ideia usada para os funcionais GGA, usando agora além da primeira, também a segunda derivada das spin-densidades e/ou as chamadas densidades de energia cinética de KS, como representado genericamente abaixo:

$$E_{tc}^{MGGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int g(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r), \nabla^2\rho^\alpha(r), \nabla^2\rho^\beta(r), \tau_\alpha, \tau_\beta) dr \quad (26)$$

Onde os termos τ_α e τ_β são as densidades de energia cinética dadas (para o spin α) por:

$$\tau_\alpha \equiv \frac{1}{2} \sum_i |\nabla\psi_{i\alpha}^{KS}|^2 \quad (27)$$

O nome dessas grandezas vem de sua similaridade com o termo para a energia cinética média:

$$\langle T_x \rangle = \frac{\hbar}{m} \cdot \frac{1}{2} \int \left| \frac{\partial\Psi}{\partial x} \right|^2 dr \quad (28)$$

Os cálculos em que são usados funcionais meta-GGA não necessitam de muito mais tempo do que cálculos que usam funcionais GGA e podem levar a resultados superiores. Um funcional meta-GGA bastante utilizado e que leva a bons resultados para diversas propriedades é o TPSS (LEVINE, 2014).

- Funcionais híbridos:

Os funcionais híbridos aumentam a energia de troca e correlação DFT com um termo calculado a partir da teoria de HF. Na teoria de Hartree-Fock, a expressão para a energia eletrônica é:

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (29)$$

Onde a soma é feita ao longo de todos os n orbitais espaciais ocupados.

Se removemos a energia nuclear que corresponde ao primeiro termo em (29), envolvendo a energia cinética eletrônica e a atração elétron-núcleo e também removermos a energia potencial coulômbica, representada pelas integrais J, resta o somatório duplo de integrais de troca K:

$$E_t = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n K_{ij} \quad (30)$$

Se aplicarmos (30) aos orbitais de KS, obtemos uma expressão, baseada nesses orbitais para a energia de troca HF:

$$E_t^{HF} = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \psi_i^{KS}(1) \psi_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi_i^{KS}(2) \psi_j^{KS}(1) \right\rangle \quad (31)$$

Como o determinante de Slater é uma representação exata da função de onda de um sistema de referência com elétrons não-interagentes, E_t^{HF} é a energia de troca exata para um sistema de referência com elétrons não-interagentes com densidade eletrônica igual a do sistema real. Incluindo as aproximações com gradiente corrigido e LSDA para E_{tc} , uma contribuição ponderada para a expressão E_t^{HF} fornece um funcional de troca e correlação HF/DFT que é comumente denominado de funcional híbrido DFT.

Um exemplo de funcional híbrido é o funcional B3LYP dado por:

$$E_{tc}^{B3LYP} = (1 - a_o - a_t) E_t^{LSDA} + a_o E_t^{HF} + a_t E_t^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (32)$$

Em (32), E_t^{LSDA} é um acurado funcional de troca com gradiente não corrigido, E_t^{HF} é o funcional de energia de troca HF baseado em orbitais KS, E_t^{B88} é o funcional de troca Becke 88, E_c^{VWN} é uma função que constitui parte do funcional acurado para um gás de elétrons homogêneo com LDA e LSDA e E_c^{LYP} é o funcional de correlação LYP. Os parâmetros a_o , a_t e a_c são aqueles que fornecem o melhor ajuste para a energia calculada para as energias de atomização molecular (LEVINE, 2014).

- Funcionais com correção de longo alcance:

Estes funcionais também chamados de RSH (do inglês *Range-Separated Hybrid*) são mais um avanço em relação aos funcionais já mencionados e foram desenvolvidos com a intenção de corrigir o comportamento errôneo dos funcionais em longas distâncias intereletrônicas. A ideia por trás destes funcionais RSH é a de aumentar a porcentagem de troca

HF usada com o aumento da distância intereletrônica. O fator que regula essa variação do uso de troca HF com a distância é geralmente denotado por ω e é chamado de fator de atenuação ou *range parameter* (PEVERATI & TRUHLAR, 2011). A troca HF aumenta a qualidade dos valores de energia determinados à longas distâncias intereletrônicas em comparação com os funcionais de troca provenientes pelo uso da LSDA, e por isso essa abordagem leva a uma melhoria nos resultados obtidos.

3.1.6 - Pontos fortes e fracos da Teoria do Funcional de Densidade

- Pontos fortes:

A DFT inclui a correlação eletrônica em sua base teórica ao contrário dos métodos baseados em funções de onda. Como a correlação está em seus fundamentos, a DFT pode calcular geometrias e energias relativas com ótima precisão em um tempo comparável aos cálculos HF.

A DFT trabalha com densidade eletrônica, que pode ser medida e mais facilmente compreendida em relação à função de onda.

- Pontos fracos:

O exato funcional de troca e correlação $E_{tc}[\rho_o]$, que é um dos termos na expressão de energia na DFT, é desconhecido e ainda não é conhecido uma maneira sistemática de melhorar essa aproximação. A precisão dos métodos DFT tem sido melhorada a partir da modificação dos funcionais, não a partir de um protocolo teórico, mas sim por meio de experiência e intuição e verificando os cálculos com os experimentos. Isso se assemelha a um procedimento semiempírico.

A DFT não é precisa como os métodos *ab initio* de alto nível. Mesmo os funcionais com gradientes corrigidos não conseguem descrever interações de van der Waals e ligações de hidrogênio. Além disso a DFT é principalmente uma teoria do estado fundamental, embora tratamentos de estados excitados têm sido desenvolvidos.

3.2 - Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT)

A teoria por trás dos cálculos dependentes do tempo aplicando a DFT apresentada aqui, foi totalmente baseada no *review* de DREW & HEAD-GORDON, 2005, por ter sido a melhor e mais completa fonte encontrada sobre o assunto.

Nesta teoria, considera-se que no momento inicial o sistema esteja no estado fundamental eletrônico, o qual é determinado pela DFT independente do tempo. Em seguida é aplicada a teoria da perturbação dependente do tempo e só é levada em consideração a sua resposta linear (de primeira ordem), sendo a perturbação um campo elétrico oscilante. Devido a isto, esta técnica é chamada de LR-TDDFT (LR do inglês linear response).

A equação de Schrödinger dependente do tempo é:

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi(r, t) &= i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) \\ \hat{H}(r, t) &= [\hat{T}(r) + \hat{V}_{ne}(r) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}(t)] \\ \hat{V}(t) &= \sum_i^N \hat{v}(r_i, t)\end{aligned}\quad (33)$$

Onde os operadores que compõem o Hamiltoniano \hat{H} são o operador energia cinética $\hat{T}(r)$, atração elétron-núcleo $\hat{V}_{ne}(r)$, repulsão elétron-elétron $\hat{V}_{ee}(r)$ e $\hat{V}(t)$ é um potencial externo dependente do tempo dado como uma soma de potenciais de partícula única $\hat{v}(r_i, t)$. N é o número de elétrons. A densidade eletrônica dependente do tempo é dada por:

$$\rho(r, t) = \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (34)$$

Da mesma forma que a DFT se baseia nos dois teoremas de Hohenberg e Kohn (HK), a TDDFT se baseia em dois teoremas análogos, mas com dependência temporal. O teorema análogo ao 1º teorema de HK é o de Runge-Gross. Ele afirma que a densidade eletrônica exata dependente do tempo determina o potencial externo $\hat{V}(t)$, mas em relação a uma função espacialmente constante dependente do tempo. Logo, a densidade eletrônica determina também a função de onda dependente do tempo $\Psi(r, t)$. A analogia ao princípio variacional (2º teorema de HK) é a integral de ação, dada por:

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi[\rho](r, t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(r, t) \right| \Psi[\rho](r, t) \right\rangle dt \quad \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(r, t)} = 0 \quad (35)$$

A integral de ação pode ser dividida em duas partes, uma delas ($B[\rho]$) independente do potencial aplicado, e a outra dependente do potencial $v(r, t)$ aplicado ao sistema:

$$A[\rho] = B[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int \rho(r, t) v(r, t) d^3r \quad v(r, t) = V_{ne}(r) + V(t) \quad (36)$$

$$B[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi[\rho](r, t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(r) - \hat{V}_{ee}(r) \right| \Psi[\rho](r, t) \right\rangle dt$$

Assim como na DFT, são usadas as equações de Kohn-Sham (KS), mas aqui elas são dependentes do tempo. Também de forma similar à DFT, é considerado um sistema de referência de partículas que não interagem entre si representado por um único determinante de Slater composto por orbitais de um elétron $\phi_i(r, t)$. A densidade $\rho(r, t)$ é então dada por:

$$\rho(r, t) = \rho_s(r, t) = \sum_i^N |\phi_i(r, t)|^2 \quad (37)$$

Com $\rho_s(r, t)$ sendo a densidade eletrônica do sistema de referência. Cada orbital é dado pela equação de Schrödinger de um elétron, também chamadas de equações de Kohn-Sham dependentes do tempo (TDKS):

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r, t) \right) \phi_i(r, t) \quad (38)$$

A forma do funcional $v_s(r, t)$ não é conhecida, então é necessário determiná-lo para que a equação anterior possa ser resolvida. Para o sistema de referência, $\hat{V}_{ee} = 0$, o funcional de ação é:

$$A_s[\rho] = B_s[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int \rho(r, t) v_s(r, t) d^3r \quad (39)$$

$$B_s[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi[\rho](r, t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(r) \right| \Psi[\rho](r, t) \right\rangle dt$$

Aplicando o princípio da ação (estacionário):

$$\frac{\delta A_s[\rho]}{\delta \rho(r, t)} = 0 = \frac{\delta B_s[\rho]}{\delta \rho(r, t)} - v_s(r, t) \quad (40)$$

$$v_s(r, t) = \frac{\delta B_s[\rho]}{\delta \rho(r, t)}$$

O funcional $A[\rho]$ (do sistema real) pode ser reescrito como:

$$A[\rho] = B_s[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int \rho(r, t) v(r, t) d^3r$$

$$- \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(r, t) \rho(r', t)}{|r - r'|} - A_{tc}[\rho] \quad (41)$$

$$A_{tc}[\rho] = B_s[\rho] - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(r, t) \rho(r', t)}{|r - r'|} - B[\rho]$$

$A_{tc}[\rho]$ é a parte de troca e correlação da integral de ação. Substituindo essa última equação na equação 40, após derivar A em relação a ρ :

$$\frac{\delta B_s[\rho]}{\delta \rho(r, t)} = v(r, t) + \int \frac{d^3r' \rho(r', t)}{|r - r'|} + \frac{\delta A_{tc}[\rho]}{\delta \rho(r, t)} \quad (42)$$

Portanto:

$$v_s(r, t) = v(r, t) + \int \frac{d^3r' \rho(r', t)}{|r - r'|} + \frac{\delta A_{tc}[\rho]}{\delta \rho(r, t)} \quad (43)$$

E com isso a equação de TDKS se torna:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(r, t) + \int \frac{d^3r' \rho(r', t)}{|r - r'|} + \frac{\delta A_{tc}[\rho]}{\delta \rho(r, t)} \right) \phi_i(r, t) \quad (44)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) = \hat{F}^{KS} \phi_i(r, t)$$

Assim como no caso independente do tempo, cada elétron é tratado individualmente em um campo de todos os outros, dado pelo termo:

$$\int \frac{d^3r' \rho(r', t)}{|r - r'|} \quad (45)$$

Até esse ponto a teoria TDDFT é exata, mas não se conhece a forma do funcional de ação de troca e correlação A_{tc} . A abordagem geralmente usada para vencer este problema é a ALDA (do inglês para aproximação da densidade local adiabática). Nessa aproximação

considera-se que a densidade varia lentamente com o tempo e substitui o funcional A_{tc} dependente do tempo por um independente (local).

Após muita álgebra, usando o formalismo da matriz de densidade e transformada de Fourier, chega-se à chamada equação TDDFT:

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} \quad (46)$$

Os termos A, B, X e Y na equação de autovalor acima são matrizes. As energias (ω) e vetores de transição ($|XY\rangle$), dos quais são obtidos os valores de f (força do oscilador), são os autovalores e correspondentes autovetores dessa equação matricial.

Os termos dessas matrizes A e B são dados por:

$$\begin{aligned} A_{ia,jb} &= \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_i) + (ia|jb) + (ia|f_{tc}|jb) \\ B_{ia,jb} &= (ia|jb) + (ia|f_{tc}|jb) \\ (ia|jb) &= \int \int \left[\frac{\phi_i(r)\phi_a(r)\phi_j(r')\phi_b(r') - \phi_i(r)\phi_j(r)\phi_a(r')\phi_b(r')}{|r - r'|} \right] dr dr' \\ (ia|f_{tc}|jb) &= \int d^3r d^3r' \phi_i^*(r)\phi_a(r) \frac{\delta^2 E_{tc}}{\delta\rho(r)\delta\rho(r')} \phi_i^*(r')\phi_a(r') \end{aligned} \quad (47)$$

O primeiro termo de $A_{ia,jb}$ dá a diferença de energia dos orbitais entre os quais a transição ocorre. A integral de 2 elétrons (2º termo de $A_{ia,jb}$ e 1º termo de $B_{ia,jb}$) vem da resposta do potencial de troca e correlação escolhido. O último termo de $A_{ia,jb}$ e $B_{ia,jb}$ representa a resposta do potencial de troca e correlação que corresponde a segunda derivada do funcional da energia de troca e correlação.

Para os funcionais híbridos, os termos das matrizes A e B são:

$$\begin{aligned} A_{ia,jb} &= \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_i) + (ia|jb) + c_{HF}(ij|ab) + (1 - c_{HF})(ia|f_{tc}|jb) \\ B_{ia,jb} &= (ia|jb) + c_{HF}(ij|ab) + (1 - c_{HF})(ia|f_{tc}|jb) \end{aligned} \quad (48)$$

O segundo termo da equação de $A_{ia,jb}$ é a resposta do potencial de Coulomb e o quarto termo é o potencial de troca e correlação do operador de KS.

3.3 - Modelos de Solvatação

Existem propriedades e fenômenos que só dizem respeito à molécula isolada; nesses casos, a inclusão dos efeitos do solvente não são desejáveis. Porém, em casos em que se deseja determinar uma propriedade em que o solvente tem influência ou envolvimento direto, como o pKa de uma substância em água, os efeitos do solvente são indispensáveis (LEWARS, 2011).

Os efeitos do solvente podem ser divididos em dois grupos:

- Solvatação não específica (longo alcance): Polarização e orientação dos momentos multipolos (principalmente do dipolo) elétricos do solvente pelo soluto (JENSEN, 2007).
- Solvatação específica (curto alcance): Ligações de hidrogênio, interações de van der Waals, estrutura da camada de solvatação, dinâmica soluto-solvente, efeitos de transferência de carga, efeitos hidrofóbicos (efeitos da entropia). Esses efeitos ocorrem principalmente na primeira camada de solvatação com a importância da segunda camada aumentando com o aumento da carga dos íons. As interações de curto alcance são decorrentes da estrutura da molécula do solvente (JENSEN, 2007).

Há duas formas principais de considerar a solvatação computacionalmente. A chamada solvatação explícita ou micro solvatação em que moléculas de solvente são colocadas explicitamente ao redor da molécula em estudo (soluto) e a solvatação implícita, a qual coloca a molécula em uma cavidade em meio contínuo que simula um mar de moléculas de solvente. Pode ainda ser usada uma abordagem híbrida, tratando o solvente implícita e explicitamente. Modelos implícitos não são capazes de modelar efeitos de solvatação de curto alcance (LEWARS, 2011).

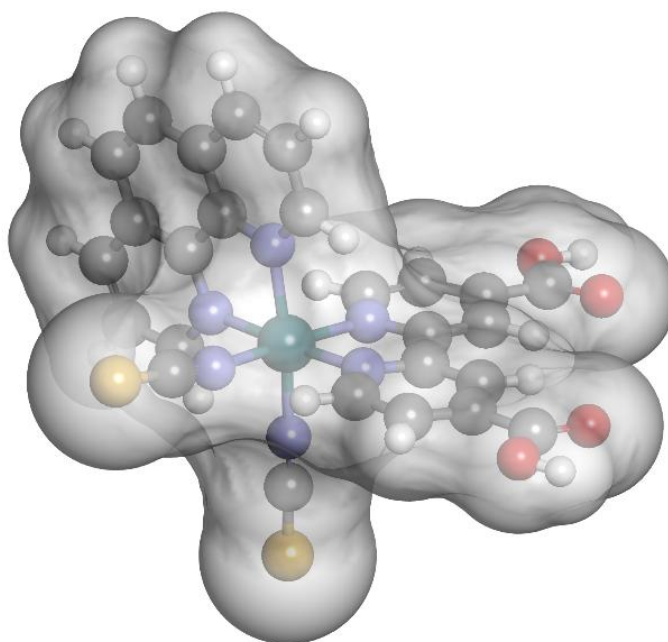
3.3.1 - Solvatação Implícita

Nessa abordagem o soluto é colocado em uma cavidade em um meio contínuo, polarizável e uniforme com uma constante dielétrica ϵ , que representa o solvente, e a interação entre o soluto e a cavidade é calculada. A aplicação de um contínuo é na interpretação mais favorável ao seu uso, uma forma de obter uma média do efeito de um grande número de

moléculas de solvente (LEWARS, 2011).

O cálculo da forma e do tamanho da cavidade criada no solvente e a energia de interação do soluto com o solvente são as etapas mais importantes quando são aplicados modelos de solvatação implícita. Para criar uma cavidade com a forma da molécula em estudo, é comum o uso de esferas centradas em cada átomo, com raios baseados nos raios atômicos de Van der Waals. A cavidade formada por essas esferas interconectadas (chamada de superfície de Van der Waals), possui regiões em forma de “V” que são inacessíveis ao solvente. Então, para tornar a área da superfície dessa cavidade mais próxima do que seria a área superficial acessível ao solvente (ASAS), usa-se a tática de rolar sobre as esferas interconectadas uma outra esfera com um raio empírico baseado no solvente. A região delimitada pelo “rolar” dessa esfera de solvente se torna a ASAS (Figura 6). Normalmente, pela superfície de van der Waals ter menor custo computacional e o resultado de sua aplicação ser pouco inferior, ela é usada em detrimento da ASAS. Uma outra forma de construir a cavidade é diretamente da densidade eletrônica, usando como a superfície da cavidade a região onde a densidade eletrônica tem valor igual a 0,001 (JENSEN, 2007).

Figura 6. ASAS gerada para o complexo *cis*-[Ru(phen)(dcbpy)(NCS)₂].



FONTE: Própria autoria.

O próximo passo é calcular a energia de interação soluto solvente. Essa energia depende dos seguintes termos (JENSEN, 2007):

- Energia necessária para criar a cavidade (para vencer os fatores entrópicos e as interações solvente-solvente) determinada no passo anterior;
- Energia das fracas forças de dispersão soluto-solvente (formação de interações de van der Waals soluto-solvente);
- Energia de interação eletroestática entre as cargas do soluto que polariza o meio, o qual volta a influenciar o soluto levando à estabilização eletroestática.

A energia livre de solvatação é então dada por:

$$\Delta G_{\text{solvatação}} = \Delta G_{\text{cavidade}} + \Delta G_{\text{dispersão}} + \Delta G_{\text{eletroestático}} \quad (49)$$

O termo eletroestático pode ser calculado de diferentes formas, sendo uma delas com o uso da equação de Poisson:

$$\nabla^2 \phi(r) = \frac{4\pi\rho(r)}{\epsilon} \quad (50)$$

Onde ϕ é o potencial eletroestático, ρ é a distribuição de carga e ϵ a constante dielétrica. Essa equação se aplica a meios dielétricos os quais são polarizados de forma linear pela distribuição de carga ρ . A equação de Poisson descreve a conexão entre o potencial eletroestático, a distribuição de carga e a “constante” dielétrica. O meio geralmente tem um valor fixo para ϵ , mas pode depender da distância do soluto e também da diferente resposta do solvente para um fenômeno rápido (como uma transição eletrônica) ou lento (como relaxação da estrutura). Para estes modelos implícitos, ϵ é o único parâmetro que difere um solvente do outro, logo solventes com o mesmo valor de ϵ são tratados igualmente (LEWARS, 2011).

Os algoritmos dos métodos que usam o meio contínuo para considerar os efeitos do solvente, precisam formular uma solução para o hamiltoniano \hat{H} , no qual além dos termos que já apareceriam do cálculo da molécula na fase gasosa, aparecem agora também os termos das energias descritos acima relacionados à interação soluto-solvente. Quanto a essa interação, os momentos elétricos do soluto polarizam o meio dielétrico, que influencia nos momentos elétricos da molécula, que volta a polarizar o dielétrico e assim por diante. Dessa forma, o cálculo da energia de interação final é iterativo e neste contexto o SCF é chamado de SCRF (do inglês Self Consistent Reaction Field) (LEWARS, 2011).

Para resolver a equação de Poisson para superfícies com forma molecular, normalmente a superfície é dividida em menores regiões cada uma com uma carga associada. Essas cargas superficiais estão relacionadas ao campo elétrico E perpendicular à superfície pela equação:

$$4\pi\epsilon\sigma(r_s) = (\epsilon - 1)E(r_s) \quad (51)$$

Ao determinar $\sigma(r_s)$, o potencial ϕ_σ também é determinado, e este passa a fazer parte do Hamiltoniano:

$$H = H_0 + \phi_\sigma \quad (52)$$

$$\phi_\sigma(r) = \int \frac{\sigma(r_s)}{|r - r_s|} dr_s$$

O potencial ϕ_σ da carga superficial, depende da distribuição de carga molecular, mas também faz parte do Hamiltoniano. Sendo assim, ele influencia na função de onda molecular, da qual é obtida a carga. Portanto o processo para obtenção dessas grandezas deve ser iterativo (JENSEN, 2007).

A resolução das equações desse método, dão informações sobre o potencial eletrostático em qualquer ponto do espaço. Assim, essas informações podem ser usadas para criar um mapa do potencial na superfície do soluto, que descreverá regiões onde a interação com moléculas polares serão favoráveis. Essas informações também podem ser usadas para gerar o campo de reação, definido como a diferença do potencial na presença do solvente e no vácuo. A componente eletrostática pode ser calculada por esse método multiplicando o campo de reação pelas cargas do soluto, numa descrição contínua ou discreta (JENSEN, 2007).

Devido à distribuição de carga $\rho(r)$ do soluto, que define seus momentos elétricos, polarizar a parede da cavidade criada no contínuo, estes métodos são chamados de PCM (do inglês para Polarizable Continuum Model) (COSSI et al., 1996). O CPCM (BARONE & COSSI, 1998) é uma implementação do PCM no formato do COSMO (do inglês CONductor-like Screening MOdel) (KLAMT & SCHÜÜMANN, 1993), que simplificou o cálculo por usar um meio com ϵ infinita (ou seja, um meio condutor) e introduzir a constante dielétrica como uma correção ao modelo.

Abaixo são mostrados os 3 modelos de solvatação implícitos mais comumente usados e suas principais características (JENSEN, 2007):

Polarizable Continuum Model (PCM):

- Cavidade de van der Waals formada por esferas interconectadas com raio de van der Waals escalado por um fator empírico interligadas.
- Detalhada descrição do potencial eletroestático.
- Parametriza as contribuições para a energia da cavidade/dispersão baseado na área de superfície.

COnductor-like Screening MOdel (COSMO):

- Também usa cavidades com forma molecular.
- Representa o potencial eletroestático com cargas atômicas parciais.
- Pode ser considerado um caso limite do modelo PCM, onde a constante dielétrica tende ao infinito.

Solvation Model Density based (SMD) (MARENICH et al., 2009):

- Cavidade também formada por esferas superpostas centradas nos núcleos atômicos.
- Se baseia na densidade de carga contínua polarizada do soluto.
- Emprega um único conjunto de parâmetros raio atômico intrínseco de Coulomb (que dependem unicamente do número atômico dos átomos) e coeficientes atômicos de tensão superficial.

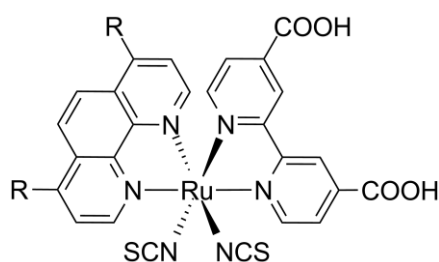
4 – METODOLOGIA

4.1 - Informações gerais

Todos os cálculos quânticos deste trabalho foram realizados com o uso do *software* Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009) e a convolução de todos os espectros simulados foram feitas com *software* criado pelo autor do presente texto, cujo funcionamento é explicado no Apêndice 1 (o que é e como é feita uma convolução também será explicada neste apêndice). Além disso, todos os cálculos foram realizados aplicando a teoria do funcional da densidade.

