

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

GABRIEL MODERNELL ZANOTTO

**ESTUDO DE DIFERENTES DESCRITORES DE TRANSFERÊNCIA DE  
CARGA POR MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA EM MOLÉCULAS  
COM SISTEMA *PUSH-PULL***

Porto Alegre, 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

GABRIEL MODERNELL ZANOTTO

**ESTUDO DE DIFERENTES DESCRITORES DE TRANSFERÊNCIA DE  
CARGA POR MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA EM MOLÉCULAS  
COM SISTEMA *PUSH-PULL***

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Paulo Fernando Bruno Gonçalves  
Orientador

Porto Alegre, 2016

## **AGRADECIMENTOS**

Aos professores e colegas do laboratório de Química Teórica que, de alguma forma, contribuíram para o meu aprendizado, em especial ao meu Orientador Prof. Dr. Paulo F. B. Gonçalves e a Ma. Josene M. Toldo pelo tempo e confiança depositados nestes anos.

Ao Centro Nacional de Supercomputação (CESUP/UFRGS) e ao Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) pela disponibilidade de recursos.

Aos professores da banca examinadora pelas contribuições e disponibilidade.

Por fim, agradeço a Ma. Nathália M. Galdino pelo incentivo, companhia e ajuda que vieram sempre na hora certa.

## RESUMO

A utilização de métodos computacionais para pesquisa na área de novos materiais, como Células Solares Sensibilizadas por Corantes – DSSC (do inglês: *Dye Sensitized Solar Cell*), é de grande importância e tem se mostrado essencial para predição de propriedades eletrônicas, como, por exemplo, a força do caráter de transferência de carga de uma transição eletrônica. Diversos índices descritores de transferência de carga foram desenvolvidos na última década, e uma comparação do desempenho destes em moléculas que apresentam efeito *push-pull*, fica a desejar. Utilizando a molécula dimetilamino-benzonitrila (DMABN) como padrão de comparação, foi possível determinar um índice com boa capacidade de descrever o caráter de transferência de carga. Assim, a posterior aplicação em moléculas com potencial para sensibilizante de células solares de estrutura maior e que apresentam efeito *push-pull* foi considerada bem sucedida.

Palavras-chave: DMABN, DSSC, descritor, transferência de carga, *push-pull*

## **ABSTRACT**

The use of computational methods for research in the field of new materials, such as Dye Sensitized Solar Cells - DSSC, is of great importance and has proved essential for predicting electronic properties, such as the strength of the charge transfer character of an electronic transition. Several charge transfer descriptors have been developed in the last decade and a performance comparison using molecules presenting push-pull effect is desired. Using dimethylamino benzonitrile (DMABN) as a benchmark, it was possible to determine a descriptor with good ability to describe the charge transfer character. Thus, the subsequent application for larger molecules with similar structure to be used as sensitizers for solar cell, was considered successful.

Keywords: DMABN, DSSC, descriptor, charge transfer, push-pull

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Oferta interna de energia elétrica por fonte (Brasil - 2015).....	4
Figura 2: Mapa solarimétrico do Brasil - 2006. ....	5
Figura 3: Esquema de estrutura D- $\pi$ -A. ....	6
Figura 4: Exemplos de moléculas com estrutura D- $\pi$ -A.....	7
Figura 5: Orbitais envolvidos nas primeiras transições eletrônicas da molécula DMABN em fase gasosa para S0 $\rightarrow$ S1 (HOMO $\rightarrow$ LUMO +2) e S0 $\rightarrow$ S2 (HOMO $\rightarrow$ LUMO +1) .....	9
Figura 6: Diferentes conformações da molécula DMABN. Grupo dimetilamino com ângulo diedro 0° (esquerda) e 90° (direita).....	14

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados foto-físicos calculados para DMABN. O $\lambda_{\text{abs}}$ é o comprimento de onda máximo de absorção (nm) e $f_e$ é a força do oscilador. ....	15
Tabela 2: Resultados de $\Delta r$ para DMABN planar e twisted, para as 2 primeiras excitações em fase gasosa e acetonitrila .....	15
Tabela 3: Resultados de $D_{\text{CT}}$ para DMABN planar para as duas primeiras excitações em fase gasosa e acetonitrila .....	17
Tabela 4: Resultados de $D_{\text{CT}}$ para DMABN <i>twisted</i> para as duas primeiras excitações em fase gasosa e acetonitrila .....	17
Tabela 5: Dados foto-físicos calculados para as moléculas A, B e C. O $\lambda_{\text{abs}}$ é o comprimento de onda máximo de absorção (nm) e $f_e$ é a força do oscilador. ....	20
Tabela 6: Resultados de $D_{\text{CT}}$ para as moléculas de estrutura D- $\pi$ -A em acetonitrila.....	21

## LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

DSSC	Células Solares Sensibilizadas por Corantes
DMABN	Dimetilamino-benzonitrila
BEN	Balanço Econômico Nacional
D- $\pi$ -A	Doador – ponte $\pi$ conjugada - Aceptor
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior energia
LUMO	Orbital Molecular Não Ocupado de Menor energia
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
HF	Hartree-Fock
TD-DFT	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo
ICT	Transferência de Carga Intramolecular
LE	Excitação Local
PAC	Cargas Atômicas Parciais



## SUMÁRIO

RESUMO .....	III
ABSTRACT .....	IV
LISTA DE FIGURAS .....	V
LISTA DE TABELAS .....	VI
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS .....	VII
1 INTRODUÇÃO .....	2
2 OBJETIVOS .....	3
2.1 Objetivo geral .....	3
2.2 Objetivos específicos .....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1 Matriz energética do Brasil.....	4
3.2 O Brasil e a energia solar.....	5
3.3 Células solares .....	6
3.4 Efeito <i>Push-Pull</i> .....	7
3.5 Teoria do funcional da densidade .....	8
3.6 Transferência de Carga Intramolecular e DMABN.....	9
4 METODOLOGIA .....	11
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO: DESCRITORES E DMABN.....	14
5.1 $\Delta r$ .....	15
5.2 $D_{CT}$ .....	16
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO: CORANTES D- $\pi$ -A .....	20
7 CONCLUSÃO .....	23
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	24

# 1 INTRODUÇÃO

O fornecimento de energia elétrica a partir de fontes de baixo impacto, tanto social quanto ambiental, e de baixo custo é de grande interesse mundial. Segundo dados do Balanço Energético Nacional (BEN) de 2016, mais de 75% da energia elétrica utilizada no Brasil é originada de fontes não renováveis (BEN-2016), as quais são majoritariamente produzidas por hidrelétricas que acabam por causar elevados impactos ambientais.

Dentre as alternativas renováveis de menor custo e impacto, destaca-se a energia solar. As pesquisas atuais na área de energia solar procuram desenvolver dispositivos compactos que utilizam corantes adsorvidos em óxidos semicondutores e conectadas a um sistema de geração de energia de forma a absorver a luz e gerar uma corrente elétrica. Uma das etapas mais importantes na produção de um dispositivo é a escolha de um corante que torne a absorção de luz e transferência eletrônica para o semicondutor efetiva, sem deixar de considerar o impacto ambiental. Células solares sensibilizadas com corantes, também chamadas de DSSC, do inglês - *dye sensitized solar cells*, são grandes alternativas às células solares de silício, por apresentarem menor custo. Os maiores índices de absorvidade molar registrados para este tipo de célula solar foram cerca de 10%, mas ao custo da utilização de metais pesados.

A utilização de métodos computacionais de estrutura eletrônica para a pesquisa de diferentes corantes orgânicos é uma alternativa à tradicional pesquisa laboratorial, pois permite prever propriedades foto-físicas de um corante de interesse antes mesmo de se produzir uma célula solar. Dessa forma, é possível prever quais corantes apresentam melhor propriedades para essa aplicação, evitando a produção de rejeitos resultantes das diversas etapas de reação necessárias para a produção de corantes. Uma característica importante - que não é possível quantificar experimentalmente, mas que se torna viável através de métodos computacionais - é o quanto os elétrons se deslocam ao serem excitados quando o corante absorve luz, propriedade de extrema importância ao se produzir uma célula solar.

A partir dos aspectos discutidos, nesse trabalho serão utilizados métodos computacionais para auxiliar na descrição e entendimento do fenômeno de transferência de carga intramolecular, passível de ser aplicado no desenvolvimento de corantes para uso em DSSC.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliação criteriosa de diferentes métodos computacionais de análise de transferência de carga, para aplicação em estudo de moléculas de corantes com estrutura do tipo D- $\pi$ -A, visando à utilização como sensibilizante em células solares.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Com o intuito de melhorar a qualidade dos estudos de corantes conjugados, foram propostos os seguintes objetivos:

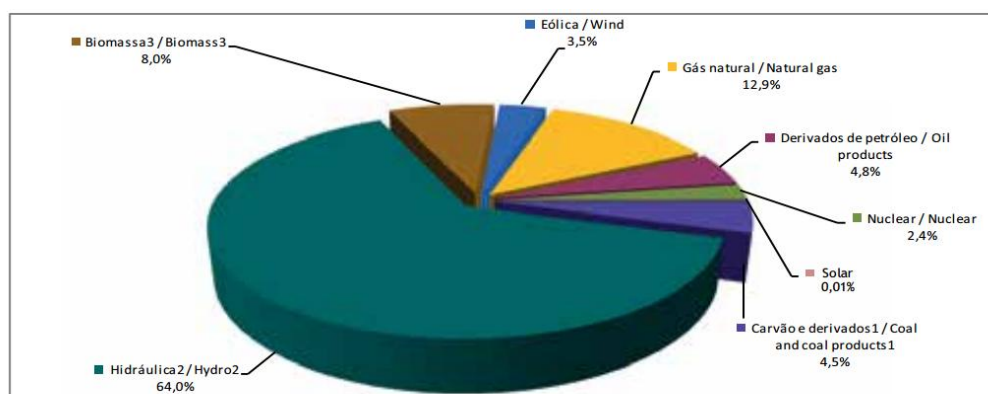
I - Avaliação do desempenho de diferentes descritores de transferência de carga ( $\Delta r$  e  $D_{CT}$ ) para a correta caracterização do caráter de uma excitação, através do estudo do comportamento da molécula DMABN.

II – Avaliar o desempenho do descritor que obteve melhores resultados quando aplicado em moléculas maiores, verificando a sensibilidade quanto à variação de grupos aceptores.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 MATRIZ ENERGÉTICA DO BRASIL

Os incontáveis avanços da tecnologia nas últimas décadas fizeram da energia elétrica um insumo indispensável para o desenvolvimento. A dependência da sociedade quanto à utilização de aparelhos e maquinários eletrônicos, seja nas indústrias, comércio ou residências, faz com que a produção de energia elétrica seja uma tarefa a ser discutida cada vez com mais profundidade. O gráfico retirado do Balanço Energético Nacional 2016 (BEN), na Figura 1, mostra que o Brasil consome energia elétrica retirada a partir de diversas fontes, sejam elas renováveis ou não renováveis (BEN-2016).



Notas/ Notes:

<sup>1</sup> Inclui gás de coqueria/ Includes coke oven gas

<sup>2</sup> Inclui importação de eletricidade/ Includes electricity imports

<sup>3</sup> Inclui lenha, bagaço de cana, lixívia e outras recuperações/ Includes firewood, sugarcane bagasse, black-liquor and other primary sources

Figura 1: Oferta interna de energia elétrica por fonte (Brasil - 2015).

FONTE: BEN 2015

Ao analisar a Figura 1, destaca-se a parcela de energia produzida a partir de hidrelétricas, atingindo 64% da energia elétrica total ofertada. O BEN 2016 também informa que cerca de 25% da energia produzida no país vem de fontes não renováveis (gás natural, derivados de petróleo, carvão e nuclear). A certeza da extinção das fontes não renováveis, mesmo que a longo prazo, é uma preocupação mundial. Não apenas isto é importante, como demarca por quanto tempo ainda será possível usufruir destas fontes.

Outro fator importante é o impacto ambiental e social causado pelas instalações necessárias para se produzir energia. Neste sentido, se destacam também fontes renováveis como, por exemplo, a hidráulica. A barragem feita no curso do rio, necessária para a formação do reservatório e manter o constante funcionamento de uma hidrelétrica, causa o alagamento de uma grande área próxima ao rio. Por vezes, isto modifica irreversivelmente o ecossistema

da área, também alterando a vida de comunidades ribeirinhas. O impacto social e ambiental muitas vezes passa despercebido pelo fato de esta ser considerada uma fonte renovável. Com o objetivo de reduzir a dependência da produção de energia a partir destas fontes, pesquisas que envolvem o desenvolvimento de alternativas eficientes a estas, ganharam espaço nos últimos anos (MACHADO, 2014).

### 3.2 O BRASIL E A ENERGIA SOLAR

No contexto da energia fotovoltaica, o Brasil é um país privilegiado. Os níveis de irradiação médios anuais são altos quando em comparação com outros países (MACHADO, 2014; Atlas Solar Aneel.gov, 2000; Atlas Solar cptec.inpe.br, 2006). Na Figura 2 podemos observar que mesmo nos períodos de menor incidência solar, grande área do território brasileiro apresenta altos índices de irradiação solar.