Em todas as parte deste trabalho os objetos de estudo foram os complexos do tipo *cis*-[Ru(R₂-phen)(dcbpy)(NCS)₂], sendo dcbpy a 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina e R₂-phen a 1,10-fenantrolina com diferentes substituintes nas posições 4 e 7, sempre com um mesmo substituinte em ambas posições (Figura 7). Os complexos com os substituintes R = H, metil (Me), fenil (Ph) ou n-carbazolil (Cbz) foram a base do trabalho (por isso são chamados de “complexos base” em alguns momentos do texto), uma vez que nos foram fornecidos dados experimentais destes por nossos colaboradores, o que permitiu executar a calibração dos métodos computacionais. Todos os dados experimentais (espectros eletrônicos e potenciais redox dos complexos) usados nesse projeto são provenientes do trabalho do Polo Group (UFABC) executado por MÜLLER em 2017, portanto sempre que algo for afirmado nesse texto sobre o uso de dados empíricos, se tratam destes.

Figura 7. Estrutura genérica dos complexos com os substituintes R nas posições 4 e 7 da 1,10-fenantrolina. Os complexos possuem geometria octaédrica.

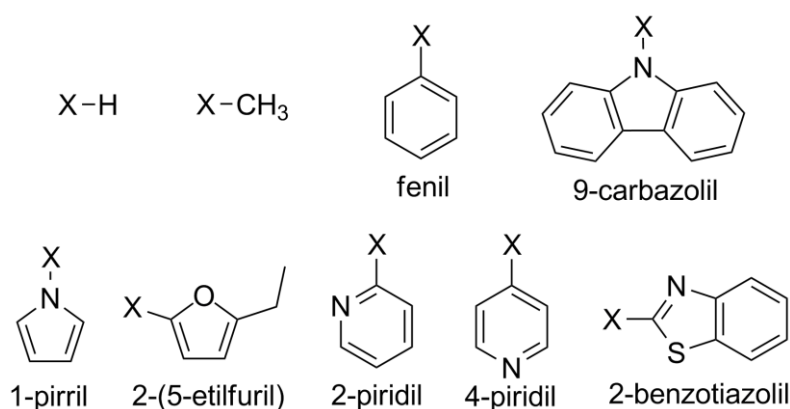


FONTE: Própria autoria.

Os novos substituintes estudados no presente trabalho e suas respectivas abreviações entre parênteses são: R = 1-pirril (1pr), 2-(5-etilfuril) (Etf), 2-benzotiazolil (Bta), 2-piridil (2py) e 4-piridil (4py). Todos os substituintes usados neste trabalho são mostrados na Figura 8. As seguintes características foram buscadas na escolha destes substituintes:

- Aromaticidade – Pois como informado em MÜLLER et al., 2016 a aromaticidade aumenta a absorção de luz;
- Diferentes constantes de Hammett σ_p – Para verificar se os cálculos permitiam determinar alguma ligação desta grandeza com as propriedades estudadas. As constantes são em ordem crescente: 2-(5-etilfuril) ($\sigma_p = -0,13$), 2-piridil ($\sigma_p = 0,17$) 2-benzotiazolil ($\sigma_p = 0,29$), 1-pirril ($\sigma_p = 0,37$), e 4-piridil ($\sigma_p = 0,44$) (HANSCH et al., 1991);
- Substituintes provenientes de substâncias com preços mais acessíveis (ou pelo menos não tão caras), para favorecer uma possível aplicação industrial. Os preços a seguir foram todos pesquisados no site da Sigma Aldrich entre os dias 5 e 9 de março de 2018: piridina (anidro, 99,8%) R\$ 479 – 100mL, pirrol (98%) R\$ 600 – 100mL, benzotiazol (96%) R\$ 314 – 100g, 2-etilfurano (97%) (o mais caro) R\$ 805 – 10g. Os preços destas substâncias serem mais acessíveis não garante que o ligante R₂-phen também será, porém essa foi a forma encontrada de tentar tornar mais aplicável um possível substituinte promissor.

Figura 8. Substituintes usados nas posições 4 e 7 da R₂-phen, indicada na figura por X.



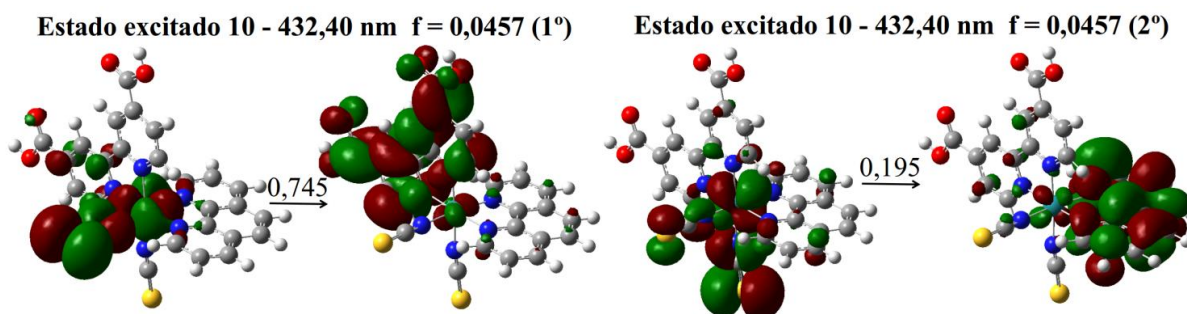
FONTE: Própria autoria.

Por simplificação, daqui em diante os complexos estudados serão referidos pelos substituintes que os diferem um dos outros. Por exemplo o complexo com o substituinte fenil será chamado de complexo Ph ou simplesmente Ph e assim por diante. Caso o texto trate especificamente sobre o substituinte e não do complexo como um todo, isto será informado.

Os espectros experimentais das espécies, disponibilizados por nossos colaboradores, foram todos obtidos usando dimetilformamida (DMF) como solvente, sendo assim em todos os cálculos TDDFT realizados neste trabalho para simulação de espectros, utilizou-se este solvente.

Em algumas partes do texto, foi necessário discutir sobre os orbitais envolvidos nas excitações eletrônicas. Em todos os momentos em que isso ocorreu foram usados os orbitais naturais de transição (NTOs do inglês para natural transition orbitals) (MARTIN, 2003). As excitações nesses complexos geralmente envolvem vários pares de orbitais (cada par composto pelo orbital de partida e o de chegada) para ser descrita, o que dificulta bastante a interpretação do estado excitado. Os NTOs servem para facilitar essa análise, sendo gerados a partir de transformações executadas sobre os orbitais envolvidos na transição levando a um novo conjunto de orbitais (geralmente 1 ou no máximo 2 pares) que são equivalentes aos canônicos (VLČEK & ZÁLIŠ, 2007). Com isso, a interpretação dos estados excitados se torna muito mais simples. Neste texto os NTOs sempre serão apresentados como o exemplo da Figura 9. O número do estado excitado é dado a ele em relação a sua posição comparado aos outros em energia, sendo o estado 1 o de menor energia. É apresentado em seguida o comprimento de onda da radiação necessária para excitar o complexo para o estado em questão seguido da força do oscilador (f), que é um indicativo da probabilidade da transição ocorrer (quanto maior f , maior a probabilidade). Os valores sobre as setas indicam a contribuição (que varia de 0 a 1) da transição entre o par de orbitais para o estado excitado. Todos os NTOs apresentados neste trabalho foram gerados usando *isovalue* igual a 0,02. O *isovalue* é o fator que regula a superfície a ser gerada, que representará o orbital. Em alguns casos quando mais de um par de orbitais possuem contribuição significativa para um mesmo estado excitado, cada uma delas é indicada por 1° e 2° entre parênteses, indicando a primeira e segunda contribuição respectivamente.

Figura 9. Exemplo de representação de NTOs usada nesse texto.



FONTE: Própria autoria.

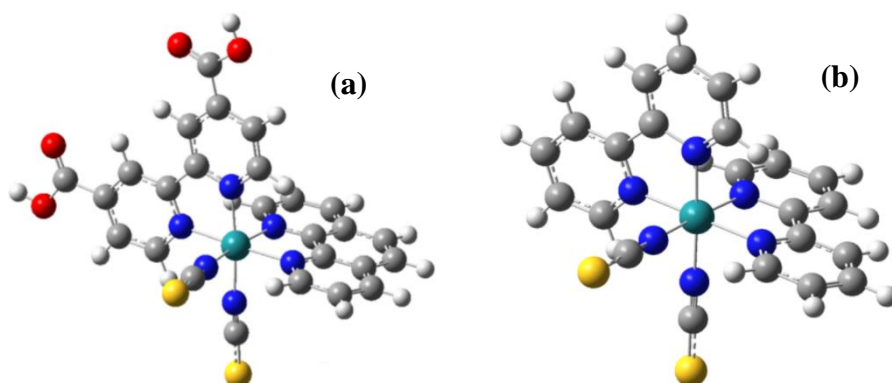
4.2 - Justificativa para o estudo das moléculas isoladas

O estudo computacional é feito com a molécula isolada. Porém, no dispositivo ela estará adsorvida em um semicondutor imersa em um solvente com outros eletrólitos. Isso pode alterar o espectro eletrônico de uma espécie, mas no trabalho de nossos colaboradores (MÜLLER et al., 2016; SAMPAIO et al., 2017) é afirmado que as características dos espectros não são alteradas significativamente quando os complexos estão adsorvidos no semicondutor e que é formada uma camada monomolecular de adsorção. Essas informações dão força para o estudo da molécula isolada, já que as propriedades determinadas para uma única molécula se manterão majoritariamente quando esta estiver aplicada na célula.

4.3 - Definição do nível para a otimização da geometria

Inicialmente, a estrutura do complexo $[\text{Ru}(\text{II})(\text{phen})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ (Figura 10a), foi otimizada na fase gasosa (considera-se uma única molécula no vácuo), utilizando o funcional B3LYP o conjunto de base de Pople 6-31+G(2d,p) (DITCHFIELD et al., 1971; DITCHFIELD et al., 1972; FRANCL et al., 1982) e o ECP de Los Alamos (LANL2DZ) (HAY & WADT, 1985) para o átomo de Ru. Para avaliar se esse nível levava a uma boa representação da geometria da molécula, a estrutura otimizada foi comparada com a estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]$ (NAZEERUDDIN et al., 1999) que possui estrutura similar (Figura 10b).

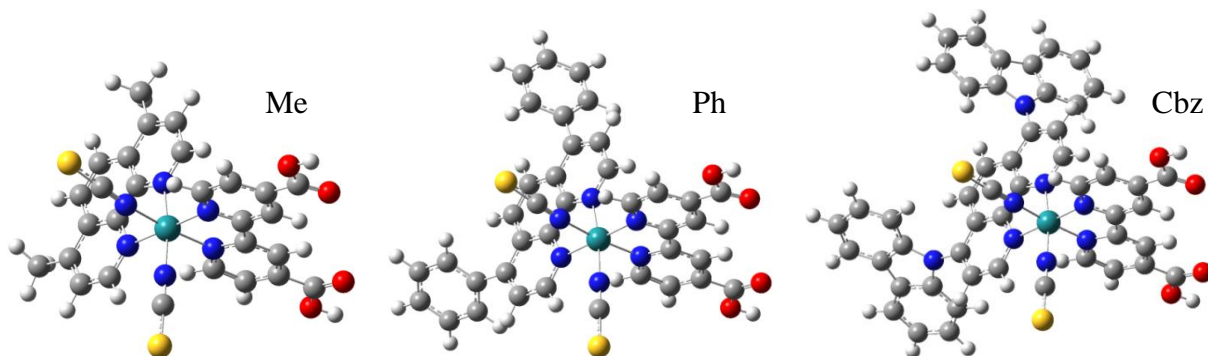
Figura 10. Estrutura otimizada (a) e do complexo similar (b). As cores indicam os seguintes elementos: verde - Ru, azul - N, cinza - C, amarelo - S, vermelho - O, branco - H.



FONTE: Própria autoria.

Como pode ser visto na Tabela 1, os comprimentos de ligação e ângulos da estrutura otimizada, estão em bom acordo com a estrutura obtida por difração de raios X. Sendo assim, o mesmo nível de teoria foi utilizado na otimização dos outros complexos $[\text{Ru}(\text{II})(\text{R}_2\text{-phen})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ com $\text{R} = \text{Me}$, Ph e Cbz (Figura 11). Em seguida, foram realizados cálculos de frequência, determinando que todas as estruturas representavam mínimos na superfície de energia potencial.

Figura 11. Estruturas otimizadas de $[\text{Ru}(\text{II})(\text{R}_2\text{-phen})(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$ com $\text{R} = \text{Me}$, Ph e Cbz . As cores seguem as indicações feitas na Figura 10.



FONTE: Própria autoria.

Tabela 1. Comparação dos ângulos e comprimentos de ligações relacionadas ao centro metálico da estrutura otimizada do [Ru(II)(phen)(dcbpy)(NCS)₂] e da estrutura cristalina do [Ru(dcbpy)₂(NCS)₂] (NAZEERUDDIN et al., 1999).

	Raios X	DFT (R = H)
N(bpy*)_{cis}-Ru	2,059 Å	2,06 Å
N(bpy)_{trans}-Ru	2,059 Å	2,06 Å
SCN-Ru	2,059 Å	2,06 Å N(dcbpy) _{trans} ¹ 2,04 Å N(phen) _{trans} ¹
SCN-Ru-NCS	91,3°	92,48°
N(bpy)_{trans}-Ru-N(bpy)_{cis}	79,3°	78,86°
N(bpy)_{trans}-Ru-N(bpy)_{trans}	91,9°	93,62° (phen) ²
N(bpy)_{cis}-Ru-N(bpy)_{cis}	175,0°	177,42° (phen)

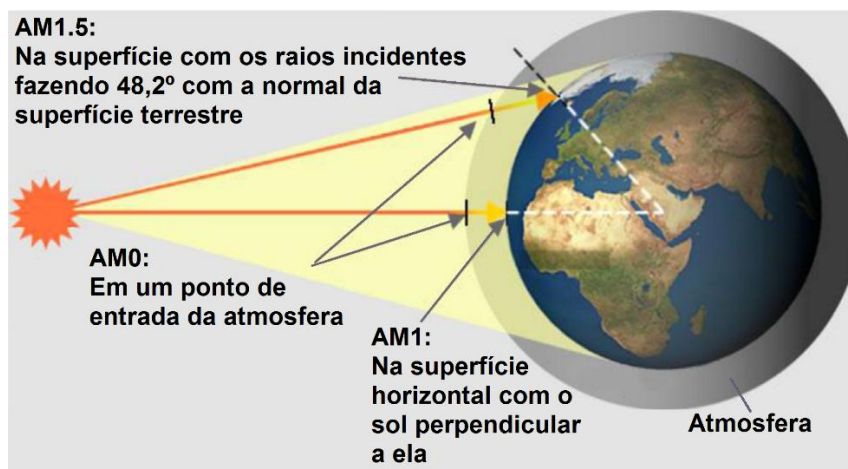
1) N(L)_{cis} e N(L)_{trans} indicam os ligantes L em posições cis ou trans aos ligantes NCS respectivamente sendo bpy = 2,2-bipiridina. 2) (phen) indica que no complexo H o ângulo foi medido em relação a phen e não a bpy (que ele não possui).

FONTE: Própria autoria.

4.4 - Definição do intervalo de comprimento de onda a ser estudado

Uma vez que em variados pontos da superfície terrestre a intensidade da luz solar difere, é necessário o uso de um padrão para representar a intensidade da radiação solar incidente na superfície terrestre, tornando possível a comparação da eficiência de dispositivos fotovoltaicos desenvolvidos em diferentes regiões do mundo. O padrão mais comumente usado é o espectro solar AM (*air mass*) 1.5 que representa o perfil da radiação após ela ter passado por uma massa de ar de 1,5 vezes a espessura da atmosfera terrestre, considerando que a radiação incidente faz um ângulo de 48,2° com a normal da superfície da Terra (Figura 12) (HAGFELDT et al., 2010).

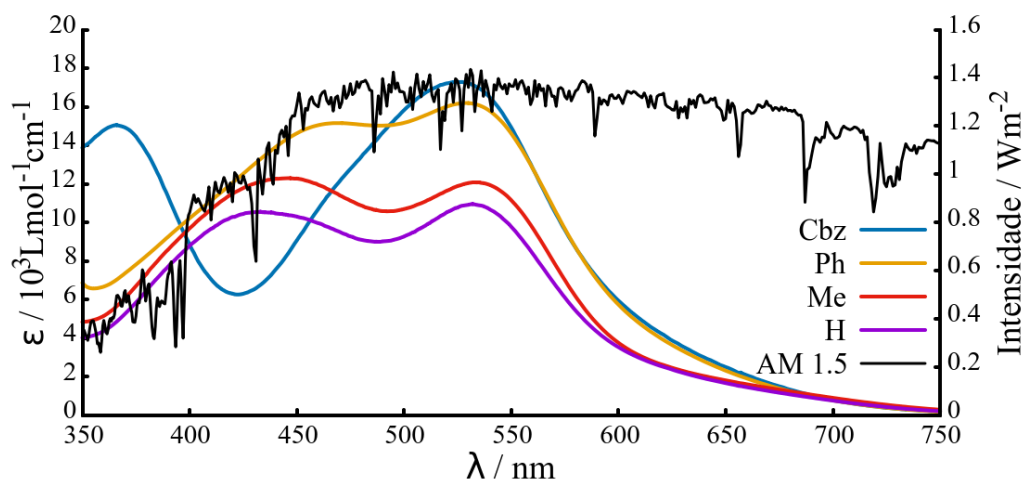
Figura 12. Explicação do conceito por trás dos espectros AM.



FONTE: Adaptado de AL-ALWANI et al., 2016.

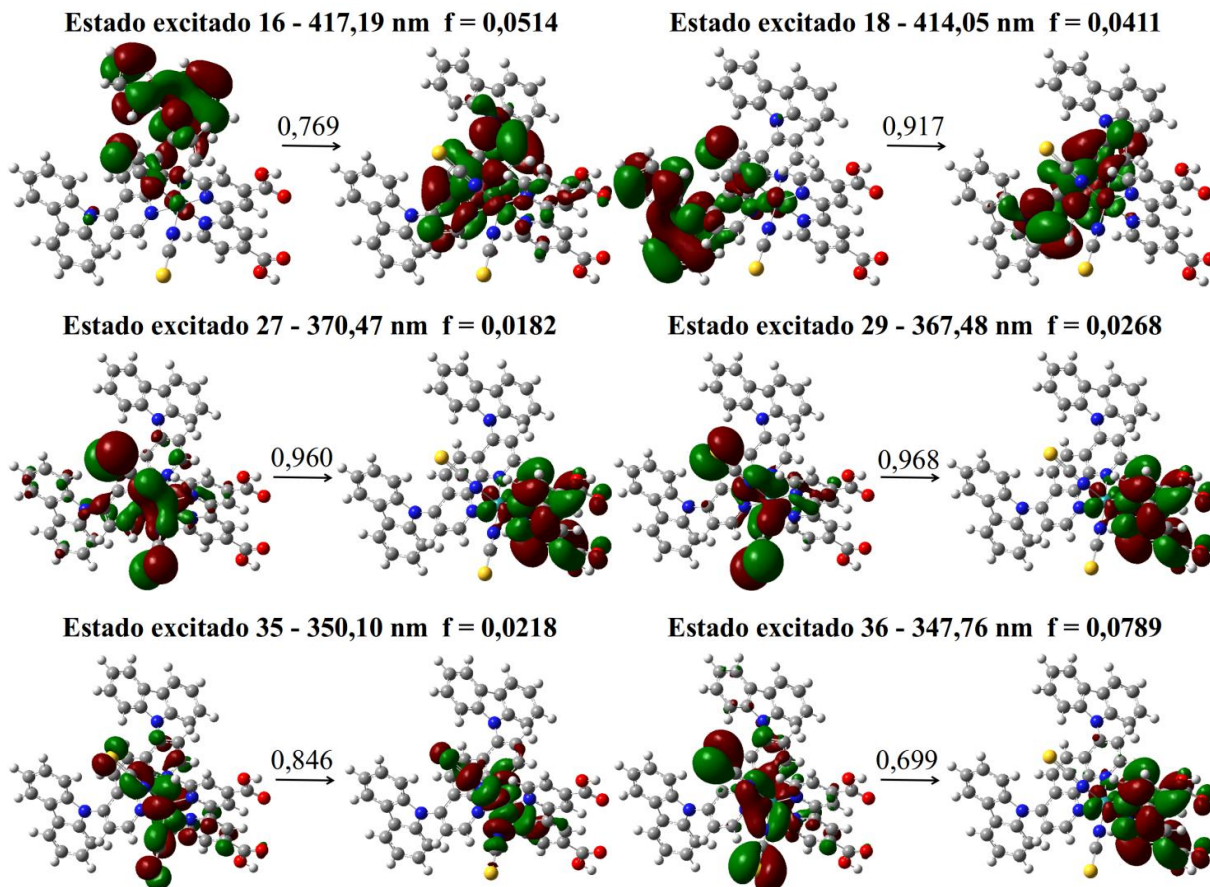
Na Figura 13 é apresentado o espectro solar AM1.5 e os espectros eletrônicos experimentais dos complexos. Abaixo de 450 nm a intensidade do espectro solar AM 1.5 decresce quase continuamente chegando próximo de zero abaixo de 350 nm, e acima de 750 nm a absortividade molar dos complexos também se aproxima de zero. Portanto, seria interessante estudar o intervalo de comprimento de onda de 350 a 750 nm. Porém, os cálculos não foram capazes de determinar adequadamente a posição das bandas abaixo de 400 nm. A transição que aparece por volta de 360 nm na Figura 13 para o complexo Cbz, é do tipo intraligante da cbz_2 -phen (MÜLLER et al., 2016) aparecendo nessa espécie (o ligante isolado), mesmo quando não faz parte do complexo. Entretanto, os NTOs obtidos pelos cálculos dos estados excitados desse complexo, mostram que as excitações nessa mesma região do espectro, são majoritariamente do tipo transferência de carga para a $dcby$ (estados 27, 29, 35 e 36 da Figura 14). Os cálculos determinam os estados excitados que estão relacionados à transição intraligante da cbz_2 -phen, por volta de 415 nm (estados 16 e 18 da Figura 7) e não por volta de 360 nm. Dessa forma, percebe-se que as energias dessas excitações estão sendo subestimadas pelos cálculos. Isso pode ser justificado pelo fato de cálculos TDDFT possuírem a característica de não conseguir aproximar bem as energias das transições que envolvem orbitais muito distantes do *gap* HOMO-LUMO (LEVINE, 2014). Apesar deste problema, devido a qualidade dos resultados obtidos com esta técnica e do seu baixo custo computacional comparado à outros métodos, a TDDFT é atualmente o método mais popular para o cálculo de espectros eletrônicos de complexos de metais de transição (TSIPIS, 2014).

Figura 13. Espectro solar AM 1.5 (GUEYMARD et al., 2002) e espectros de absorção experimentais dos complexos estudados em DMF.



FONTE: Própria autoria.

Figura 14. NTOs de maior contribuição dos EEs com valores de f significativos na região de 360 nm e orbitais envolvidos na transição intraligante na cbz_2 -phen.



FONTE: Própria autoria.

Devido a isto, a região de análise foi restringida entre 400-750 nm, de forma a englobar somente as excitações que aparecem nos espectros experimentais. Os NTOs apresentados aqui foram gerados a partir de um cálculo TDDFT utilizando o funcional B98, o conjunto de base 6-31+G(2d,p) para todos os átomos dos ligantes, o ECP LANL2DZ para o átomo de Ru e o modelo de solvatação SMD.

4.5 - Cálculo das excitações eletrônicas

Todos os cálculos *single point* das excitações eletrônicas foram realizados com o uso da TDDFT. Em todos os casos, para os complexos H, Me e Ph foram calculados 30 estados excitados do tipo singlete (20 após o estudo do estado de protonação), enquanto que para o complexo Cbz foram calculados 45 (30 após estudo da protonação). A avaliação do estado de protonação dos complexos foi feita ao final da avaliação dos parâmetros do nível de teoria, e com a mudança do estado estudado não era necessário um número tão grande de excitações para cobrir o intervalo a ser avaliado. Para todos os novos complexos estudados aqui foram calculados 20 estados excitados. O número de excitações a ser calculado foi definido com cálculos testes, visando obter excitações suficientes para cobrir todo o intervalo de comprimento de onda, partindo da excitação de menor energia, até excitações que ultrapassariam com segurança o limite superior de energia do intervalo de estudo definido (400 nm), para garantir que tal intervalo fosse coberto para todos os níveis testados, que levassem a excitações com energias que possuem mínima correlação com o experimento.

4.6 - Avaliação da influência dos parâmetros do nível de teoria nos espectros eletrônicos calculados

Para saber como as características das excitações eletrônicas dos complexos estudados respondem a cada um dos parâmetros do nível de teoria, foi feita uma varredura alterando um parâmetro de cada vez nos cálculos TDDFT, mantendo-se os outros fixos, na seguinte ordem:

1. Modelo de solvatação;
2. Funcional;

3. Conjunto de base dos ligantes;
4. ECP do Rutênio.

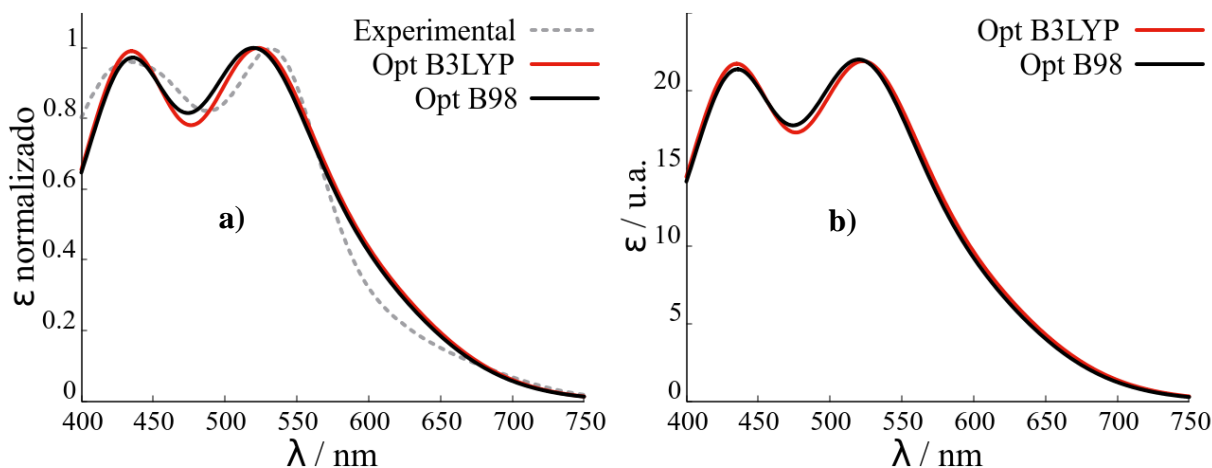
Todos os cálculos desta parte, feitos somente para os complexos H, Me, Ph e Cbz, foram realizados sobre geometrias otimizadas na fase gasosa no nível B3LYP/6-31+G(2d,p)(ligantes)/LANL2DZ(Ru). Parâmetros que não exigiam mais de 1 dia para o cálculo TD da menor espécie (complexo H), foram focados visando um custo computacional moderado.

Usando o GEEletron (*software* descrito no Apêndice 1) para gerar os espectros simulados com $\sigma = 2500 \text{ cm}^{-1}$ (sendo σ a largura de banda a meia altura) no intervalo referente a região visível do espectro eletromagnético (400-750 nm), a influência dos níveis foi comparada em relação à alteração causada na posição e forma das bandas. O valor de $\sigma = 2500 \text{ cm}^{-1}$ foi escolhido simplesmente por permitir a visualização das bandas mais importantes dos espectros para os primeiros cálculos executados.

4.7 - Cálculos dos espectros eletrônicos dos novos complexos

Visando uma melhora ainda maior nos espectros eletrônicos simulados, foi feito um teste para verificar a diferença no espectro obtido com a geometria do complexo H otimizada com o funcional B98 mantendo os conjuntos de base iguais aos que foram usados para o B3LYP (ou seja, 6-31+G(2d,p)(ligantes)/LANL2DZ(Ru)). O resultado obtido (Figura 15a) revelou uma ligeira melhora no ajuste ao espectro experimental, enquanto a Figura 15b com o espectro não normalizado, mostra que a relação de absorvidade se mantém a mesma e portanto este novo nível (B98/6-31+G(2d,p)(ligantes)/LANL2DZ(Ru)) foi aplicado na otimização das estruturas das novas espécies ainda não estudadas experimentalmente. O nível de teoria usado para o cálculo TD (B98/6-31+G(2d,p)(ligantes)/LANL2DZ(Ru)/SMD) foi o mesmo para as estruturas otimizadas em ambos os níveis.

Figura 15. Espectros calculados no mesmo nível com estruturas otimizadas com os funcionais B98 e B3LYP. Normalizados comparados ao experimental (a) e não normalizados comparando a absorvibilidade entre si (b).

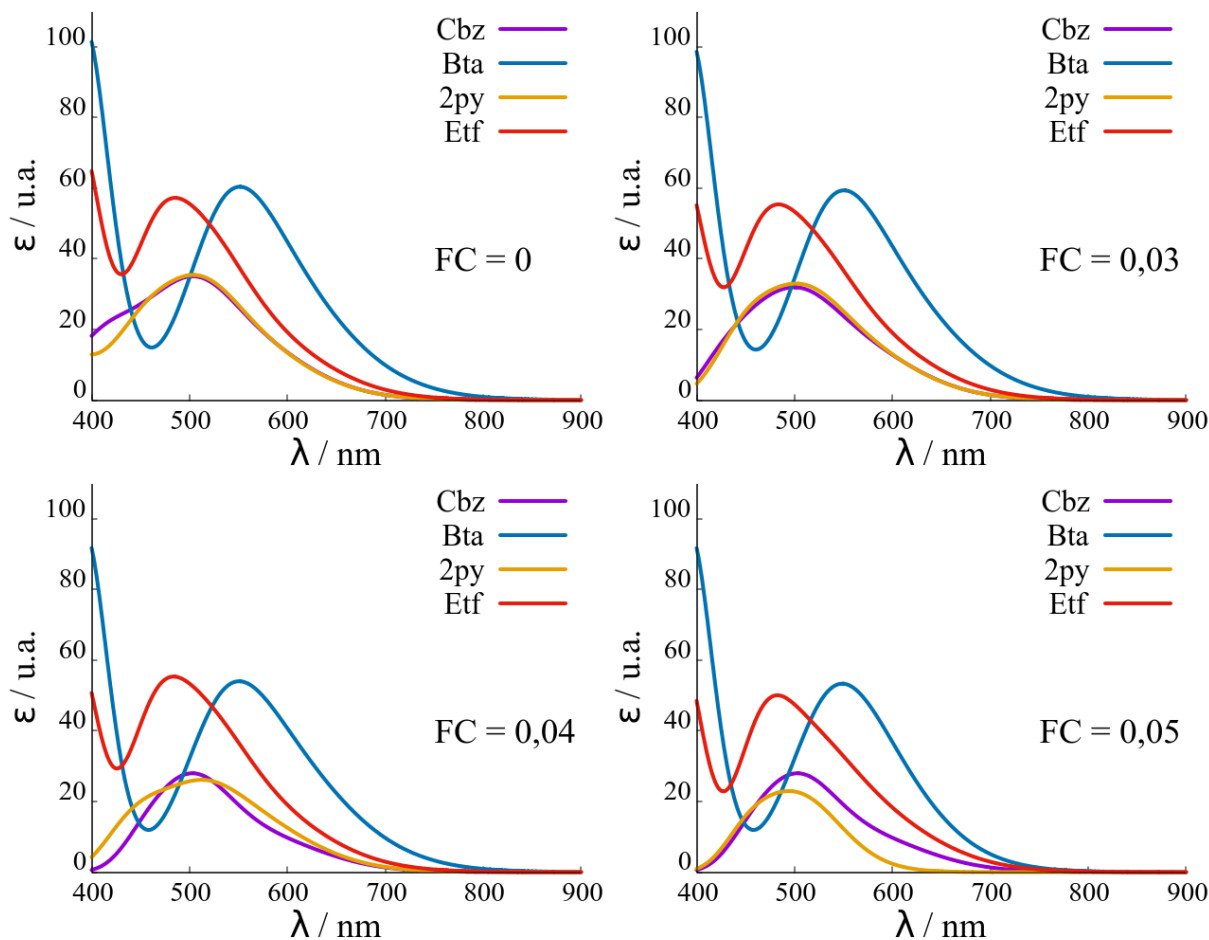


FONTE: Própria autoria.

4.8 - Análise dos estados excitados eletrônicos dos novos complexos

Uma vez que na DSSC o corante fica ligado ao semicondutor por um dos ligantes, no caso dos complexos deste trabalho a dcbpy (sendo as carboxilas os grupos ancorantes) (VEIGA et al. 2018), é uma estratégia comum buscar por coligantes (como a phen substituída) que favoreçam a criação de estados excitados do tipo transferência de carga (TC) para o ligante ancorado ao semicondutor, pois assim a injeção de carga neste é favorecida (ONozAWA-KOMATSUZAKI et al., 2006; BINITENDRA et al., 2016). Sendo assim, foi feito aqui um estudo baseado nos orbitais naturais de transição dos estados excitados dos novos substituintes testados que se mostraram mais promissores, a fim de verificar quais são do tipo TC para a dcbpy. Os NTOs permitem uma fácil análise visual de excitações deste tipo. Só foram analisadas excitações com comprimento de onda superior a 400 nm e com valores de f superiores a 0,03 para que somente excitações relevantes fossem consideradas. Este valor de f foi definido baseado na comparação dos espectros com todas excitações (fator de corte $f = 0$) com os espectros só com excitações com valores de f superiores a 0,03, 0,04 e 0,05, como mostrado na Figura 16. Uma vez que os fatores de corte 0,04 e 0,05 levaram a maiores alterações significativas frente aos espectros com fator de corte 0, o fator 0,03 foi escolhido.

Figura 16. Espectros para a determinação do fator de corte ideal para análise das excitações de transferência de carga para a dcbpy.

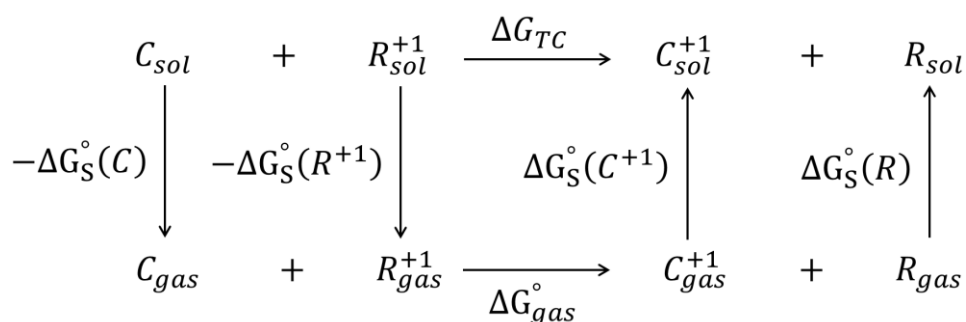


FONTE: Própria autoria.

4.9 - Cálculo dos potenciais redox

Neste trabalho os potenciais redox foram determinados através do método isodésmico, que permite que potenciais relativos de reações de transferência de carga sejam calculados (HO et al., 2016). Considere uma reação de oxirredução envolvendo um corante (C) e uma molécula de referência (R) da qual se conhece o potencial de oxidação $E_{exp}^o(R/R^+)$. É possível calcular o potencial de oxidação $E^o(C/C^+)$ do corante utilizando o ciclo mostrado na Figura 17 e as seguintes equações:

Figura 17. Ciclo termodinâmico aplicado ao cálculo dos potenciais relativos com o uso do método isodésmico.



FONTE: Própria autoria.

$$\Delta G_{gas}^\circ = \Delta G(C_{gas}/C_{gas}^+) - \Delta G(R_{gas}/R_{gas}^+)$$

$$\Delta \Delta G_S^\circ(A/A^+) = \Delta G_S^\circ(A^+) - \Delta G_S^\circ(A) \quad A = C \text{ ou } R$$

$$\Delta G_{TC} = \Delta G_{gas}^\circ + \Delta \Delta G_S^\circ(C/C^+) - \Delta \Delta G_S^\circ(R/R^+)$$

$$E^\circ(C/C^+) = 27,21(\Delta G_{TC}[\text{ua}]) + E_{exp}^\circ(R/R^+)[V]$$

Onde ΔG_{gas}° é a variação da energia de Gibbs para a reação de oxirredução ocorrendo na fase gasosa, enquanto ΔG_{TC} é a mesma grandeza mas para a reação ocorrendo em um solvente. $\Delta G(C_{gas}/C_{gas}^+)$ e $\Delta G(R_{gas}/R_{gas}^+)$ são as variações da energia de Gibbs para a oxidação só do corante e só da molécula de referência respectivamente, ambas ocorrendo na fase gasosa. Os termos ΔG_S° representam as energias de solvatação das espécies indicadas entre parênteses. O fator 27,21 converte a energia em unidades atômicas (ua) para eV. $E_{exp}^\circ(R/R^+)$ é o potencial de oxidação experimental da espécie de referência.

Essa abordagem descarta a necessidade do uso do potencial absoluto do eletrodo padrão de hidrogênio E_{SHE}° , sendo que o potencial calculado é dado em relação ao mesmo eletrodo de referência usado para a determinação do potencial experimental $E_{exp}^{\circ}(R/R^+)$. A maior vantagem do método isodésmico é o de levar a resultados muito acurados devido ao cancelamento de erros entre a espécie em estudo (C) e a de referência, mas para isso é importante que as estruturas da espécie estudada e de referência sejam semelhantes. Devido a isto nos cálculos realizados aqui, a molécula de referência foi o complexo H, cuja estrutura difere dos outros complexos simplesmente pela troca dos hidrogênios nas posições 4 e 7 da fenantrolina pelos respectivos substituintes.

Para o cálculo dos potenciais, o estado de protonação da molécula também é uma preocupação e uma vez que os dados experimentais foram obtidos por voltametria cíclica em acetonitrila e não em DMF, uma outra análise foi necessária. Com a escala de basicidade baseada no *donor number* apresentada no trabalho de FAWCETT et al., 2008, é possível ver que a acetonitrila é menos básica que a água e seu *donor number* é quase metade do DMF. Então, já que somente um próton é abstraído da estrutura dos complexos em DMF que é mais básico, espera-se que nenhum ou no máximo um próton seja removido dos complexos em acetonitrila, no caso deste ser muito ácido. Uma vez que os cálculos pelo método isodésmico para as estruturas totalmente protonadas levaram a resultados muito próximos dos experimentais, este foi determinado como o estado de protonação dominante em acetonitrila. Portanto este último solvente foi usado em todos os cálculos para a determinação dos potenciais dos complexos na forma totalmente protonada.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Aqui são apresentados os resultados obtidos nas diferentes etapas do trabalho realizado. Primeiro é apresentada a avaliação da influência de cada um dos parâmetros do nível de teoria nos espectros eletrônicos dos complexos H, Me, Ph e Cbz na ordem já mencionada na metodologia. Em seguida é apresentada um estudo do estado de protonação da espécie H em DMF através dos espectros eletrônicos e o estado definido como majoritário é utilizado para a simulação dos espectros dos outros três complexos base com concordância muito boa com o experimento, determinada por uma análise mais rigorosa que se segue. Após isso, o protocolo definido como ideal para o cálculo das excitações eletrônicas é avaliado e com ele os espectros dos complexos com os novos substituintes são simulados. Uma análise minuciosa dos estados excitados calculados foi feita para tentar estimar a eficiência de transferência de carga para o ligante dcbpy através de estados excitados singleto, que possui ligação com a eficiência de injeção de carga no semicondutor. Em um dos passos finais, o potencial redox dos complexos base foi determinado através dos cálculos pelo método isodésmico (com exceção do H que foi utilizado como referência). Foram obtidos resultados muito próximos aos empíricos e portanto o mesmo modelo foi utilizado para o cálculo dos potenciais dos complexos com os novos substituintes que se mostraram mais promissores na análise da transferência de carga para a dcbpy. Os resultados obtidos para as novas espécies mostram que elas possuem potenciais redox que permitem que elas sejam reduzidas pelo par redox I^-/I_3^- e portanto sejam aplicadas em DSSCs.

5.1 - Avaliação da influência dos modelos de solvatação nos espectros eletrônicos

Foram testados os seguintes modelos de solvatação baseados no modelo do contínuo polarizável. IEFPCM que usa o formalismo da equação integral (TOMASI et al., 1999), o modelo do solvente condutor CPCM (BARONE & COSSI, 1998) e o modelo baseado na densidade eletrônica do soluto SMD (MARENICH et al., 2009).

A Figura 18 apresenta os espectros calculados com os modelos de solvatação aqui avaliados de cada um dos complexos separadamente. Os modelos CPCM e IEFPCM não apresentam grande diferença entre si, tendo tanto as posições dos máximos quanto à forma das

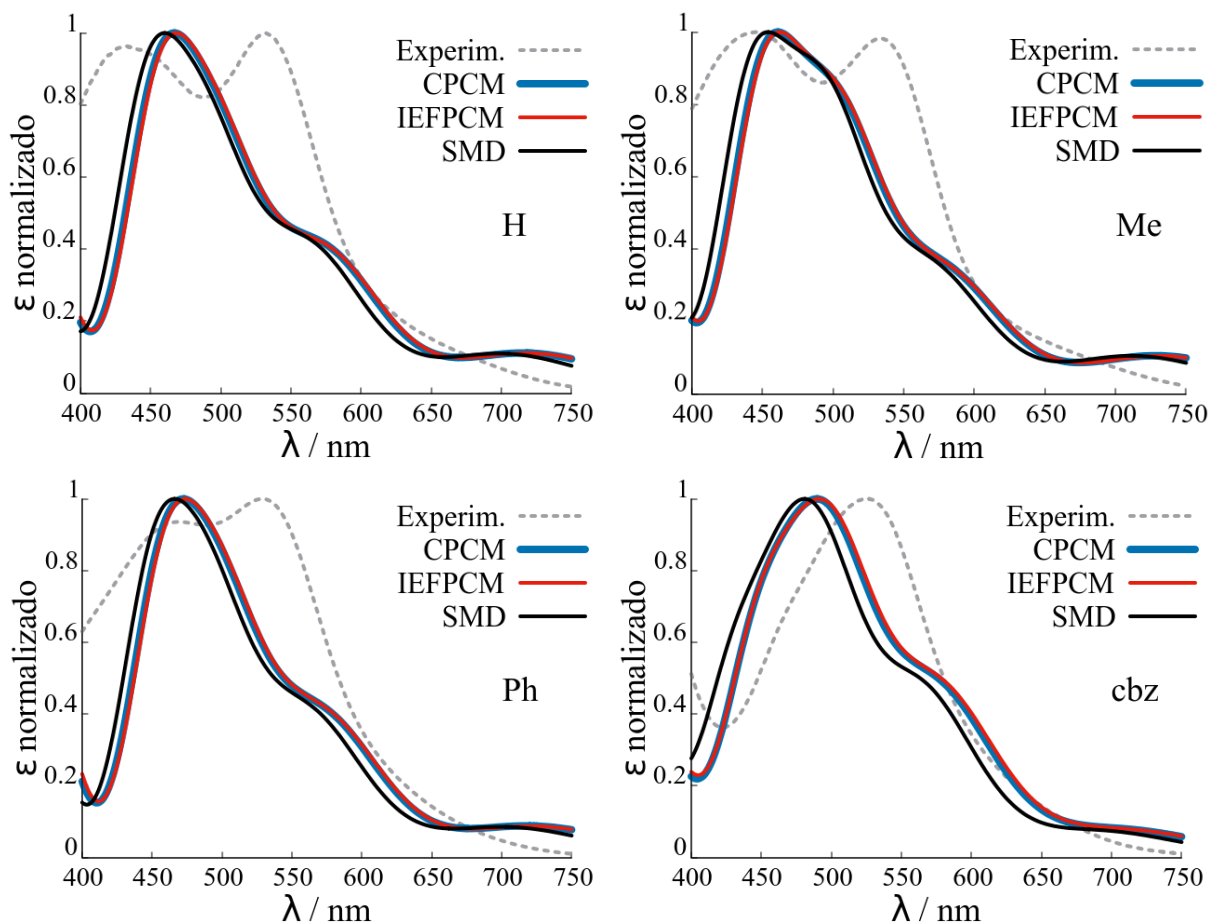
bandas variado muito pouco entre eles. Já o SMD, leva também a formas muito similares, mas com um leve deslocamento para menores comprimentos de onda.

Os espectros simulados para todos complexos (Figura 18) apresentam grande semelhança (padrão que se repetirá na avaliação dos outros níveis de teoria), o que não surpreende, já que os substituintes que são as únicas diferenças entre eles, possuem pouco envolvimento direto na maioria transições no intervalo de comprimento de onda estudado (o Cbz é uma exceção como já mostrado). Porém, a diferença causada por eles no ambiente eletrônico, é suficiente para causar algumas modificações. Um exemplo é visto no complexo Me, onde um estado excitado determinado pelos cálculos em ~500 nm que também é determinado para o complexo H, é deslocada aproximadamente 10 nm para maiores comprimentos de onda. Além disso, há no caso do Me uma outra transição em ~490 nm com um valor de f significativo, isso faz com que um ombro extra apareça por volta de 495 nm. Mesmo assim, a banda em torno de 570 nm também aparece claramente no espectro do Me, o que deixa seu espectro simulado com 4 bandas facilmente visíveis (450, 495, 575 e 720 nm) e não 3, como no espectro do H.

Os espectros do H e Ph são muito similares, possivelmente por esses substituintes possuírem quase o mesmo valor da constante de Hammett (0 e -0,01 respectivamente (HANSCH et al., 1991)); na forma totalmente protonada o efeito indutivo deve prevalecer. Caso a molécula esteja numa das formas desprotonadas o efeito de ressonância provavelmente é mais importante, fazendo com que apareçam maiores diferenças nos espectro do Ph e H.

Na Figura 18 também estão plotados os espectros experimentais, mas a intenção aqui não foi compará-los diretamente (e detalhadamente) com os espectros simulados (tal comparação foi feita ao final do trabalho), mas simplesmente escolher o parâmetro que apresenta o espectro mais centralizado em relação ao experimental, para passar para a avaliação do próximo parâmetro no nível de teoria. A busca por esta centralização se refere à uma avaliação somente no eixo x de qual parâmetro deixa as bandas do espectro simulado mais próximas das respectivas bandas do espectro experimental. Essa forma de escolher o parâmetro usada nas análises seguintes, foi meramente uma forma de não permitir que o nível de teoria se distanciasse demais da posição correta das transições, pois esperava-se que as transições do estado de protonação correto não estivessem muito distantes em energia da espécie totalmente protonada e como será visto mais à frente, esta previsão estava correta.

Figura 18. Comparação entre os espectros simulados com os diferentes modelos de solvatação para cada complexo e os respectivos espectros experimentais para a escolha do mais centralizado.



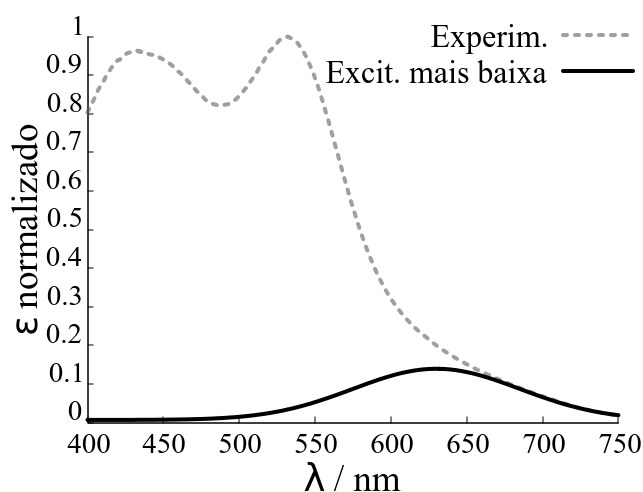
FONTE: Própria autoria.

Para prosseguir com análise era necessário escolher um dos modelos de solvatação, e uma vez que o SMD levou a bandas mais centralizadas em relação aos espectros experimentais do que os seus concorrentes, este foi escolhido para dar continuidade à avaliação dos parâmetros do nível de teoria.

5.2 – Avaliação da influência dos funcionais

Primeiramente, foi feita uma análise de 20 funcionais, que incluem diferentes porcentagens de troca HF e que usam diferentes valores de fator de atenuação no caso dos funcionais *Range-Separated*, pois a troca HF possui grande influência no cálculo de excitações do tipo transferência de carga (VLČEK & ZÁLIŠ, 2007). Nessa análise, só foi comparada a posição do máximo da excitação de menor energia do complexo H, com seu valor experimental aproximado entre 580-680 nm como mostrado na Figura 19.

Figura 19. Posição aproximada da excitação de menor energia do espectro eletrônico experimental da espécie H.



FONTE: Própria autoria.

A existência de uma única excitação (com intensidade significativa) nessa região é suportada pelos cálculos. Como pode ser visto na Tabela 2, somente os funcionais sem correção de longo alcance com troca Hartree-Fock (HF) por volta de 20-25 %, reproduziram bem a posição da excitação de mais baixa energia. Foram testados mais funcionais próximo desse intervalo, justamente por haver informação na literatura sobre excitações do tipo singlete serem melhor reproduzidas por funcionais com essas características (LAURENT & JACQUEMIN, 2013). É interessante ver ainda que funcionais puros subestimam a energia da excitação e, à medida que se aumenta a troca HF ou o fator de atenuação, a excitação sofre um *blue-shift* como observado para transições do tipo transferência de carga para moléculas orgânicas (LAURENT

& JACQUEMIN, 2013). Finalizando a análise dessa tabela, vemos que dos 20 funcionais, 4 se mostraram mais promissores que o B3LYP, sendo esses o X3LYP, B98, mPW1PW91 e a versão híbrida do funcional PBE, o PBE0, pois aproximaram melhor a posição da excitação de menor energia.

Antes de passar para uma análise mais refinada dos funcionais promissores, é interessante analisar brevemente os funcionais que apresentaram grandes desvios na posição da excitação de menor energia. A Figura 20, mostra os espectros simulados para o complexo H com os funcionais em ordem crescente de troca HF ou de fator de atenuação (indo de cima para baixo na legenda), que foram separados em diferentes imagens para facilitar a visualização. O funcional HSE (wPBEhPBE), Figura 20, é uma exceção (não segue essa ordem) pois, apesar de possuir porcentagens variáveis de troca HF, seu espectro inesperadamente apresentou exatamente as mesmas posições das bandas do PBE (puro).

Outros funcionais, cujo os espectros aparecem na Figura 20a, que se mostram interessantes são o M06 e o B3P86, uma vez que apresentaram espectros com forma similar aos dos funcionais promissores (Figura 21). Suas bandas, porém, foram muito deslocadas para maiores comprimentos de onda. Ainda sobre os espectros da Figura 20, é importante destacar que de uma maneira geral eles mudaram muito não só a posição das bandas, mas também suas formas (com exceção dos M06 e B3P86) em comparação ao obtido com os funcionais promissores. Portanto, não são indicados para o cálculo do espectro eletrônico de espécies similares às estudadas aqui.

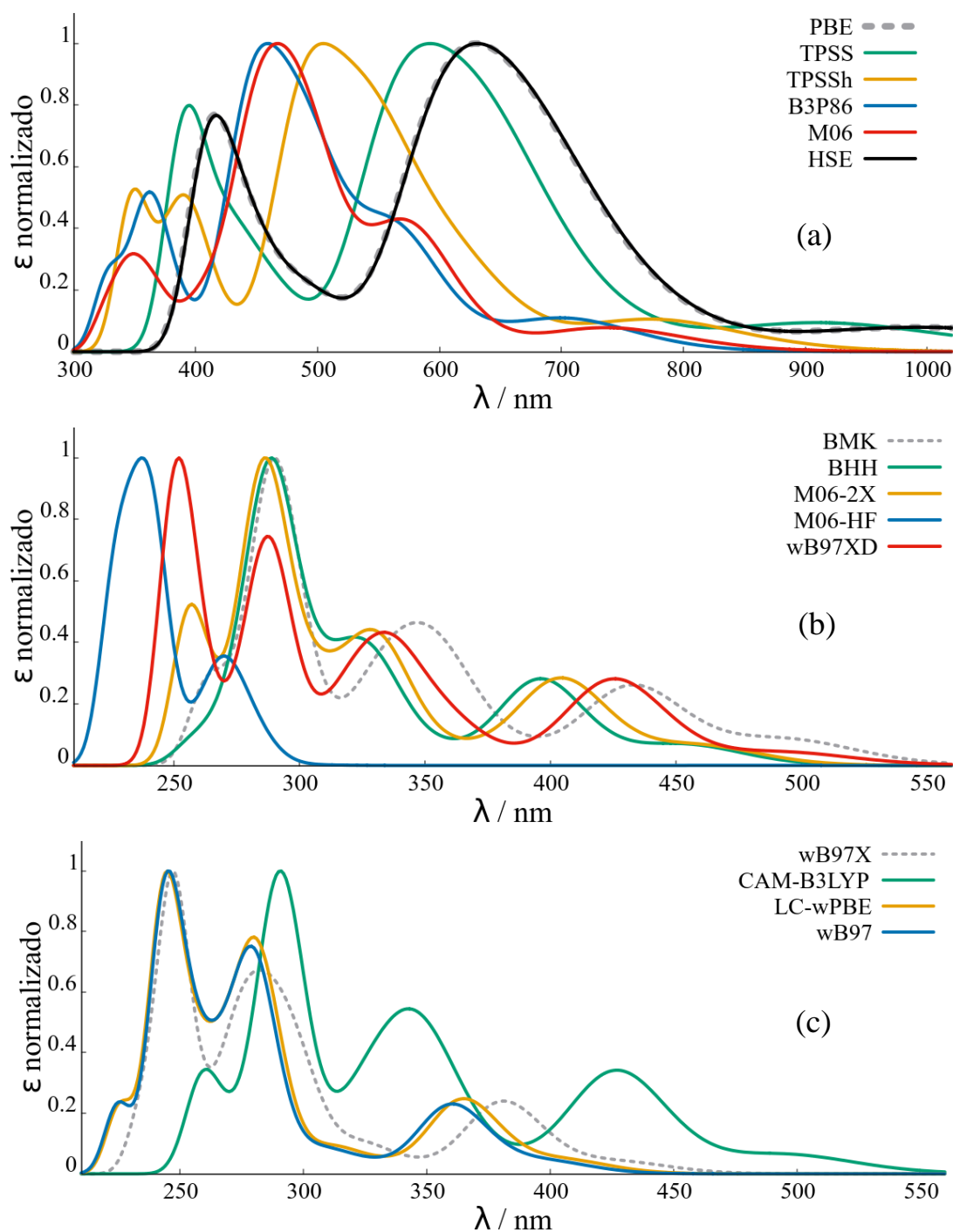
Tabela 2. Posição da transição vertical de menor energia obtida com diferentes funcionais para o complexo com R = H.

Funcional	Troca HF / %	Excitação de menor energia / nm
PBE	0	1001
TPSS	0	918
TPSSh	10	778
B3P86	20	703
B3LYP	20	704
X3LYP	21,8	684
B98	21,98	671
mPW1PW91	25	649
PBE0	25	652
M06	27	739
BMK	42	495
BHandH	50	454
M06-2X	54	460
M06-HF	100	486
HSE (wPBEhPBE)	25-100 (w=0,11)	1003
wB97XD	22,20-100 (w=0,20)	494
wB97X	15,77-100 (w=0,30)	429
CAM-B3LYP	19-65 (w=0,33)	496
LC-wPBE	0-100 (w=0,40)	407
wB97	0-100 (w=0,40)	400
Experimental*	-	630

*O valor experimental indica aproximadamente a posição do máximo da excitação de menor energia.

FONTE: Própria autoria.

Figura 20. Espectros eletrônicos dos funcionais que apresentaram grande erro nas posições das excitações.



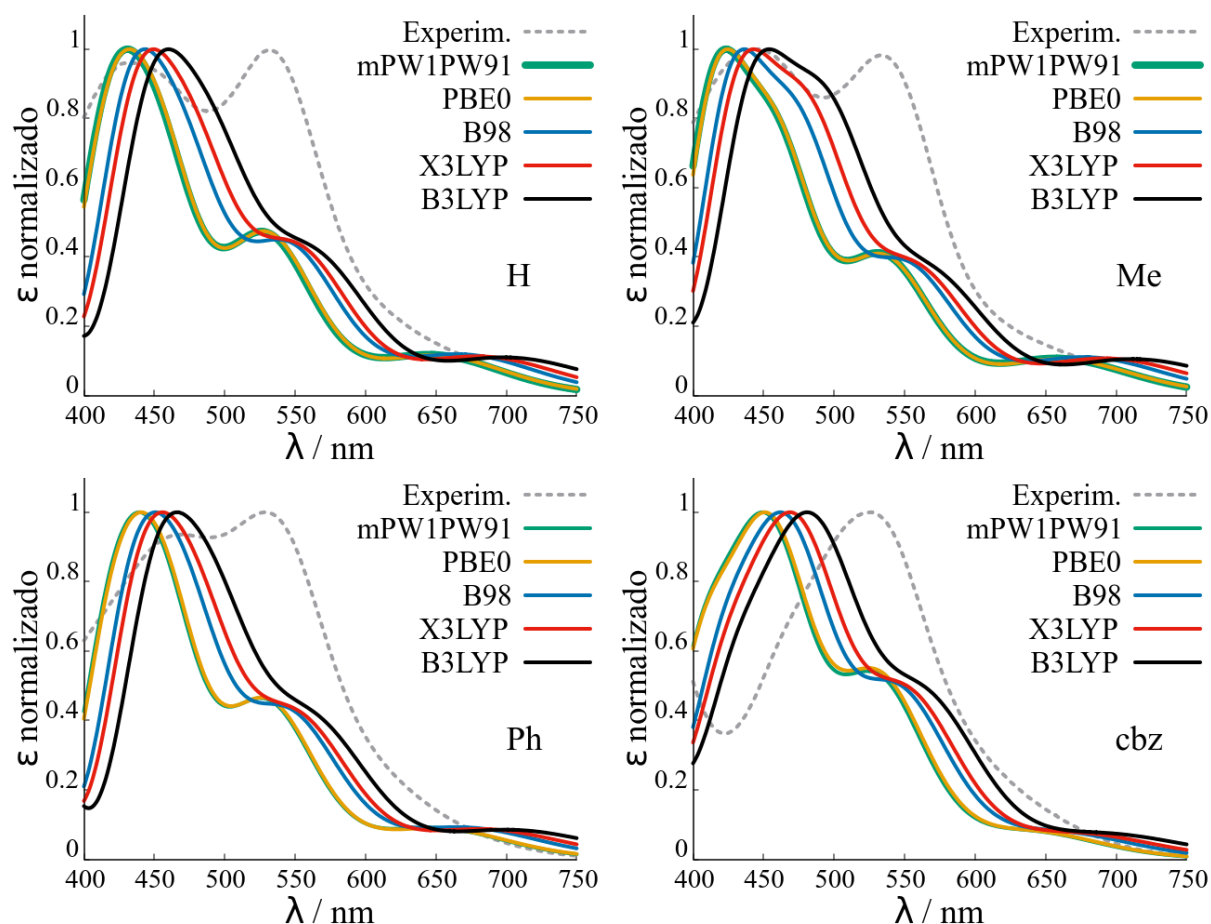
FONTE: Própria autoria.

Após a avaliação mais geral dos funcionais, cálculos TD foram feitos usando os 4 funcionais promissores (X3LYP, B98, mPW1PW91 e PBE0) para os outros complexos, para que passassem por uma análise mais fina (Figura 21). Novamente, não houve grande variação

quanto às intensidades relativas, com a maior delas sendo a do PBE0 e do mPW1PW91 (que apresentaram espectros idênticos entre eles) em relação aos outros funcionais. Quanto à posição das bandas, houve uma variação de aproximadamente 50 nm entre o PBE0 e o B3LYP (que só aparece aqui por ter sido o funcional usado no estudo dos modelos de solvatação).

Entre todos os funcionais, o que aparece mais centralizado entre as bandas dos espectros experimentais para todos os complexos é o B98, que por esse motivo, foi o escolhido para a próxima etapa.

Figura 21. Comparação entre os espectros simulados com os funcionais promissores para cada complexo e os respectivos espectros experimentais para a escolha do mais centralizado.



FONTE: Própria autoria.

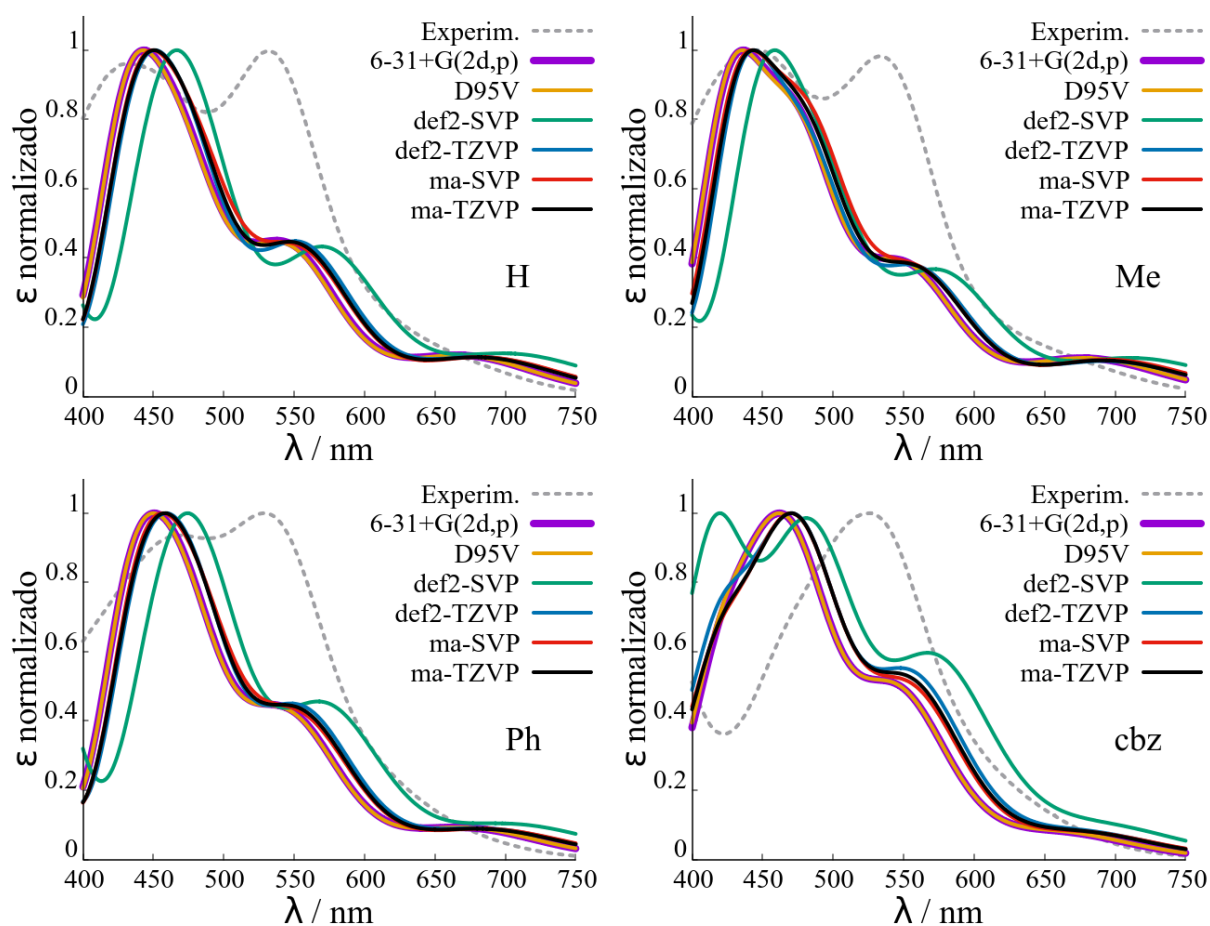
5.3 – Avaliação da influência dos conjuntos de base dos ligantes

Para essa análise, com o SMD, B98 e LANL2DZ para o Ru fixos, foi variado o conjunto de base dos ligantes. Os conjuntos de base testados foram 6-31+G(2d,p) (funções de Pople), os conjuntos de Dunning D95V+(d,p) para os átomos (H, C, N e O) e D95+(2d) para os átomos de S (esse conjunto será abreviado daqui para frente como D95V) (DUNNING & HAY, 1977), os conjuntos de Ahlrichs def2-SVP, def2-TZVP (def vem de default e 2 por ser uma atualização de conjuntos anteriores) (WEIGEND & AHLRICH, 2005), e finalmente as funções *minimally augmented* ma-SVP e ma-TZVP, que incluem funções difusas *s* e *p* às funções de base def2; cabe lembrar que as funções def2 já possuem algum caráter de função difusa (ZHENG et al., 2011). Não foi testado nenhum conjunto de base para os ligantes que não tivesse funções difusas, pois essas são essenciais para o cálculo de estados excitados e esse tipo de cálculo é a base para todo o trabalho. Os conjuntos de base escolhidos têm caráter triplo zeta (quando são adicionadas funções difusas a funções duplo zeta, essas passam a ter caráter triplo zeta), seguindo a afirmação de LEVINE, 2014, que informa que, quando se usa DFT, os conjuntos de base duplo-zeta já levam a bons resultados e que os conjuntos triplo-zeta chegam próximo ao limite HF, com os conjuntos quadruplo-zeta não melhorando significativamente os resultados desse último tipo.

A Figura 22 mostra os espectros simulados com as diferentes funções de base. Percebe-se facilmente que todos os conjuntos de base apresentam resultados muito similares. Aqueles calculados com os conjuntos de Pople e D95V apresentaram suas bandas nas mesmas posições. Os conjuntos def2-TZVP, ma-SVP e ma-TZVP, também levaram a bandas em posições muito próximas entre si, porém com os espectros desses três conjuntos estando 5 nm para maiores comprimentos de onda dos 2 primeiros citados. O que mais se destaca, é o conjunto def2-SVP, que sofre um *red-shift* de aproximadamente 20 nm em relação ao de Pople, também sofrendo uma alteração levemente maior na intensidade relativa das bandas, além de no caso do complexo Cbz, ter apresentado uma banda intensa em maiores energias na mesma posição onde nos outros só aparece um pequeno ombro. Ao passar do conjunto def2-SVP para o def2-TZVP, percebe-se que o segundo leva o espectro para uma forma e posição muito similar ao de outros conjuntos, indicando que o aumento desse conjunto de base é importante para se obter melhores resultados com cálculos TD.

Novamente avaliando o nível que mantém todas as bandas mais centralizadas aos espectros experimentais, conclui-se que esse é o 6-31+G(2d,p) ou o D95V. O trabalho foi continuado com o conjunto de Pople. A razão para isso é que o conjunto D95 só está implementado no programa Gaussian 09 para os átomos até do terceiro período, e caso esse conjunto se mantivesse como o melhor após o estudo do estado de protonação e fosse escolhido como definitivo, ele limitaria a escolha dos substituintes.

Figura 22. Comparação entre os espectros simulados com os diferentes conjuntos de base para cada complexo e os respectivos espectros experimentais para a escolha do mais centralizado.



FONTE: Própria autoria.

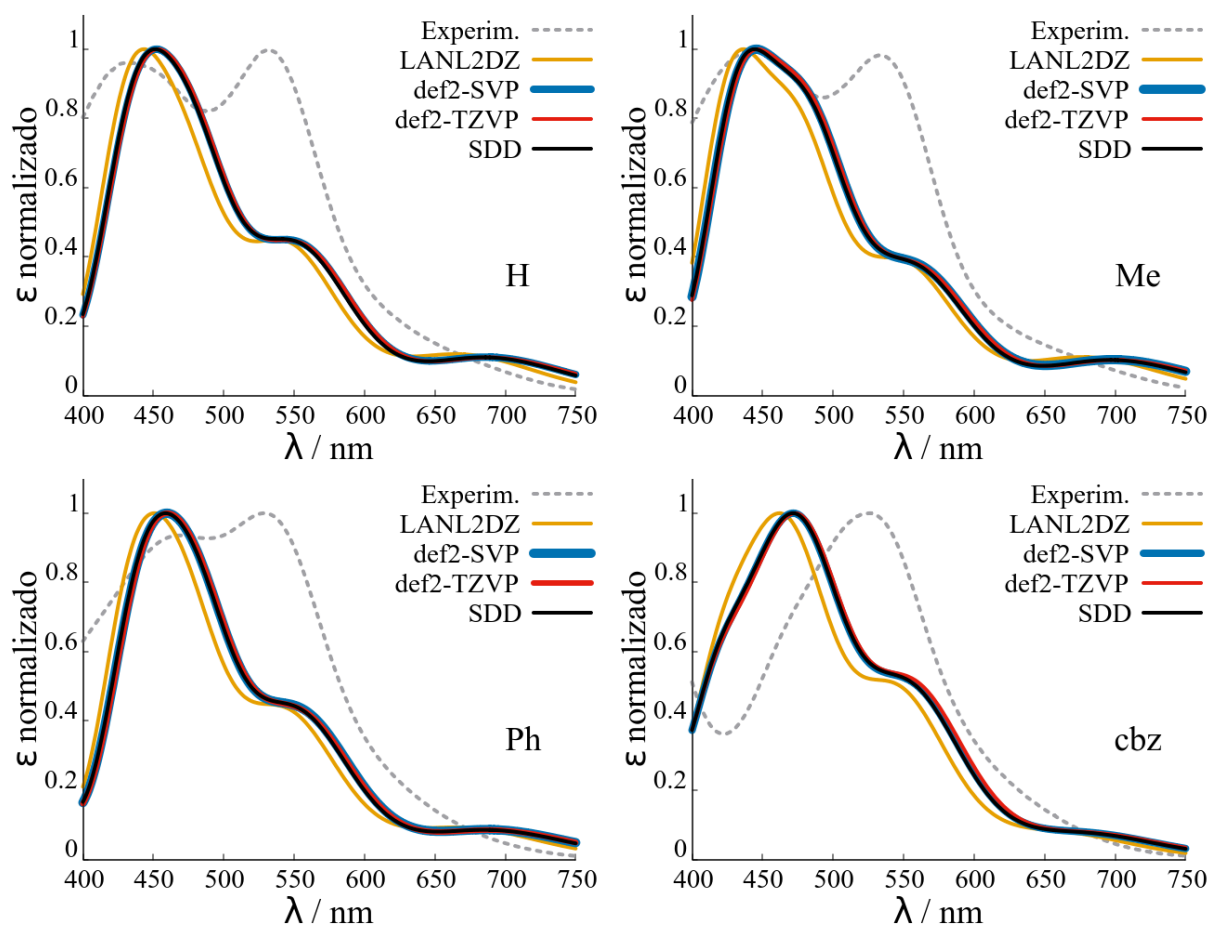
5.4 – Avaliação da influência dos ECPs para o átomo de rutênio

O ECP do Ru é de grande importância para o cálculo das excitações desses complexos, pois as mais importantes envolvem transferência de carga do Ru para os ligantes dcbpy e R₂-phen, portanto é importante que a densidade eletrônica do rutênio seja bem representada. No total foram testados 4 ECPs para o rutênio, LANL2DZ (que foi usado em todos os cálculos até aqui), def2-SVP, def2-TZVP (desenvolvidos por Ahlrichs no trabalho WEIGEND & AHLRICHS, 2005) apresentado para as funções de base dos ligantes com as mesmas denominações) e o ECP que recebeu o nome de Stuttgart-Dresden (SDD) (ANDRAE et al., 1990).

Na Figura 23, vemos que assim como para os conjuntos de base dos ligantes, houve pouca variação nos espectros gerados pelos ECPs testados. Os espectros gerados com ambos os ECPs def2 e SDD tiveram para todos os complexos a mesma forma e posição das bandas. Também para todos os casos o que apresentou maior diferença foi o ECP de Los Alamos, com suas bandas por volta de 10 nm para menores comprimentos de onda dos outros, porém a forma das bandas também foi muito similar, com uma leve diferença apenas no espectro do Cbz na região de maior energia. É interessante observar ainda que o aumento da base def2-SVP para a def2-TZVP não causou qualquer alteração no espectro, diferente do que ocorreu para o conjunto de base dos ligantes.

Por fim, para definir o nível para o próximo estudo quanto aos espectros, avaliando os espectros obtidos a partir da aplicação dos diferentes ECPs nos cálculos, percebe-se que o mais centralizado (com exceção do caso do Cbz) é o de Los Alamos.

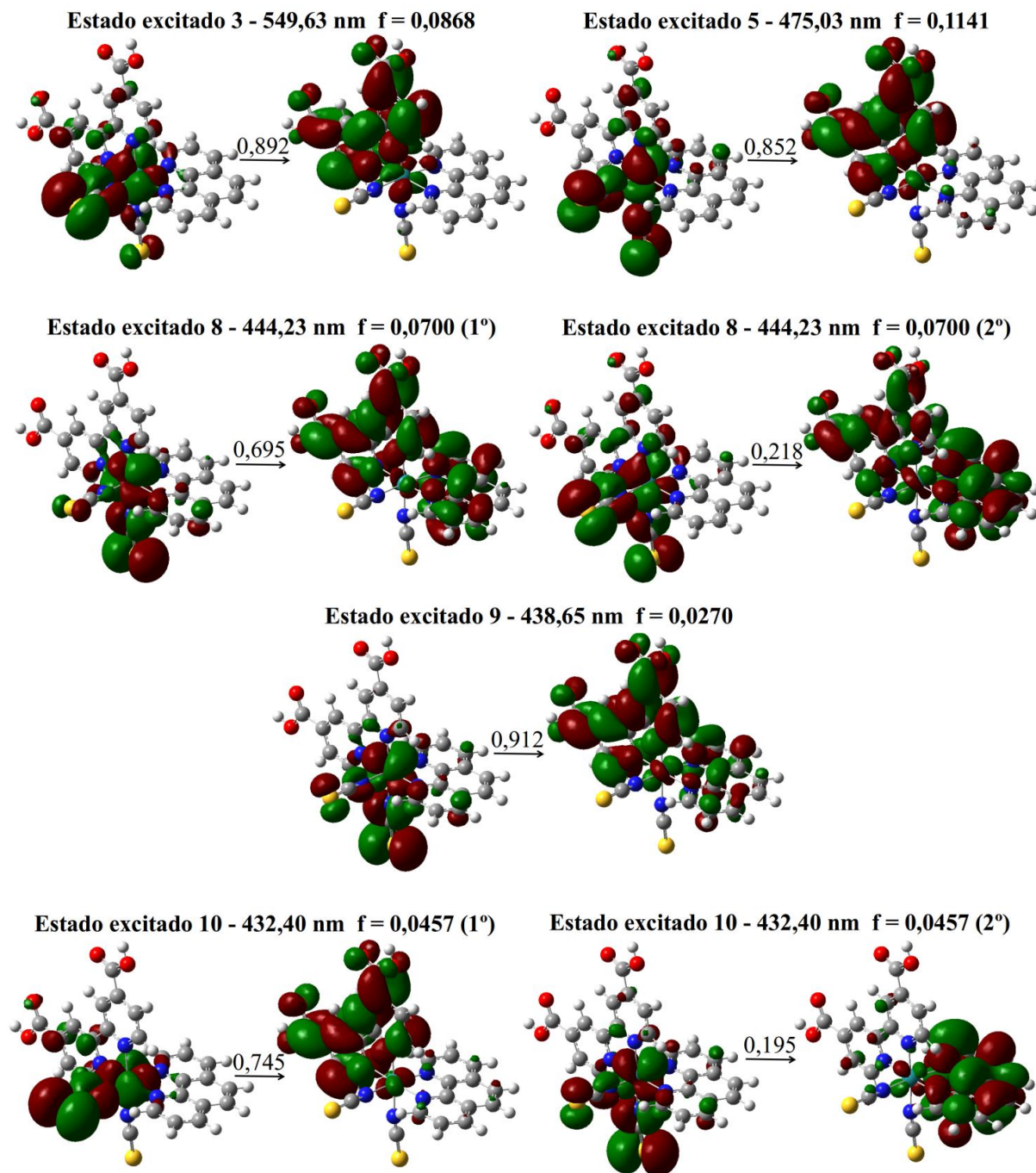
Figura 23. Comparação entre os espectros simulados com os diferentes ECPs para cada complexo e os respectivos espectros experimentais para a escolha do mais centralizado.



FONTE: Própria autoria.

Antes de passar para a próxima parte, é feita aqui uma breve observação sobre os orbitais naturais de transição do complexo H relacionados aos estados excitados com maiores valores de força do oscilador (f) (Figura 24). Os estados 3 e 5 são transferências de carga quase puramente dos ligantes tiocianato e dos orbitais d do Ru para o ligante dcby. Os outros três estados (8, 9 e 10) também têm seus orbitais de partida concentrados nos tiocianatos e orbitais d do Ru, mas a transferência de carga ocorre para a dcby e também para a phen. Em todos os casos, como pode ser visto pela contribuição de cada par de orbitais (indicada sobre a seta) a transferência é sempre majoritária para a dcby. Estes NTOs mostram que os cálculos estão de acordo com o que é descrito na literatura sobre as transições na região visível do espectro serem do tipo transferência de carga (FANTACCI, 2003).

Figura 24. Orbitais naturais de transição (NTOs) que contribuem majoritariamente para os respectivos estados excitados do complexo H, gerados no nível B98-SMD/6-31+G(2d,p) (ligantes)/LANL2DZ(Ru).

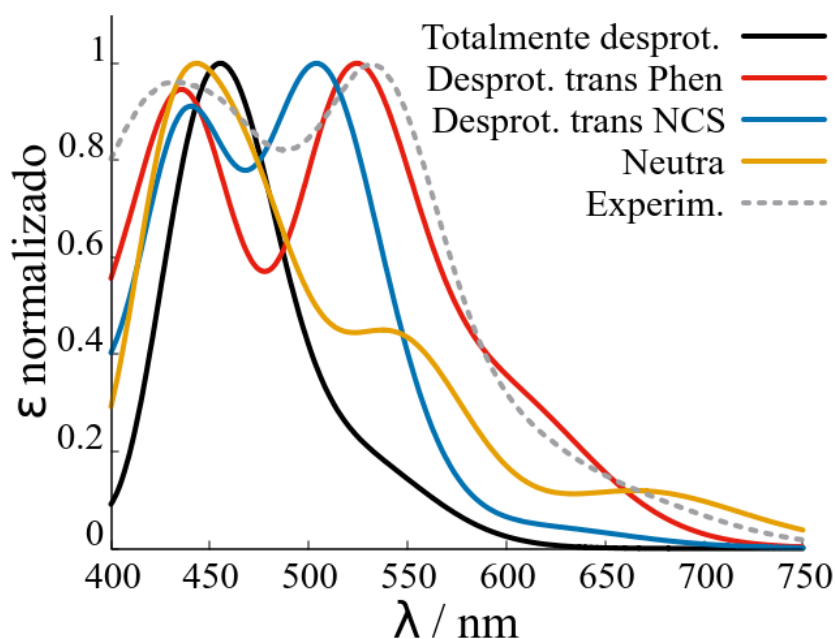


FONTE: Própria autoria.

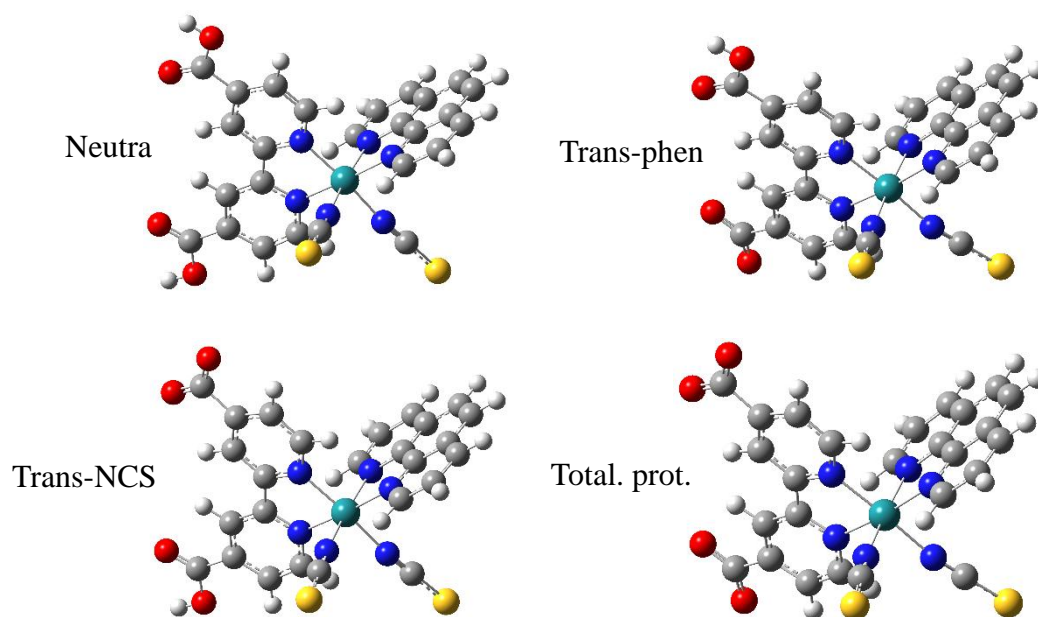
5.5 - Estudo do estado de protonação

Todos os cálculos até aqui, foram feitos sobre a estrutura possuindo prótons em ambas carboxilas da dcbpy (forma neutra). Porém, o estado de protonação da espécie quando foi obtido seu espectro UV-Vis experimental, não era conhecido. Portanto, foi feita a avaliação do estado de protonação unicamente do complexo H usando os cálculos TD (Figura 25). A estrutura da molécula em todos estados de protonação foi otimizada em fase gás com o mesmo nível utilizado para as estruturas do início do trabalho, B3LYP/6-31+G(2d,p)(ligantes)/LANL2DZ (Ru). As estruturas otimizadas são mostradas na Figura 26. Em seguida, cálculos TD foram feitos usando o nível de teoria B98/6-31+G(2d,p) com o pseudo potencial LANL2DZ para o átomos de Ru e o modelo de solvatação SMD (chamado daqui para frente de protocolo final), que foi definido pela avaliação do posicionamento dos espectros simulados frente ao experimental.

Figura 25. Espectros simulados ($\sigma = 2500 \text{ cm}^{-1}$) do complexo H em diferentes estados de protonação.



FONTE: Própria autoria.

Figura 26. Estruturas otimizadas dos diferentes estados de protonação da espécie H.

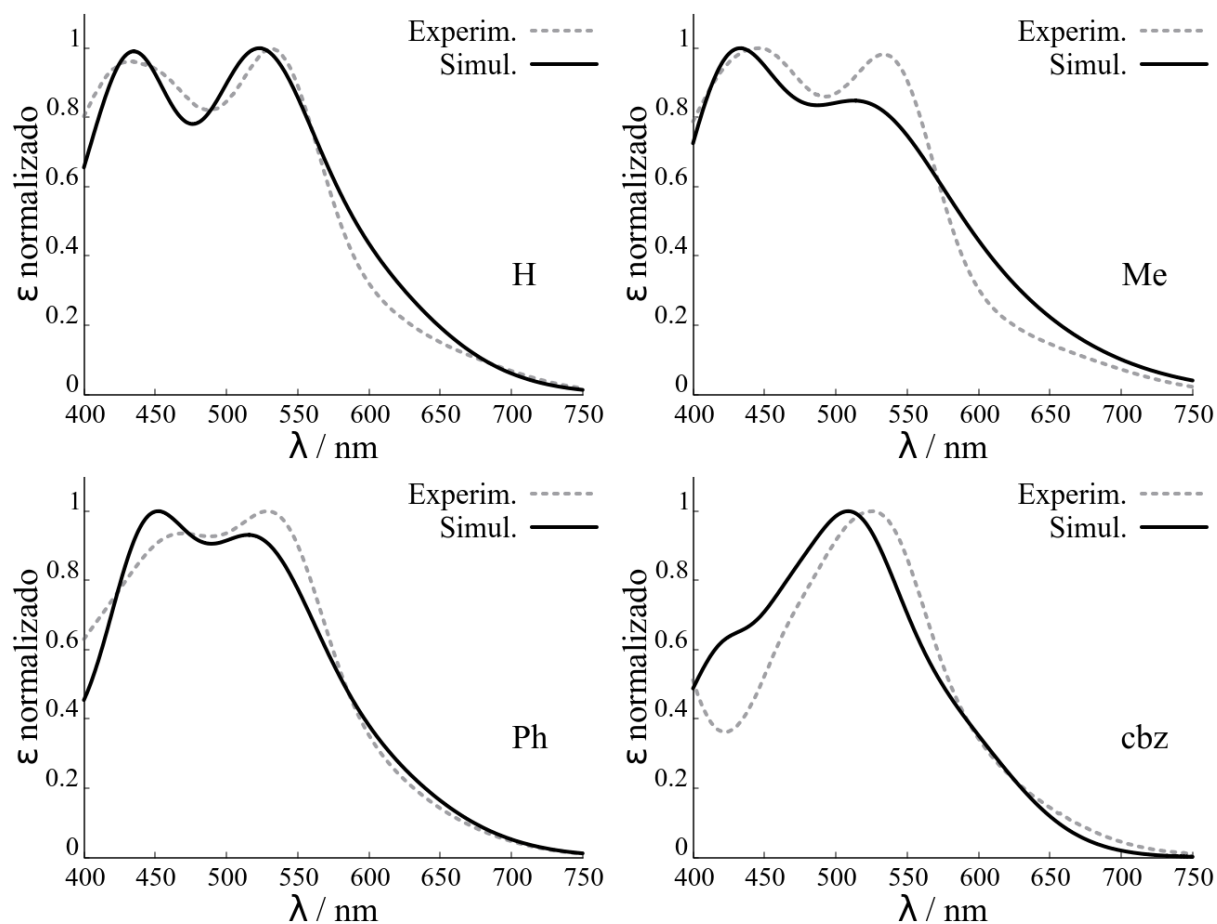
FONTE: Própria autoria.

De acordo com a Figura 25 percebe-se claramente que o estado de protonação dominante da espécie no espectro experimental é aquele com a carboxila na posição trans à phen, desprotonada, já que a distância entre as suas bandas, as suas formas e posições se aproximam muito mais das experimentais do que os outros estados. As formas desprotonadas do complexo H, tiveram suas excitações de menor energia deslocadas para menores comprimentos de onda. A posição da primeira excitação da espécie totalmente protonada, desprotonada trans-NCS, desprotonada trans-phen e sem ambos os prótons nas carboxilas da dcbpy é 652, 603, 606 e 528 nm, respectivamente. Esse deslocamento está relacionado a um aumento na energia do LUMO da dcbpy, o que faz com que as bandas relacionadas apareçam em maiores valores de energia (THOMPSON, 1997). Com a forma trans-phen identificada como o estado de protonação dominante na condição em que foi obtido o espectro experimental, só se tratará dela a partir daqui na parte relacionada aos espectros eletrônicos para todos os complexos, incluindo os novos substituintes estudados.

Ainda avaliando a Figura 25, percebe-se que as intensidades relativas foram muito bem representadas e por coincidência a posição das bandas da espécie neutra são mais próximas da forma desprotonada trans-phen, fazendo com que o ajuste da posição das bandas também tivesse grande exatidão. Porém o ajuste no eixo y ainda pode melhorar. Os espectros na Figura

25 foram gerados usando $\sigma = 2500 \text{ cm}^{-1}$. Quando usamos o AEEletron (*software* descrito no Apêndice 1) para encontrar a largura de banda a meia altura que leva ao melhor ajuste, obtemos para o complexo H o espectro da primeira imagem da Figura 27, referido como Simul. (simulado).

Figura 27. Espectros simulados com o protocolo final comparados aos respectivos experimentais.



FONTE: Própria autoria.

As tabelas a seguir, apresentam uma avaliação mais rigorosa dos espectros simulados para todos os complexos (mostrados na Figura 27) frente aos experimentais. A Tabela 3 mostra as posições dos máximos (indicados por M1 e M2) dos espectros de cada complexo e a Tabela 4 apresenta os erros dessas posições em relação aos respectivos espectros experimentais. Os erros foram calculados através das fórmulas:

$$\text{Erro absoluto} = |\text{posição do max. experim.} - \text{posição do max simul.}|$$

$$\text{Erro Abs. Médio (para cada máximo)} = \frac{(\sum_j M_i \text{ do complexo}_j)}{n^\circ \text{ de complexos}}$$

$$\text{Média geral} = [\text{Erro Abs. Médio (M1)} + \text{Erro Abs. Médio (M2)}]/2$$

Onde M_i é a posição do i -ésimo máximo.

Tabela 3. Posições dos máximos dos espectros simulado e experimental para os 4 complexos.

Máximos		Posições dos máximos / nm			
		H	Me	Ph	Cbz
Protocolo Final	M1	435	433	452	-
	M2	523	513	515	509
Experimento	M1	433	446	470	-
	M2	532	533	529	527

FONTE: Própria autoria.

Tabela 4. Erros nas posições dos máximos dos espectros simulados.

Máximos	Erro absoluto na posição dos máximos / nm				Erro Abs. Médio / nm	Média geral / nm
	H	Me	Ph	Cbz		
M1	2	13	18	-	11,00	13,13
M2	9	20	14	18	15,25	

FONTE: Própria autoria.

Como pode ser visto na Tabela 4, considerando a soma dos erros dos dois máximos, o protocolo final apresentou maior exatidão na posição das bandas para o complexo H, exatidão similar para os complexos Me e Ph e devido as excitações intraligante cbz₂-phen (NTOs são brevemente discutidos mais à frente), a exatidão foi a pior para o Cbz. De uma forma geral, o método teve um erro médio de 11 nm para o primeiro máximo e de 15 nm no segundo, porém

não foi considerado o máximo 1 do Cbz que deveria aparecer em ~ 370 nm das já referidas excitações da cbz_2 -phen. O erro médio por máximo foi então de 13 nm, o que é muito bom em vista dos erros geralmente obtidos com o uso da TDDFT, na ordem de 0,1-0,5 eV (LEVINE, 2014), aproximadamente equivalente a 20-125 nm na região do visível.

A Tabela 5 mostra as intensidades relativas de cada máximo enquanto a Tabela 6 mostram os erros. Como pode ser visto a exatidão do protocolo final para as intensidades relativas seguiu o que foi visto para a posição dos máximos (novamente considerando a soma dos erros para ambos os máximos de cada complexo). O erro médio por máximo nas intensidades relativas foi de apenas 5%. Por último temos o erro médio por ponto no eixo y (Tabela 7), que influencia no quanto o espectro simulado vai se aproximar do experimental em outras posições, além dos máximos. Os ajustes foram melhores para os complexos H e Ph, seguido pelo Me e por último o Cbz. Em geral, o ajuste foi muito bom para todos levando a um erro médio de somente 6%. A posição dos máximos (experimentais e simulados), as intensidades relativas e os erros no eixo y são automaticamente determinados pelo AEEletron, o que torna o programa muito útil.

Tabela 5. Posições e intensidades relativas dos máximos dos espectros simulado e experimental para os 4 complexos.

		Intensidades relativas / %		
		H	Me	Ph
Protocolo Final	M1	99,1	100	100
	M2	100	84,86	93,15
Experim.	M1	96,34	100	93,57
	M2	100	98,24	100

FONTE: Própria autoria.

Tabela 6. Erros nas intensidades relativas dos espectros simulados.

Máximos	Erro absoluto nas intensidades relativas / %			Erro Abs. Médio / %	Média geral / %
	H	Me	Ph		
M1	2,76	0	6,43	3,06	4,90
M2	0	13,38	6,85	6,74	

FONTE: Própria autoria.

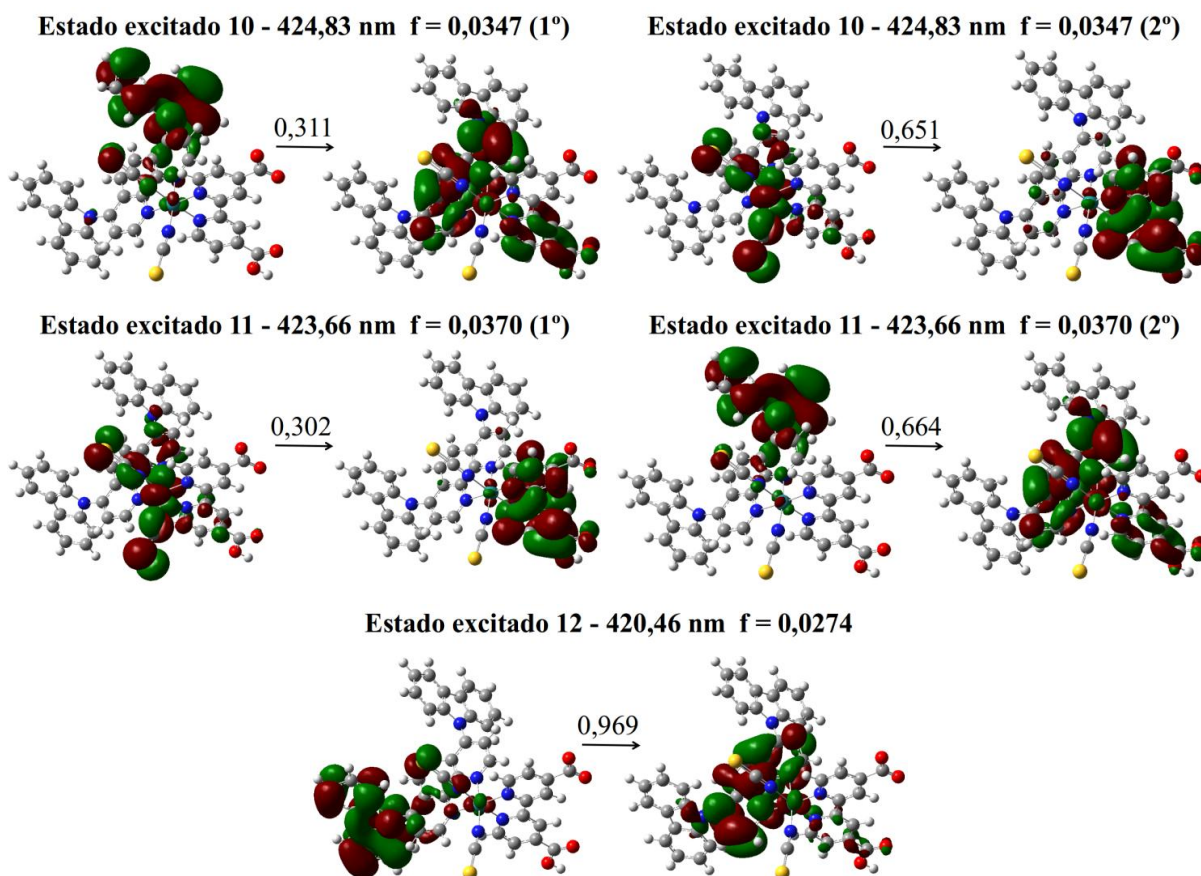
Tabela 7. Erros no ajuste do eixo y (absortividade normalizada) dos espectros simulados.

Erro absoluto médio por ponto no eixo y / %				
H	Me	Ph	Cbz	Média
4,29	6,63	4,23	7,58	5,68

FONTE: Própria autoria.

Para a espécie desprotonada trans-phen aparecem três estados excitados relacionados a transição intraligante na cbz₂-phen (Figura 28) ao invés de duas, como mostrado no início deste texto para a espécie totalmente protonada (estados 16 e 18 da Figura 14). Nos estados 16 e 18 da espécie totalmente protonada, a densidade de carga parte de um dos substituintes cabazolil e do NCS trans a dcbpy para a phen. Já na espécie desprotonada trans-phen isso também ocorre, porém com uma parte da densidade indo para a parte próxima a carboxila protonada da dcbpy. Além disso, para os estados 10 e 11 nessa última espécie, há um par de orbitais extra que dividem a contribuição para esses estados excitados, com a transferência de carga ocorrendo de ambos ligantes NCSs e do rutênio para a dcbpy. Olhando para esses estados 10 e 11 mostrados na Figura 28 percebe-se facilmente que eles são muito similares, porém invertidos quanto a contribuição de cada par de orbitais para o estado. Além disso os estados 10 e 11 estão relacionados ao estado 16 em relação ao substituinte n-carbazolil do qual parte a densidade de carga. O estado 12 por sua vez, relacionado à partida da densidade de carga do substituinte n-carbazolil na posição trans a carboxila desprotonada, se manteve muito similar ao estado 18 da forma totalmente protonada do complexo.

Figura 28. Orbitais naturais de transição da espécie Cbz, apresentando as excitações intraligante na cbz_2 -phen.



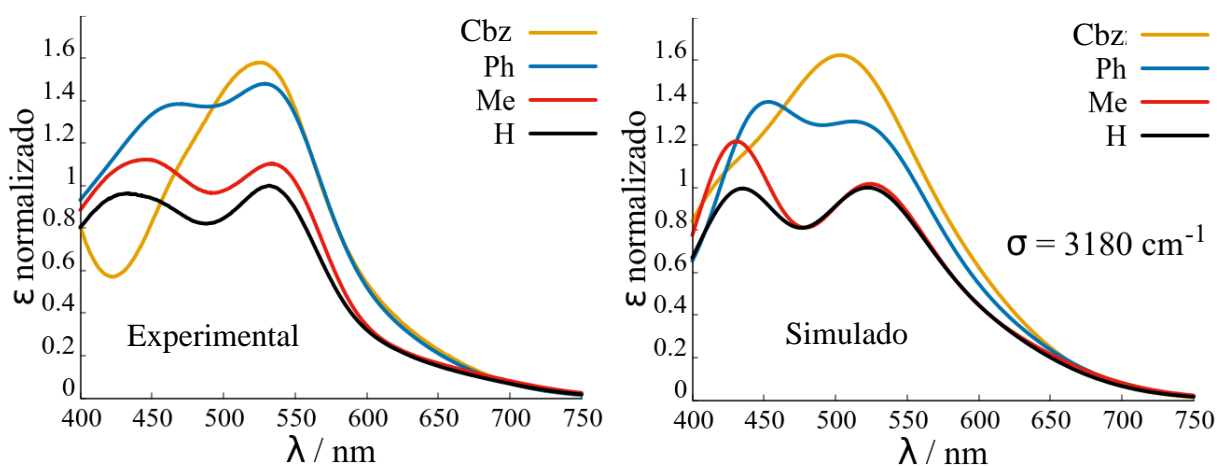
FONTE: Própria autoria.

5.6 - Análise da qualidade do protocolo final

A Figura 29 mostra a relação de absorvidade dos espectros experimentais e simulados com $\sigma = 3180 \text{ cm}^{-1}$. Esse valor de σ foi obtido através da média dos melhores valores de σ encontrados para cada complexo usando o AEEletron. Em ambos os casos, os espectros foram reescalados em relação ao maior valor de absorvidade do complexo H (tal valor foi definido como 1 na escala), trabalhando com os complexos simulados e experimentais separadamente. A primeira coisa a destacar sobre a absorvidade dos espectros simulados é que a relação de absorvidade molar ficou na mesma escala do experimental (de 0 a 1,6). (A absorvidade foi calculada utilizando a equação apresentada no Apêndice 1.) A forma como as absorvidades dos complexos se interrelacionam são similares ao que foi obtido com o experimento. As

maiores falhas ocorrem entre 480-560 nm para os complexos H e Me, onde a absorptividade do Me se apresentou igual à do H enquanto deveria ser superior, e na região de mais alta energia (400-450 nm), onde a relação de absorptividade não seguiu o padrão $Cbz < H < Me < Ph$, visto entre os espectros experimentais. Isso é compreensível, pois como já dito anteriormente, o método TDDFT possui problemas para lidar com excitações muito distantes do *gap* HOMO-LUMO.

Figura 29. Relação de absorptividade entre os complexos (experimental e simulado). Os espectros foram normalizados em relação ao maior valor de absorptividade do complexo H.

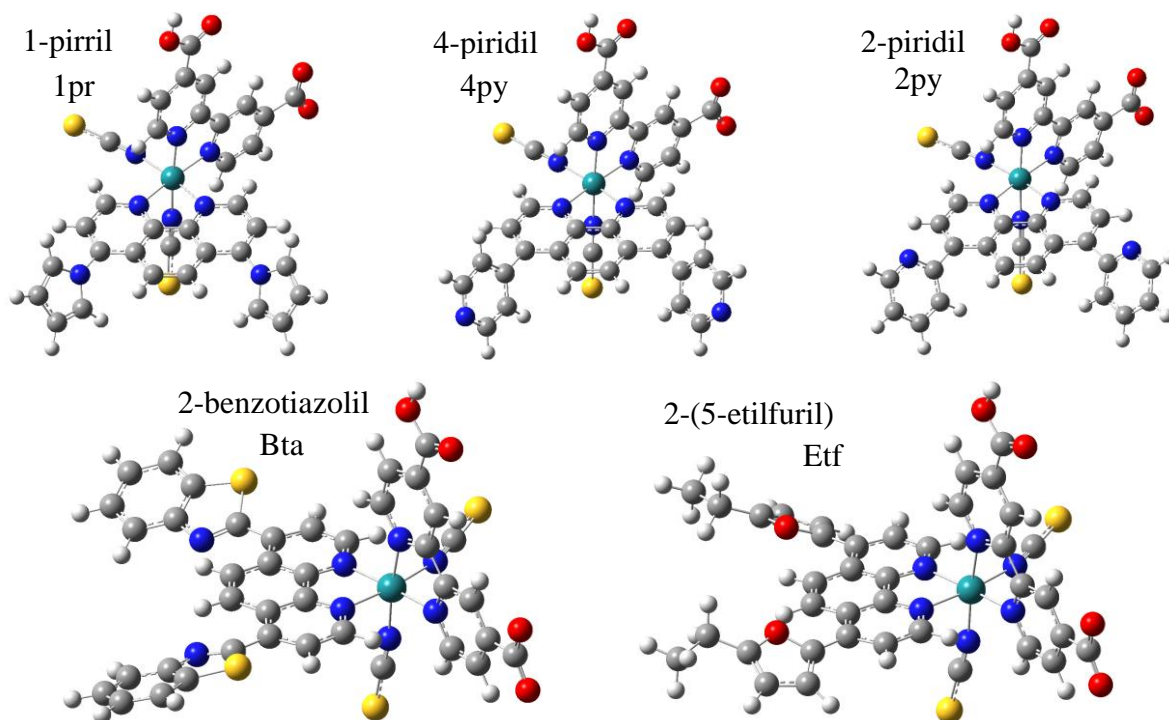


FONTE: Própria autoria.

5.7 - Cálculo e análise dos espectros eletrônicos dos novos complexos

As estruturas otimizadas dos complexos com cada um dos novos substituintes são mostradas na Figura 30. Com estas estruturas foram realizados os cálculos TDDFT utilizando o protocolo final e seus espectros foram simulados aplicando o valor de $\sigma = 3180 \text{ cm}^{-1}$.

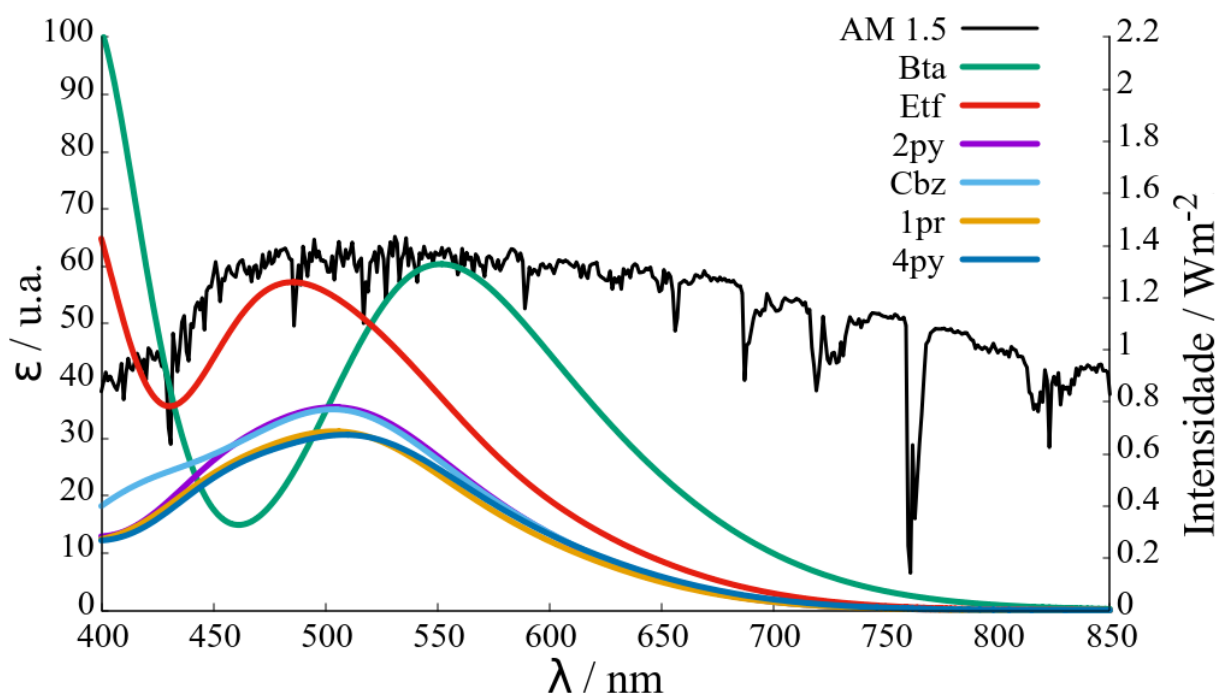
Figura 30. Estruturas otimizadas dos complexos com os novos substituintes.



FONTE: Própria autoria.

Os espectro eletrônico calculados são mostrados na Figura 31 junto com o espectro calculado para o Cbz que era a espécie que levava a DSSCs mais eficientes entre as quatro espécies base (H, Me, Ph e Cbz). Como já visto anteriormente, as excitações por volta de 420 nm calculadas para o Cbz, aparecem no espectro experimental por volta de 360 nm. Sendo assim é possível que o mesmo ocorra para os novos substituintes, com as excitações nessa região pertencendo à região do ultravioleta próximo. Porém, como a emissão do espectro solar AM1.5 (que também é apresentado na Figura 31) não se torna igual a zero imediatamente abaixo de 400 nm, estas excitações calculadas por volta de 420 nm também podem vir a contribuir para a eficiência de um dispositivo construído com tais moléculas.

Figura 31. Comparação entre os espectros simulados para os complexos com os novos substituintes contra o simulado para o Cbz e o espectro de emissão solar AM1.5.



FONTE: Própria autoria.

Imediatamente ao observar os espectros apresentados na Figura 31, percebe-se que as espécies Bta e Etf possuem absorptividade máxima muito maior que a do Cbz. Além disso elas possuem grande absorção justamente na região na qual a emissão solar é mais intensa, com a absorção do Bta se estendendo levemente para o infravermelho próximo, o que também pode favorecer o aumento da eficiência da célula. Outra espécie que não se destaca tanto porém não deve ser ignorada é o 2py, que mostrou absorptividade aproximadamente igual à do Cbz por quase todo o intervalo estudado. Os substituintes 1pr e 4py por sua vez se igualaram ao Cbz em absorptividade por quase todo o espectro, mas foram inferiores à este na região em que sua absorptividade é máxima.

5.8 - Análise dos estados excitados eletrônicos dos novos complexos

Uma análise mais detalhada foi feita dos complexos Bta, Etf e 2py (e também do Cbz para comparação) que se mostraram tão ou mais promissores que o Cbz na análise anterior. Analisando os NTOs (imagens apresentadas no Apêndice 2) relacionados a cada um dos estados excitados com maiores valores de f individualmente, foi determinado um valor que pode ser visto como um fator teórico que dá um indicativo da eficiência da injeção de carga pelo complexo no semicondutor através de estados singletos, analisando os estados excitados do tipo TC para a dcbpy. Tal fator será chamado daqui pra frente de FTC (fator de transferência de carga para a dcbpy). Esse fator foi calculado utilizando a equação abaixo:

$$FTC = \sum_i^n Coef. CI_i \times f_i$$

Sendo i um índice que indica um EE do tipo TC para a dcbpy, n o número de EEs deste tipo do complexo no intervalo de λ estudado, coeficiente CI o valor que indica a contribuição de um par de NTOs para um certo estado excitado e f a força do oscilador que indica a probabilidade da transição ocorrer. Os resultados desta análise são mostrados na Tabela 8.

Como pode ser visto na Tabela 8, todos os 3 novos complexos avaliados apresentam FTC superiores ao Cbz. Tomando o FTC do Cbz como 1, os FTCs dos complexos Bta, Etf e 2py são respectivamente 2,49, 1,65 e 1,20. Ou seja, a transferência de carga por estados singletos para a dcbpy a partir da qual elétrons podem ser mais facilmente injetados no semicondutor em comparação com a phen, ocorrem 2 vezes e meia a mais no Bta do que no Cbz, seguido por 1,65 vezes no Etf e 1,2 vezes no 2py. Isso é um indício de que se aplicados a DSSCs, a eficiência de dispositivos com estes outros complexos (principalmente com o Bta) como corantes seria superior à do já construído com o Cbz.

Ainda sobre a Tabela 8, outras coisas podem ser observadas. Com a variação do substituinte, não só o número, mas também os tipos de excitações de transferência de carga para dcbpy com f significativo são alteradas. O Bta possui o maior número de excitações deste tipo, seguido pelo Etf, com o 2py empatado com o Cbz. O Bta e o Cbz possuem excitações de TC para a dcbpy e para a phen simultaneamente, mas a densidade eletrônica parte de regiões diferentes dos complexos e em ambas estas excitações são aquelas com maior valor de f . O Etf é o único em que o substituinte participa diretamente doando carga para a dcbpy em um dos

estados excitados no intervalo de comprimento de onda estudado com contribuição significativa. Talvez isso ocorra pelo Etf ser o único com caráter doador de elétrons destes substituintes.

Tabela 8. Análise dos estados excitados do tipo transferência de carga para a dcbpy e determinação do FTC.

Subs.	EE	λ / nm	f	Direção da TC*	Coef. CI	Coef. CI x f
Bta	3	588	0,0530	Ru/NCS ₂ → dcbpy	0,723	0,038
	7	541	0,1880	Ru/NCS(trans-dcbpy) → phen/dcbpy	0,934	0,176
	8	537	0,0634	Ru/NCS ₂ → dcbpy	0,941	0,060
	9	495	0,0774	Ru/NCS ₂ → dcbpy	0,818	0,063
	10	424	0,0378	Ru/NCS ₂ → dcbpy	0,777	0,029
					FTC:	0,366
Etf	1	614	0,0588	Ru/NCS ₂ → dcbpy	0,930	0,055
	4	529	0,1489	Ru/NCS(trans-phen) → dcbpy	0,771	0,115
	10	435	0,0495	Ru/NCS ₂ → dcbpy	0,936	0,046
	12	403	0,0328	NCS(trans-dcbpy)/phen/etf → dcbpy	0,815	0,027
					FTC:	0,243
2py	1	599	0,0481	Ru/NCS ₂ → dcbpy	0,769	0,037
	4	517	0,1206	Ru/NCS ₂ → dcbpy	0,804	0,097
	10	426	0,0454	Ru/NCS ₂ → dcbpy	0,933	0,042
					FTC:	0,176
Cbz	1	597	0,0504	Ru/NCS ₂ → dcbpy	0,993	0,050
	4	518	0,0914	Ru/NCS ₂ → phen/dcbpy	0,811	0,074
	10	425	0,0347	Ru/NCS ₂ → dcbpy	0,651	0,023
					FTC:	0,147

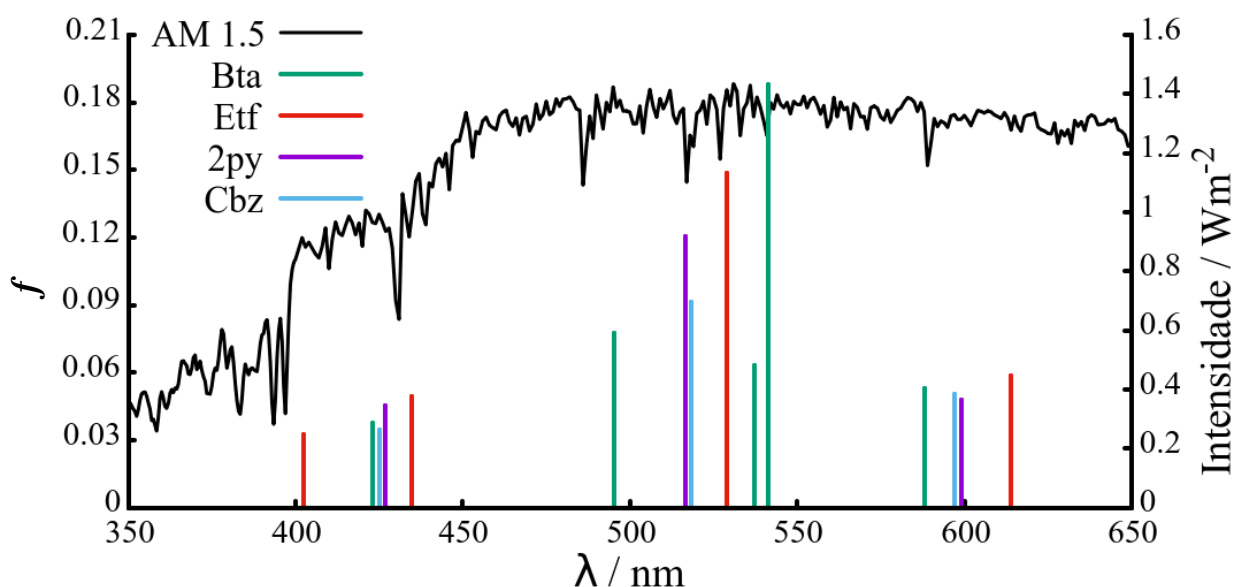
*A/B₂ → C/D indica que a densidade eletrônica parte das regiões A e de 2 partes B da molécula e vai para as regiões C e D. NCS(trans-L) indica o NCS na posição trans em relação ao ligante L.

FONTE: Própria autoria.

Além da pura probabilidade de transição ocorrer (f) e do quanto a TC para a dcbpy compõe o estado excitado (coeficiente CI), também influencia na eficiência da célula o comprimento de onda onde ocorre absorção em relação ao espectro solar. Esta análise pode ser mais facilmente executada visualmente com auxílio da Figura 32. Todos os complexos têm suas

excitações com maior f na região onde a emissão solar é maior e todos também têm uma excitação na região de mais alta energia avaliada (400-450 nm), com exceção do Etf que possui duas. Nessa região a intensidade solar começa a decair e por isso talvez o Etf perca um pouco de aproveitamento, além do problema já abordado da possibilidade das excitações nessa região aparecerem na verdade em energias ainda mais altas. Porém, como descrito no estudo feito por KANDADA e colaboradores em 2013 para um complexo de rutênio similar, estados singletos de alta energia ainda na região do visível, apresentam injeção de elétron extremamente rápida que supera qualquer processo concorrente. Portanto uma avaliação mais profunda seria necessária para determinar se a posição destas excitações do Etf seriam favoráveis ou não para a eficiência de uma DSSC construída com ele.

Figura 32. Análise dos EEs do tipo TC para a dcby dos diferentes complexos em relação ao espectro solar AM1.5.



FONTE: Própria autoria.

Analisando agora os resultados obtidos à luz das constantes de Hammett, percebe-se que não houve uma relação clara entre elas e a absorvidade máxima ou número de EEs singletos de TC para a dcby. Isso fica claro com os complexos com o substituinte 2-benzotiazolil que é retirador e com o 2-(5-etilfuril) que é doador, apresentaram não só maior absorvidade máxima (Figura 31), mas também maior FTC (Tabela 8) entre todos complexos estudados. A análise feita através da aromaticidade também não permite tirar muitas conclusões.

O n-carbazolil possui a maior cadeia conjugada de todos substituintes avaliados, mas perde em absorvidade máxima para os complexos com o 2-(5-etilfuril) e o 2-benzotiazolil. Porém, o fato de que todos os novos substituintes serem aromáticos e seus complexos apresentarem absorvidade maior ou pelo menos próxima a do complexo Cbz, mostra que a aromaticidade é um fator de importância na escolha do substituinte.

5.9 - Cálculo dos potenciais redox

Uma propriedade importante dos complexos quando aplicados às DSSCs, é o potencial redox, pois define se uma vez oxidado o complexo poderá ser reduzido por um certo par redox ou não, o que permitirá ou não que o ciclo do sensibilizador se feche e logo, regula o funcionamento da célula.

Para a análise dos parâmetros do nível de teoria no cálculo dos estados excitados, as estruturas dos complexos totalmente protonados e neutros já haviam sido otimizadas. Portanto estas estruturas foram aproveitadas e o mesmo nível foi utilizado para os cálculos das estruturas no estados de oxidação +1. Todos os cálculos desta parte foram feitos portanto, com o nível B3LYP/6-31+G(2d,p)(ligantes)/LANL2DZ(Ru) para otimizar as estruturas e determinar as propriedades termodinâmicas com os cálculos de frequência. Cálculos *single point* foram realizados utilizando o modelo de solvatação SMD, que é indicado pelo manual do Gaussian09 para o cálculo de energias de solvatação. Uma vez que os potenciais experimentais foram obtidos por voltametria cíclica em acetonitrila, este também foi o solvente utilizado nos cálculos.

Os valores obtidos para os potenciais de oxidação dos complexos ($E_{\text{calc}}^{\circ, \text{ox}}(\text{C}/\text{C}^+)$ vs NHE) são mostrados na Tabela 9. Estes valores estão em ótimo acordo com o experimento, com erros ($E_{\text{calc}}^{\circ, \text{ox}} - E_{\text{exp}}^{\circ, \text{ox}}$) de -11, -18 e -36 mV para o Me, Ph e Cbz respectivamente, indicando que os cálculos subestimaram sistematicamente os potenciais de oxidação. O erro crescer (valor absoluto) com o aumento do tamanho do substituinte era esperado, uma vez que o método isodésmico corrige o valor do potencial com o uso do cancelamento de erros para as duas espécies envolvidas na reação, logo quanto maior for a diferença entre a estrutura da molécula estudada e a da molécula de referência, maior será o erro obtido.

Na tabela 9 podem ser avaliados também os valores referentes às energias de solvatação (ΔG_s). Estas energias crescem em geral com o aumento do tamanho do complexo, com uma variação muito pequena do H para o Me devido ao pequeno aumento no tamanho do substituinte e com uma maior variação para o Ph e Cbz. Os valores absolutos das energias de solvatação para as espécies carregadas, como era de se esperar, são maiores em aproximadamente 1 eV (valores de $\Delta \Delta G_s$) do que para as neutras devido a maior estabilização da carga do complexo pelos dipolos do solvente.

Tabela 9. Valores para os cálculos dos potenciais redox pelo método isodésmico.

	H (Ref)	Me	Ph	Cbz
$\Delta G^\circ(A_{\text{gas}}/A^+_{\text{gas}}) / \text{eV}$	5,95	5,84	5,81	5,92
$\Delta G^\circ_{\text{gas}} / \text{eV}$	-	-0,109	-0,137	-0,030
$\Delta G_s(A) / \text{eV}$	-2,14	-2,17	-2,35	-2,66
$\Delta G_s(A^+) / \text{eV}$	-3,19	-3,16	-3,28	-3,69
$\Delta \Delta G_s(A/A^+) / \text{eV}$	-1,04	-0,99	-0,93	-1,03
$\Delta \Delta G_s(C/C^+) - \Delta \Delta G_s(R/R^+) / \text{eV}$	-	0,058	0,119	0,014
$\Delta G_{\text{TC}} / \text{eV}$	-	-0,051	-0,018	-0,016
$E_{\text{calc}}^{\circ, \text{ox}}(C/C^+) \text{ vs NHE} / \text{V}$	-	0,999	1,032	1,034
$E_{\text{exp}}^{\circ, \text{ox}}(C/C^+) \text{ vs NHE} / \text{V}$	1,05	1,01	1,05	1,07
Erro (Calc. - Exp.) / mV	-	-11	-18	-36

FONTE: Própria autoria.

É possível identificar a grande correção causada pelo método isodésmico observando que os valores de $\Delta G^\circ(A_{\text{gas}}/A^+_{\text{gas}})$ na Tabela 9 para os diferentes complexos são muito parecidos, mas quando estes valores são relacionados ao complexo de referência (H) para calcular $\Delta G^\circ_{\text{gas}}$, os valores resultantes desta grandeza são proporcionalmente muito diferentes entre si. A diferença nestas proporções fica mais evidente ao calcularmos quantas vezes maior é o valor de $\Delta G^\circ_{\text{gas}}$ do Me e do Ph comparado ao do Cbz (3,6 e 4,6 vezes respectivamente). Além disso, os valores da tabela mostram que a abordagem isodésmica também corrige os valores de energia relacionados à solvatação, já que os valores de $\Delta \Delta G_s(A/A^+)$ (ainda não relacionados aos valores do complexo de referência) são similares proporcionalmente uns aos

outros, mas os valores de $\Delta\Delta G_s(C/C^+) - \Delta\Delta G_s(R/R^+)$ diferem muito. Para essa grandeza os valores para o Me e o Ph são 4,1 e 8,5 vezes maior que para o Cbz.

Seguindo a ideia do que foi feito para os espectro eletrônicos, uma vez que esta metodologia levou a resultados muito bons para os potenciais redox dos complexos base, ela também foi aplicada na predição dos potenciais dos novos complexos que se mostraram mais promissores na análise dos estados excitados. Os resultados são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10. Valores calculados para os potenciais redox dos novos complexos promissores.

	Etf	2py	Bta
$\Delta G^\circ(A_{\text{gas}}/A^+_{\text{gas}}) / \text{eV}$	5,63	5,78	5,83
$\Delta G^\circ_{\text{gas}} / \text{eV}$	-0,318	-0,168	-0,115
$\Delta G_s(A) / \text{eV}$	-2,36	-2,43	-2,44
$\Delta G_s(A^+) / \text{eV}$	-3,18	-3,32	-3,31
$\Delta\Delta G_s(A/A^+) / \text{eV}$	-0,82	-0,89	-0,87
$\Delta\Delta G_s(C/C^+) - \Delta\Delta G_s(R/R^+) / \text{eV}$	0,228	0,150	0,176
$\Delta G_{\text{TC}} / \text{eV}$	-0,090	-0,018	0,061
$E_{\text{calc}}^{\circ, \text{ox}}(C/C^+) \text{ vs NHE} / \text{V}$	0,960	1,032	1,111

FONTE: Própria autoria.

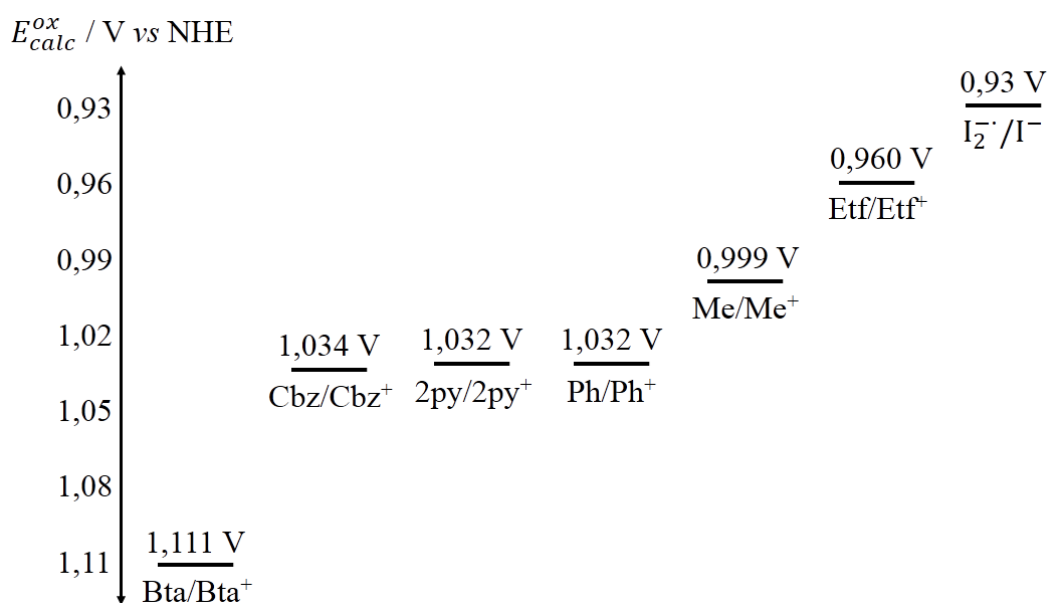
As energias de solvatação ΔG_s para estas espécies ficaram próximas às obtidas para o Ph, o que não é estranho devido à similaridade em tamanho dos complexos. Novamente as energias de solvatação em módulo das espécies carregadas foram maiores do que das espécies neutras, mas desta as diferenças entre as energias de solvatação das espécies carregadas e neutras foram próximas de 0,90 eV, novamente como obtido para o Ph, o que indica que a estrutura do substituinte tem influência significativa nestas energias.

Os potenciais de oxidação são apresentados na Tabela 10 contra NHE. Nessa escala quanto mais positivo o potencial de oxidação, mais negativo está em relação ao nível de vácuo e portanto maior é o potencial necessário para remover o elétron. Por isso uma espécie com potencial de oxidação mais positivo tem mais tendência de receber um elétron do que uma com o potencial menos positivo. Segundo o trabalho de MÜLLER de 2017, substituintes doadores

de elétrons tornam o potencial de oxidação menos positivo enquanto substituintes retiradores de elétrons o tornam mais positivo. Isso se deve a densidade eletrônica no centro metálico ser aumentada ou reduzida pela presença do substituinte o que torna o complexo mais fácil ou mais difícil de oxidar. Com isso o esperado seria obter um potencial de oxidação menos positivo para o Etf, uma vez que esse possui caráter doador, do que para o Bta e o 2py que são retiradores de elétrons. E de fato isso é o que se observa na Tabela 10.

Como explicado na introdução, após ser oxidado o complexo é regenerado pelo par redox presente na célula. Um par redox mais comumente usado nessa aplicação é o I^-/I_3^- por ser o mais eficiente entre os testados com essa função (ASADUZZAMAN, 2011). Apesar de este ser o par redox presente, a sua forma ativa na redução do complexo é a I_2^-/I^- (FISHER, 2000). Isso é importante pois para que o corante seja reduzido seu potencial de oxidação precisa ser compatível com o do par redox e os potenciais das formas I^-/I_3^- e I_2^-/I^- são bem diferentes (0,35 e 0,93V respectivamente) (MÜLLER, 2016). Observando a Figura 33 verifica-se que o potencial de oxidação de todos os complexos são mais positivos do que o da forma ativa do par redox na regeneração dos corantes. Além disso, os cálculos subestimam os potenciais sistematicamente, então eles provavelmente ainda são poucas dezenas de milivolts mais positivos do que o valor calculado. Portanto todos eles podem ser reduzidos pelo par I^-/I_3^- e podem ser aplicados junto com esse mediador em DSSCs.

Figura 33. Diagrama dos potenciais calculados comparados à forma ativa do par redox.



FONTE: Própria autoria.

6 - CONCLUSÕES

O nível de teoria B3LYP/6-31+G(2d,p)(ligantes)/LANL2DZ(Ru) se mostrou preciso na determinação da geometria das estruturas aqui estudadas, tanto na forma protonada quanto nas desprotonadas.

Foram testados neste trabalho: 3 modelos de solvatação, 20 funcionais, 6 conjuntos de base para os ligantes e 4 ECPs para o átomo de rutênio para todos os 4 complexos estudados. Dos 3 modelos de solvatação testados, o SMD é aquele que desloca levemente as excitações para menores comprimentos de onda. Os funcionais em geral, deslocam as transições para maiores valores de energia conforme se aumenta a troca HF e o fator de atenuação. A função def2-SVP é a que mais desloca o espectro para maiores comprimentos de onda, seguida pela def2-TZVP, ma-SVP e ma-TZVP, o que é esperado, já que são funções da mesma família. A D95V e a função de Pople aparecem juntas em maiores valores de energia. Quanto aos ECPs, o LANL2DZ é o único que mostrou um comportamento diferente dos outros, deslocando para valores de energia levemente maiores, enquanto os outros permaneceram juntos. Aumentar o conjunto de base dos ligantes de def2-SVP para def2-TZVP leva a uma melhoria no cálculo das excitações, porém isto não ocorre quando o mesmo aumento é realizado com o ECP para o rutênio. Essas características se mantêm para todos os complexos estudados aqui.

De todas as análises feitas neste trabalho, percebe-se que o fator crucial para a obtenção das energias das transições eletrônicas com boa precisão, é a escolha do funcional da densidade. Dos parâmetros testados, esse foi o único que casou variações de dezenas de nanômetros na posição das excitações, além de grandes variações nas formas das bandas, se mostrando o parâmetro mais sensível em relação a essa propriedade.

Utilizando o AEEletron uma análise fina da qualidade dos espectros obtidos com o protocolo final foi realizada e com as larguras de banda que levaram aos melhores espectros para cada espécie foi determinada uma largura média que leva ao melhor ajuste de todos os espectros em simultâneo. Com essa largura de banda a relação de absortividade entre os espectros gerados foi analisada mostrando um bom acordo com o experimento, com o maior desvio ocorrendo na região de maiores energias.

Foi definido o protocolo B3LYP//B98-SMD/6-31+G(2d,p)(ligantes)/LANL2DZ (Ru) para a simulação de espectros de absorção de complexos polipiridínicos de rutênio com estrutura similar ao estudado, baseando-se majoritariamente na posição das bandas, já que as

outras grandezas consideradas não apresentaram grandes variações. Os resultados para a posição das bandas foram muito bons, com exceção apenas das excitações intraligante da $\text{cbz}_2\text{-phen}$ do complexo Cbz, que deveriam aparecer em ~ 370 nm, mas foram estimadas por volta de 420 nm.

Com o teste feito para o complexo H, foi definido que o protocolo para o cálculo do espectro eletrônico dos complexos com os novos substituintes seria o B98//B98-SMD/6-31+G(2d,p)(ligantes)/LANL2DZ(Ru). Estes novos substituintes foram 1-pirril (1pr), 2-(5-etilfuril) (Etf), 2-benzotiazolil (Bta), 2-piridil (2py) e 4-piridil (4py). O Bta e Etf apresentaram absorvibilidade máxima muito superior ao dos outros incluindo à do Cbz que possuía a maior absorvibilidade entre os complexos já estudados experimentalmente. A análise do fator de transferência de carga para a dcbpy , deu indícios de que os complexos Bta, Etf e 2py levariam a uma maior injeção de carga no semiconductor através de estados singletos do que o Cbz, com o Bta sendo o mais promissor por possuir maior número de excitações com grande valores de f na região do espectro onde a emissão solar é mais intensa.

Definiu-se o protocolo B3LYP//B3LYP-SMD/6-31+G(2d,p)(ligantes)/LANL2DZ(Ru) para o cálculo do potencial redox dos complexos, o qual foi feito com o uso do método isodésmico. Os resultados foram muito satisfatórios com o maior erro para os complexos base sendo de 36 mV. Com a análise dos termos usados na equação para o cálculo dos potenciais, foi possível perceber que o uso do método isodésmico teve grande influência na qualidade dos resultados obtidos e que o erro aumenta com o aumento na diferença entre as estruturas do complexo sendo estudado e o de referência.

Utilizando o protocolo definido, foram calculados os potenciais redox das três novas espécies que se mostraram mais promissoras na avaliação dos espectros eletrônicos e estados excitados de transferência de carga para a dcbpy e foi determinado que todas possuem potenciais que permitem que elas sejam reduzidas pelo par redox I^-/I_3^- .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-ALWANI, A.M.M. et al. Dye-sensitized solar cells: Development, structure, operation, principles, electron kinetics, characterization, synthesis materials and natural photosensitizers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 183-213, 2016.

ANDRAE, D. et al. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second row and third row transition elements. **Theoretica Chimica Acta**, v. 77, p. 123 - 141, 1990.

ASADUZZAMAN A.M.; SCHRECKENBACH G. Interactions of the N3 dye with the iodide redox shuttle: quantum chemical mechanistic studies of the dye regeneration in the dye-sensitized solar cell. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 15148-15157, 2011.

BARONE, V.; COSSI, M. Quantum calculation of molecular energies and energies gradients in solution by a conductor solvent model. **Journal Physical Chemistry A**, v. 102, p. 1995-2001, 1998.

BINITENDRA, N.M. et al. A novel ruthenium sensitizes with –OMe substituted phenyl-terpyridine ligand for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 134, p. 107-118, 2016.

CARVALHO, F. et al. Synthesis, characterization and photoelectrochemical performance of a tris-heteroleptic ruthenium(II) complex having 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline. **Inorganica Chimica Acta**, v. 414, p.145-152, 2014.

CHITUMALLA, R.K. & JANG, J. Density functional theory study on ruthenium dyes and dye@TiO₂ assemblies for dye sensitized solar cell applications. **Solar Energy**, v. 159, p. 283-290, 2018.

COSSI, M. et al. Ab initio study of solvated molecules: A new implementation of the polarizable continuum model. **Chemical Physics Letters**, v. 255, p. 327-335, 1996.

CRAMER, C.J. **Essentials of computational chemistry**. 2^a ed, Wiley, 2004.

DELGADO, G.Y. Sánchez; PASCHOAL, D.; SANTOS, H.F. dos. Predicting standard reduction potential for anticancer Au(III)-complexes: A DFT study. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1108, p.86-92, 2017.

- DIAMANTIS, P. et al. Study of redox properties of singlet and triplet tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) in aqueous solution by full quantum and mixed quantum/classical molecular dynamics simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, p. 3950–3959, 2014.
- DITCHFIELD, R.W.; HEHRE, J.; POPLE, J.A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 54, p. 724 1971.
- DITCHFIELD, R.W.; HEHRE, J.; POPLE, J.A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 56, p. 2257, 1972.
- DREUW, A.; HEAD-GORDON, M. Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules. **Chemical Reviews**, v. 105, p. 4009-4037, 2005.
- DUNNING, J.R. T.H.; HAY, P.J. Gaussian basis sets for molecular calculations. **Modern Theoretical Chemistry**, Ed. H. F. Schaefer III, v. 3, p. 1-28, 1977.
- FANTACCI, S.; DE ANGELIS, F.; SELLONI, A. Absorption spectrum and solvatochromism of the $[\text{Ru}(4,4'\text{-COOH-2,2'\text{-bpy}})_2(\text{NCS})_2]$ molecular dye by time dependent density functional theory. **Journal of American Chemical Society**, v. 125, p. 4381-4387, 2003.
- FAWCETT, W. R.; BRYNDA, M. A.; SMAGALA, T. G. A molecular based scale for solvent basicity. **Russian Journal Of Electrochemistry**, v. 44, n. 1, p.28-33, 2008.
- FISHER, A. C. et al. Intensity Dependence of the Back Reaction and Transport of Electrons in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO_2 Solar Cells. **The Journal Of Physical Chemistry B**, v. 104, p.949-958, 2000.
- FLORES-LEONAR, Martha M. et al. Further insights in DFT calculations of redox potential for iron complexes: The ferrocenium/ferrocene system. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1099, p.167-173, 2017.
- FRANCL, M.M.; PIETRO, W.J.; HEHRE, W.J. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. **The Journal of Chemical Physics**, v. 77, p. 3654, 1982.

FRISCH, M. J. et al. Gaussian 09, revisão D.01.; Gaussian, Inc.:Wallingford, CT, 2009.

GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 4, p. 145-153, 2003.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Letters to Nature**, v. 414, p. 338-344, 2001.

GUEYMARD, C.; MYERS, D.; EMERY, K. Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing. **Solar Energy**, v. 73, p. 443-467, 2002.

HAGFELDT, A. et al. Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 6595-6663, 2010.

HANSCH, C.; LEO, A.; TAFT, R.W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. **Chemical Reviews**, v. 91, p. 165-195, 1991.

HARRIS, D.C.; BERTOLUCCI, M.D. **Symmetry and spectroscopy: An introduction to vibrational and electronic spectroscopy**. Dover Publications, 1989.

HAY, P.J.; WADT, W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for the transition-metal atoms Sc to Hg. **Journal of Chemical Physics**, v. 82, p. 270-83, 1985.

HO, J. et al. Theoretical calculation of reduction potentials. **Organic Electrochemistry**. 5 ed. CRC Press, 2016.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, p. B864-B871.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2 ed. Wiley, 2007.

JIANG, S. *et al.* Double D-pi-A branched organic dye isomers for dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 17153 – 17164, 2014.

KLAMT, A.; SCHÜÜMANN, G. COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient. **Perkin Transactions 2**, p. 799-805, 1993.

KOHN, W. SHAM, L.J. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.

ONozAWA-KOMATSUZAKI, N. et al. Molecular and electronic ground and excited structures of heteroleptic ruthenium polypyridyl dyes for nanocrystalline TiO₂ solar cells. **New Journal of Chemistry**, v. 30, p. 689-697, 2006.

LAURENT, A.D.; JACQUEMIN, D. TDDFT Benchmarks: A Review. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 113, p. 2019–2039, 2013.

LEVINE, I.N. **Quantum Chemistry**. 7 ed. Pearson, 2014.

LEWARS, E.G. Computational Chemistry: **Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 2 ed. Peterborough: Springer, 2011.

MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. **Molecular Physics**, v. 115, p. 2315-2372, 2017.

MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal solvation model based on solute electron density and a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, p. 6378–6396, 2009.

MARTIN, R.L. Natural transition orbitals. **Journal of Chemical Physics**, v. 118, p. 4775-4777, 2003.

MONGAL, B.N. et al. A novel ruthenium sensitizer with –OMe substituted phenyl-terpyridine ligand for dye sensitized solar cells. **Solar Energy**, [s.l.], v. 134, p.107-118, 2016.

MÜLLER A.V. *et al.* A high efficiency ruthenium(II) tris-heteroleptic dye containing 4,7-dicarbazole-1,10-phenantroline for nanocrystalline solar cells. **RCS Advances**, v. 6, p. 46487-46494, 2016.

MÜLLER A.V. **Investigação sobre a cinética de formação de compostos *tris*-heterolépticos de Ru(II) com potencial aplicação em conversão de energia**. Dissertação (Mestrado em Nanociências e Materiais Avançados)-Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Universidade Federal do ABC, Santo André, 2017.

NAZEERUDDIN, M.D.K. et al. Acid-Base Equilibria of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II) Complexes and Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania. **Inorganic Chemistry**, v. 38, p. 6298-6305, 1999.

O'REAGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, p. 737-740, 1991.

PEVERATI R.; TRUHLAR D.G. Improving the accuracy of hybrid Meta-GGA density functionals by range separation. **Physical Chemistry Letters**, v. 2, p. 2810-2817, 2011.

ROY, L.E. et al. Calculation of One-Electron Redox Potentials Revisited. Is It Possible to Calculate Accurate Potentials with Density Functional Methods? **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 24, p.6745-6750, 2009.

ROZENEL, S.S. et al. Ruthenium tris bipyridine derivatives and their photocatalytic activity in [4 + 2] cycloadditions. An experimental and DFT study. **Catalysis Today**, v. 310, p.2-10, 2018.

SAMPAIO, R.N. et al. Correlation between charge recombination and lateral holehopping kinetics in a series of cis-Ru(phen')(dcb)(NCS)₂ dye-sensitized solar cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2017.

SHALINI, S. et al. Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review. **International Journal of Energy Research**, v. 40, n. 10, p.1303-1320, 2016.

SILVA, M.R.E. et al. Unusual Photooxidation of S-Bonded Mercaptopyridine in a Mixed Ligand Ruthenium(II) Complex with Terpyridine and Bipyridine Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 9, p.4898-4905, 2018.

SOOD, P.; KIM, K.C.; JANG, S.S. Electrochemical Properties of Boron-Doped Fullerene Derivatives for Lithium-Ion Battery Applications. **Chemphyschem**, v. 19, n. 6, p.753-758, 2018.

SUTIN N. Light-induced electron transfer reactions. **Journal of Photochemistry**, v. 10, p. 19-40, 1979.

THOMPSON, A.M.W.C. et al. Ruthenium tris-(bipyridyl) complexes with pendant protonatable and deprotonatable moieties: pH sensitivity of electronic spectral and luminescence properties. **JCS Dalton Transitions**, p. 737-743, 1997.

TSIPIS, A.C. DFT flavor of coordination chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 272, p.1-29, 2014.

TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CANCE`S, E. The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level. **Journal of Molecular Structure**, v. 464, p. 211-226, 1999.

VALLE, E.M.A. et al. Time dependent-density functional theory (TD-DFT) and experimental studies of UV–Visible spectra and cyclic voltammetry for Cu(II) complex with Et₂ DTC. **Journal Of Molecular Structure**, v. 1157, p.463-468, 2018.

VEIGA, E.T. et al. Interrelationship between the ancillary ligand structure, acid-base properties and TiO₂ surface coverage of Ru(II) dyes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, (manuscrito aceito), 2018.

VL`CEK, JR., A.; Z`ALIŠ, S. Modeling of charge-transfer transitions and excited states in d⁶ transition metal complexes by DFT techniques. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, p. 258-287, 2007.

WANG, P. et al. A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte. **Nature materials**, v. 2, p. 402-407, 2003.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, p. 3297-3305, 2005.

ZHENG, J.; XU, X.; TRUHLAR, D.G. Minimally augmented Karlsruhe basis sets. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 128, p. 295-305, 2011.

APÊNDICE 1 - PROGRAMA PARA AUXÍLIO NA DETERMINAÇÃO DA MELHOR LARGURA DE BANDA A MEIA ALTURA

Um cálculo CIS ou TD (HF ou DFT) não gera como resultado um espectro, mas sim uma série de excitações, cada uma com uma energia (ou comprimento de onda) associado e um valor de força do oscilador (f), que simplificada indica a probabilidade da transição eletrônica ocorrer. Então, para que um espectro seja gerado a partir dessas excitações, é necessário executar uma convolução sobre cada excitação e somá-las. O tipo de convolução mais comum para espectros eletrônicos é a gaussiana. Quando uma convolução gaussiana é gerada, é necessário que o usuário (do *software* que gerará a gaussiana) defina a largura de banda a meia altura (σ). Tal parâmetro quando variado, influencia na quantidade de máximos, levemente em suas posições no eixo x (comprimento de onda) e muito na posição de cada ponto no eixo y (a absorvidade). Ou seja, com diferentes σ s, excitações de um mesmo cálculo podem levar a melhores ou piores ajustes em relação à um espectro obtido experimentalmente. Para obter o melhor ajuste possível, seria necessário testar diferentes valores de σ e comparar ao espectro experimental o espectro simulado obtido com cada um deles. Fazer tal tarefa manualmente levaria tempo para ser executada manualmente, principalmente se houvesse um número grande de cálculos para serem comparados com o experimento. Além disso, normalmente tal análise seria feita visualmente o que levaria a falta de precisão e de padronização, pela falta de um parâmetro fixo que defina o que é um melhor ou pior ajuste. Para sanar esse problema, foi desenvolvido para este trabalho o programa chamado AEEletron.

O nome AEEletron vem da sigla de Ajustador de Espectro Eletrônico. O algoritmo foi escrito nas linguagens Shellscript e Python. Simplificada, a função do programa é variar o valor de σ gerando diferentes espectros simulados, buscando aquele que leve ao melhor ajuste no eixo y em relação ao espectro experimental. Obviamente, para isso ser feito, é necessário ter acesso ao espectro experimental da espécie que está sendo estudada. O funcionamento do programa é descrito nos passos a seguir:

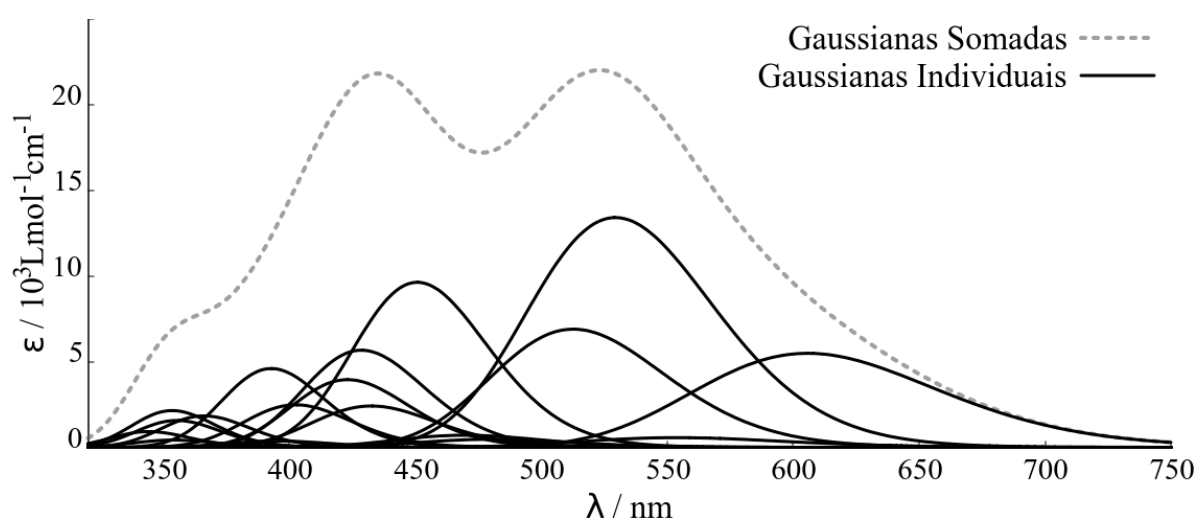
- Faz a convolução gaussiana para cada excitação (Figura A1.1) do arquivo .log (*output*), de um cálculo TD gerado pelo programa Gaussian. A expressão gaussiana de HARRIS & BERTOLUCCI, 1989 usada no *software* é:

$$\varepsilon = 4,3392 \cdot 10^8 \frac{f}{\sigma} \exp \left[-\frac{2,7726(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{max})^2}{\sigma^2} \right]$$

Onde ϵ é a absorptividade molar, σ é a largura de banda a meia altura, $\bar{\nu}$ é o número de onda e f é a força do oscilador calculada na posição $\bar{\nu}_{max}$ do espectro eletromagnético. É importante enfatizar que a mesma largura de banda é usada para todas as excitações de um mesmo espectro.

- Soma as gaussianas geradas no passo anterior de todas as forças do oscilador para um único valor de σ . Isso gera um espectro simulado completo (Figura A1.1).

Figura A1.1. Gaussianas individuais convolucionadas sobre cada uma das excitações e o espectro completo formado pela soma das gaussianas.

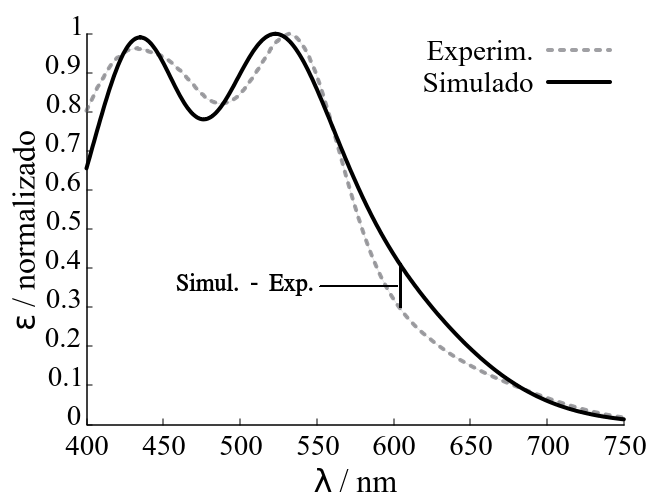


FONTE: Própria autoria.

- Normaliza os espectros experimental e simulado em relação ao maior valor de absorptividade de cada um. Essa normalização é feita para permitir a comparação entre o simulado e o experimental, pois geralmente a absorptividade calculada supera em muito a absorptividade experimental, fazendo com que o programa aumente demais a largura de banda para que a diferença em y diminua (analisando a expressão gaussiana percebe-se que quanto maior σ menor ϵ). Consequentemente, o espectro perde todas suas características.
- Calcula a diferença absoluta no eixo y (DAy) para cada valor de comprimento de onda entre o valor experimental e o simulado (normalizados) como mostrado na Figura A1.2 usando a equação abaixo. O eixo y no espectro experimental pode representar tanto absorptividade quanto absorbância já que o espectro é previamente normalizado.

$$DAy = |y_{simul} - y_{exp}|$$

Figura A1.2. Diferença no eixo y para um único valor de comprimento de onda entre os espectros simulado e experimental.



FONTE: Própria autoria.

- Executa a soma das DAy obtidas para os n valores de comprimento de onda (i) para obter a diferença absoluta total (DAT) para um único valor de σ .

$$DAT = \sum_i^n |y_{simul} - y_{exp}| = \sum_i^n DAy$$

- Repete o processo acima para diversos valores de σ variando de 1000 a 6000 cm^{-1} em passos de 20 cm^{-1} . O intervalo de 1000 a 6000 cm^{-1} foi escolhido simplesmente por abranger todos σ aceitáveis para um espectro eletrônico, já o passo de 20 cm^{-1} foi escolhido pela variação no erro com esse passo ser (geralmente) na segunda casa decimal, precisão mais que o suficiente para a avaliação que se deseja. A precisão do *software* pode ser aumentada reduzindo o tamanho do passo de σ .
- Determina qual é a menor DAT dentre todos os valores de σ testados e conseqüentemente qual é o valor de σ que leva ao melhor ajuste em relação ao espectro experimental.
- Imprime o espectro simulado com esse σ em um arquivo.

Além da função principal, o AEEletron gera um arquivo de análise com informações úteis sobre os espectros simulado e experimental contendo:

- O valor de σ que leva ao melhor ajuste.

- O erro absoluto médio por ponto (EAM) e o erro médio por ponto (EM) no eixo y calculado com as seguintes fórmulas:

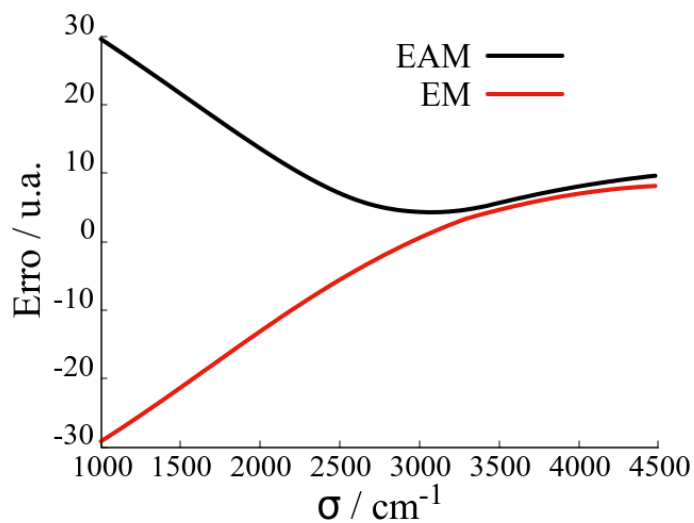
$$EAM = \frac{DAT}{n}$$

$$EM = \frac{DT}{n} \quad DT = \sum_i^n y_{simul} - y_{exp}$$

- Os máximos só do melhor espectro simulado e do experimental, permitindo fácil comparação do quão bem cada nível reproduz a posição das bandas.
- A intensidade relativa de cada máximo em relação à banda mais intensa, tanto do espectro experimental, quanto do simulado também facilitando a comparação.
- As excitações utilizadas na simulação do espectro.
- Curva de minimização do EAM em função de σ , que também mostra a variação de EM e a posição dos máximos encontrados para cada valor de σ .

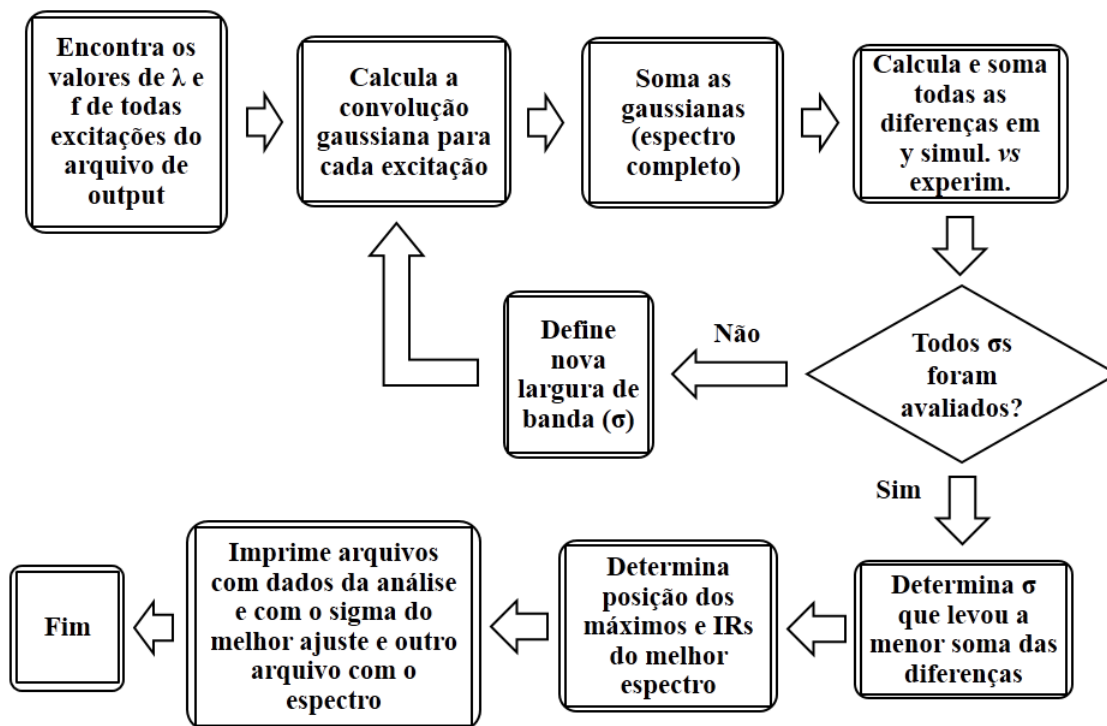
O EAM permite uma avaliação do erro total, enquanto o EM permite ter uma ideia se os valores foram majoritariamente superestimados ou subestimados pela convolução, sendo comparada com o experimento. Um gráfico com um exemplo das curvas de EAM e EM em função de σ são mostradas na Figura A1.3. Como pode ser visto na figura, o ajuste melhora (EAM diminui) com o aumento de σ até por volta de 3000 cm^{-1} , a partir daí começa a aumentar. O valor de EM por sua vez, começa muito negativo, indicando que os pontos do espectro simulado estão subestimando muito os valores de ε do experimental, e de acordo que σ aumenta esse erro se aproxima de zero também por volta de 3000 cm^{-1} , e acima desse valor de σ EM se torna positivo indicando que os valores de ε simulados estão agora superestimando os experimentais. O valor de σ ideal nesse exemplo é obviamente o do mínimo de EAM que aparece por volta de 3000 cm^{-1} . O fluxograma da Figura A1.4 ajuda na compreensão do funcionamento do *software*.

Figura A1.3. Curvas de minimização do EAM e de EM contra σ .



FONTE: Própria autoria.

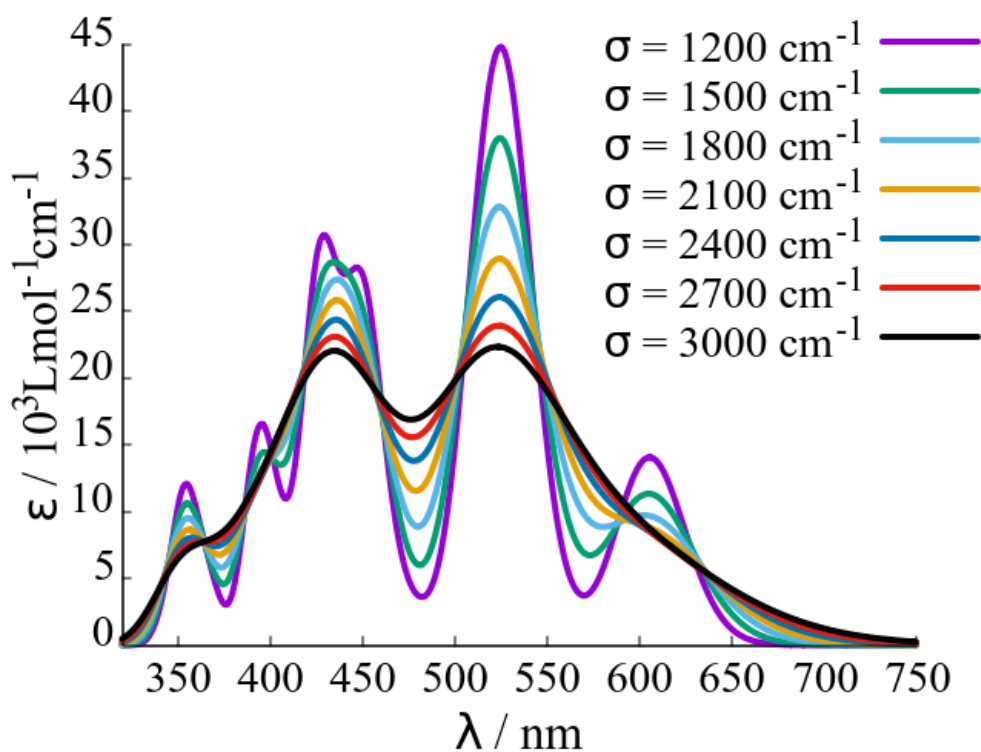
Figura A1.4. Fluxograma demonstrando o funcionamento do *software* AEEletron.



FONTE: Própria autoria.

O AEEletron pode, em certos casos, aumentar demais a largura de banda para reduzir o erro no eixo y. Isso faz o espectro perder suas características (imagine o que ocorreria se o valor de σ continuasse a aumentar na Figura A1.5). Logo, alguma restrição deve ser incluída para que ele não extrapole a largura de banda. A solução implementada no *software* para este problema foi a seguinte. Antes dos cálculos, o programa faz a verificação do número de máximos no espectro experimental. Então, o AEEletron só irá variar σ até o ponto em que o espectro simulado tenha no mínimo, o número de máximos igual ao do espectro experimental no intervalo estudado. Não há garantia de que esses máximos aparecerão em posições próximas aos máximos experimentais, isso depende da qualidade do cálculo dos estados excitados previamente executado. Aqui pode-se salientar que apesar do programa basear sua busca pelo melhor ajuste da coordenada y, quanto melhor as posições das excitações forem calculadas (eixo x), menor tende a ser o erro no eixo y. Obviamente, a exatidão com a qual os valores de força do oscilador (que influenciam diretamente no eixo y) são determinados, também possui grande influência na qualidade do ajuste.

Figura A1.5. Espectros simulados com diferentes larguras de banda.



FONTE: Própria autoria.

Um cuidado que se deve ter ao usar o programa é o de verificar a conformidade da origem das excitações calculadas com o experimento. Isso é necessário pois, caso o erro na posição de uma banda seja muito grande e uma outra banda de intensidade similar tome o seu lugar, ele apresentará um falso positivo, podendo levar o usuário a um engano.

Em resumo, o uso do *software* é vantajoso pois, padroniza o parâmetro para a comparação da qualidade do ajuste de diferentes espectros simulados (EAM), economiza tempo na busca pela melhor largura de banda a meia altura e por escolher esse valor com precisão maior do que seria viável fazer visualmente para vários outputs de cálculos de estados excitados.

Um outro *software* derivado do código do AEEletron, porém com a simples função de gerar a convolução gaussiana com um único valor de largura de banda também foi criado. Esse *software* chamado GEEletron (Gerador de Espectro Eletrônico) foi usado na convolução da maioria dos espectros deste trabalho, onde a comparação com o espectro experimental não era desejada.

APÊNDICE 2 – ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO DOS ESTADOS EXCITADOS
 COM $f > 0,03$ E $\lambda > 400$ nm DOS COMPLEXOS Cbz, 2py, Etf E Bta EM ORDEM
 CRESCENTE DE ENERGIA.

Figura A2.1. Orbitais naturais de transição dos EEs com maiores valores de f do Cbz.

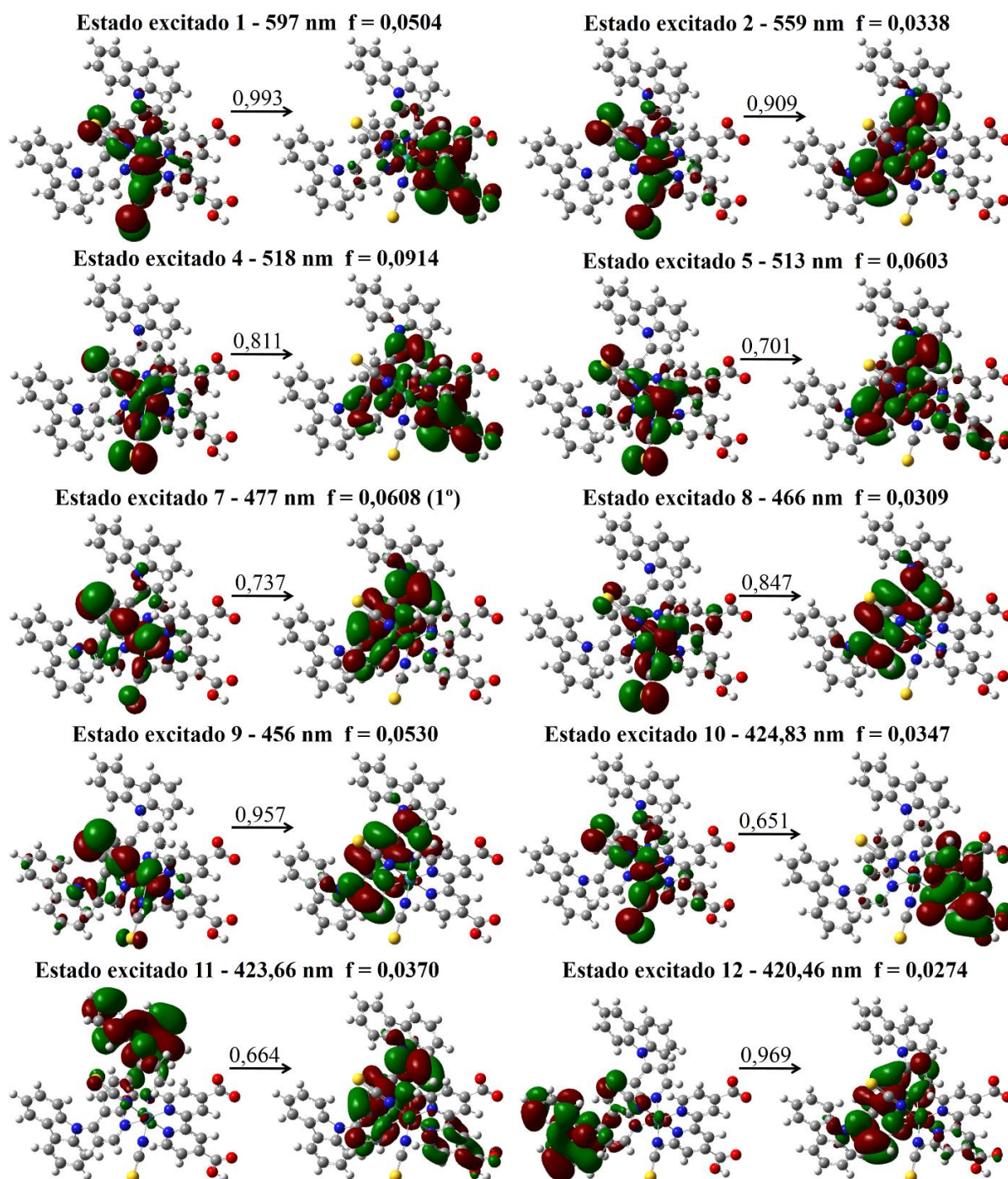


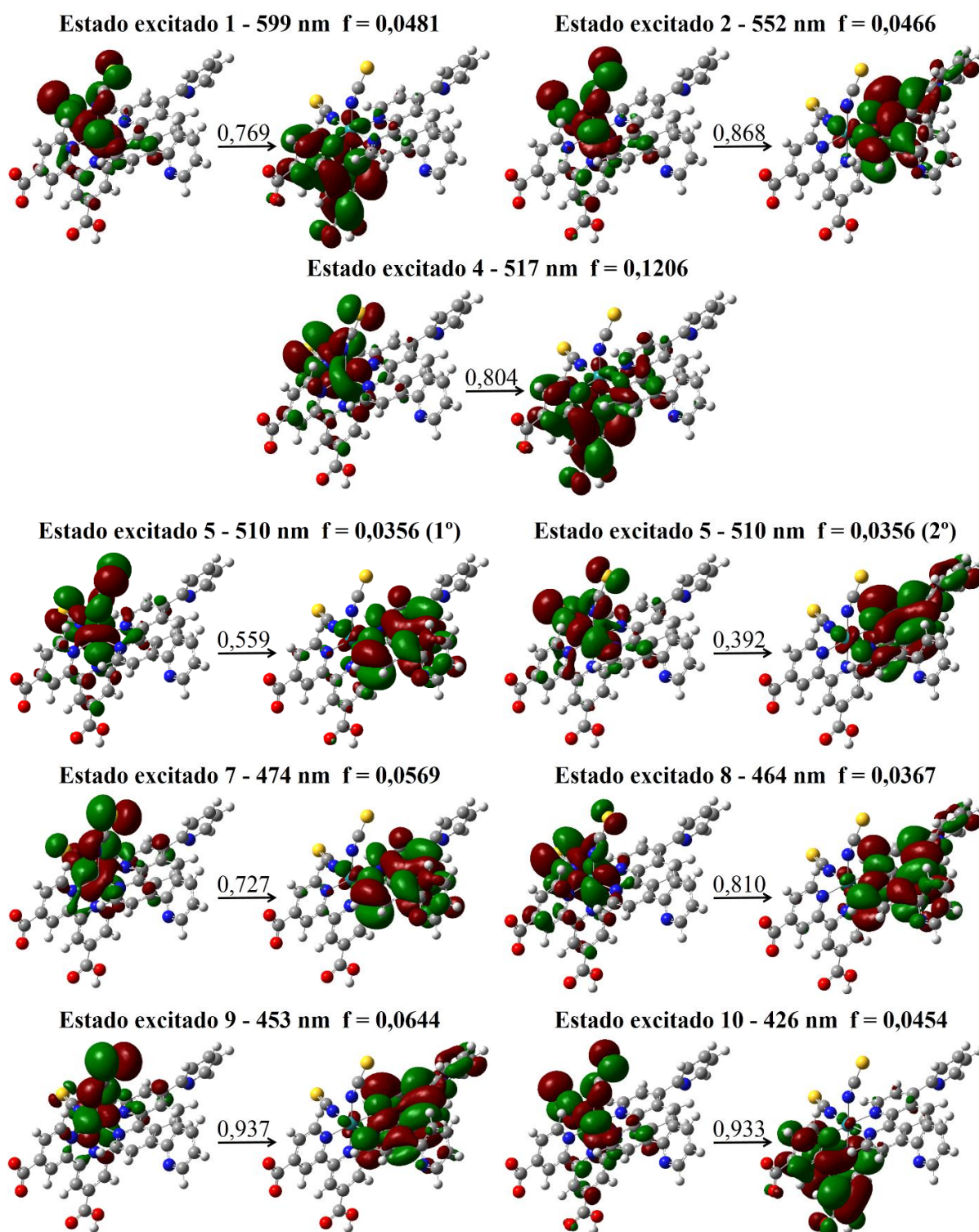
Figura A2.2. Orbitais naturais de transição dos EEs com maiores valores de f do 2py.

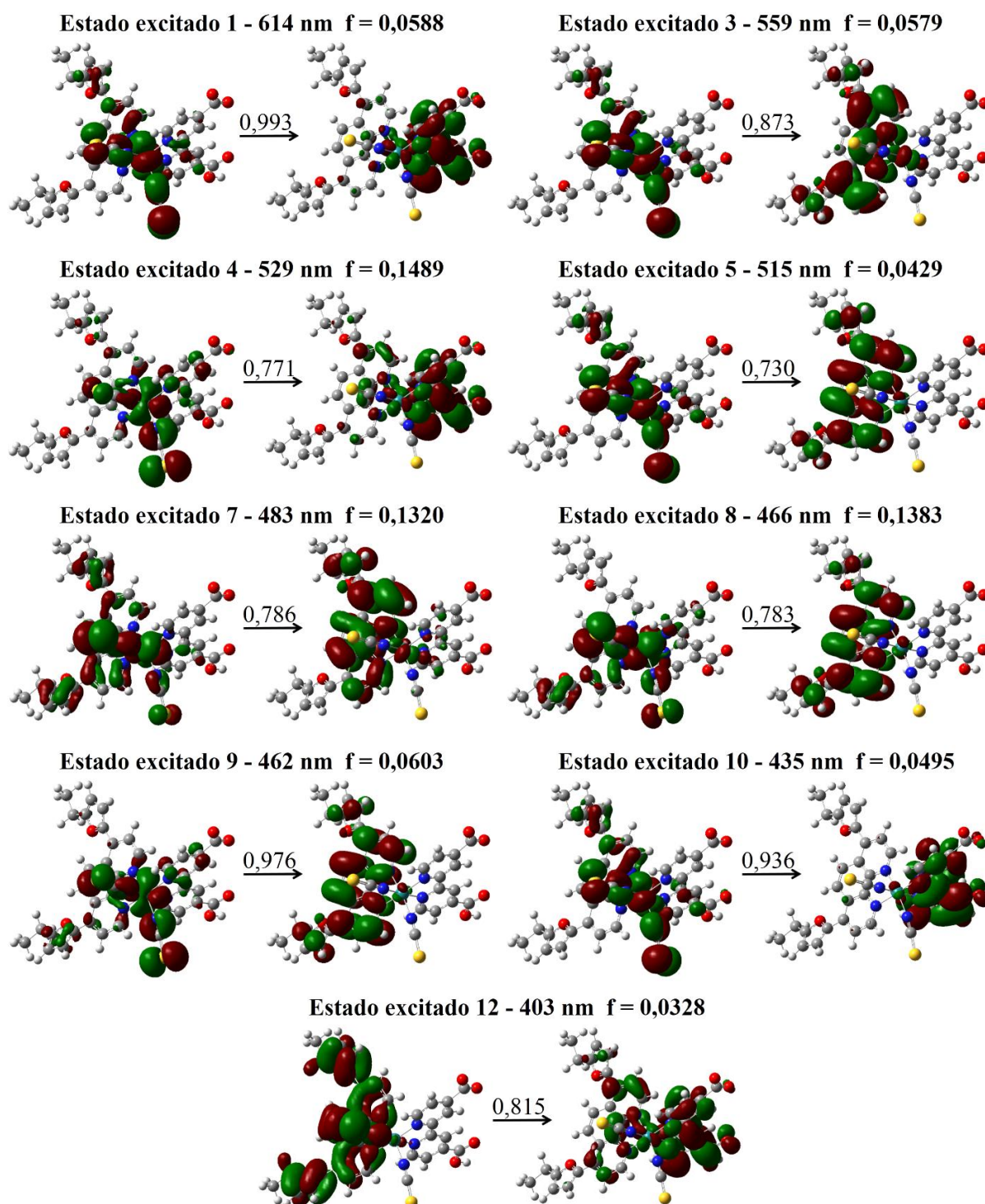
Figura A2.3. Orbitais naturais de transição dos EEs com maiores valores de f do Etf.

Figura A2.4. Orbitais naturais de transição dos EEs com maiores valores de f do Bta.