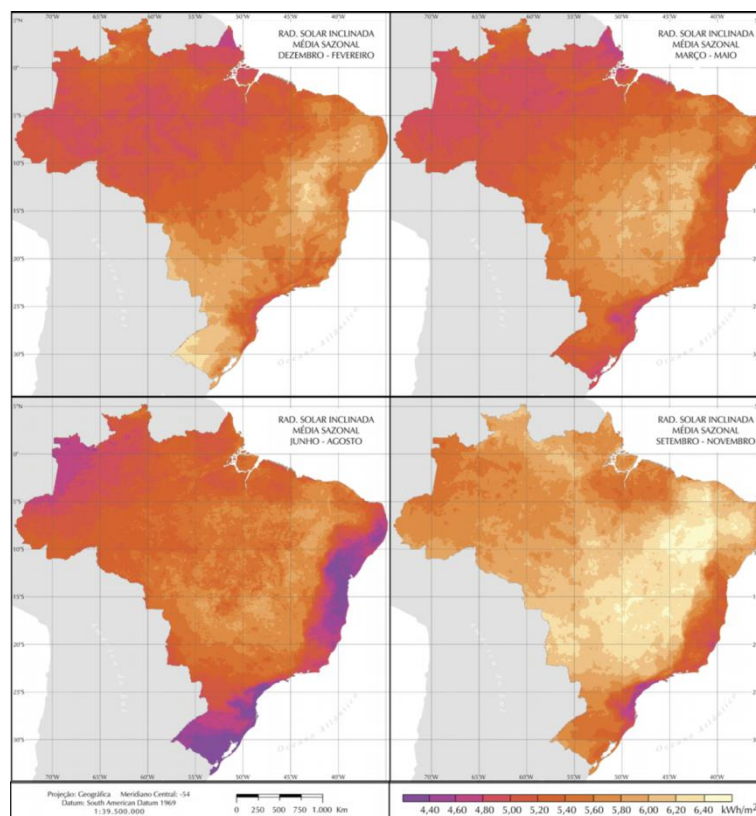


Figura 2: Mapa solarimétrico do Brasil - 2006.  
FONTE: Atlas Brasileiro de Energia Solar – 2006

Por ser uma tecnologia ainda em desenvolvimento, o custo de instalação de painéis solares é elevado, pois as células solares em geral não apresentam taxa de eficiência muito alta (MACHADO, 2014; AGRAWAL, 2012; LIANG, 2013).

### 3.3 CÉLULAS SOLARES

As células solares de maior eficiência até o momento são as produzidas com cristais de silício, chamadas de células de primeira geração, onde a taxa de eficiência chega em 15% (MACHADO, 2014; AGRAWAL, 2012; LIANG, 2013). Células solares produzidas com cristais amorfos de silício constituem a segunda geração, e atingem apenas 7% de eficiência. A terceira geração, as DSSC, apresenta células solares constituídas de um filme fino de corante adsorvido em uma camada de óxido semicondutor. Esta configuração permite que alguns ramos de pesquisas sejam focados apenas na descoberta de diferentes corantes, pois nestes que o mecanismo de absorção de luz ocorre (MACHADO, 2014; AGRAWAL, 2012; LIANG, 2013; SCHMIDT-MENDE, 2015). Esta última geração, ainda em desenvolvimento, faz com que vários grupos de pesquisa desenvolvam cada vez mais corantes de maior eficiência.

As DSSC mais eficientes até o momento utilizam sensibilizantes contendo metais de transição e alcançam cerca de 10% de eficiência (NAZERUDDIN, 1993; MATHEW, 2014). Entretanto, o uso de metais pesados geralmente leva a corantes nocivos ao meio ambiente, além de elevar o custo destes corantes, levando o foco de algumas pesquisas às corantes orgânicos. Estes corantes orgânicos são, em geral, altamente conjugados e não oferecem risco de danos ambientais (AGRAWAL, 2012; LIANG, 2013). A categoria de corantes que melhor se ajusta a este fim é a que apresenta um ou mais grupos de alto caráter doador de densidade eletrônica, conectados por um grupo  $\pi$  conjugado, a um ou mais grupos de alto caráter aceptor de densidade eletrônica. Moléculas com este tipo de estrutura, exemplificada nas Figuras 3 e 4, muitas vezes são referidas como "Doador- $\pi$ -Aceptor" ou "D- $\pi$ -A" (AGRAWAL, 2012; LIANG, 2013; PASTORE, 2010; BERNINI, 2014).

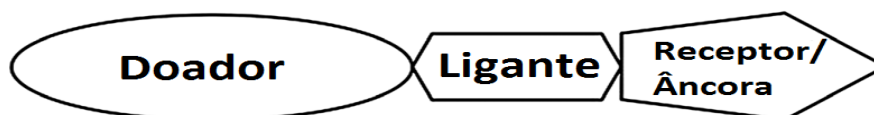


Figura 3: Esquema de estrutura D- $\pi$ -A.

FONTE: (Adaptado de) Agrawal et al. Phys. Chem. Chem. Phys., (2012), 14, 12044

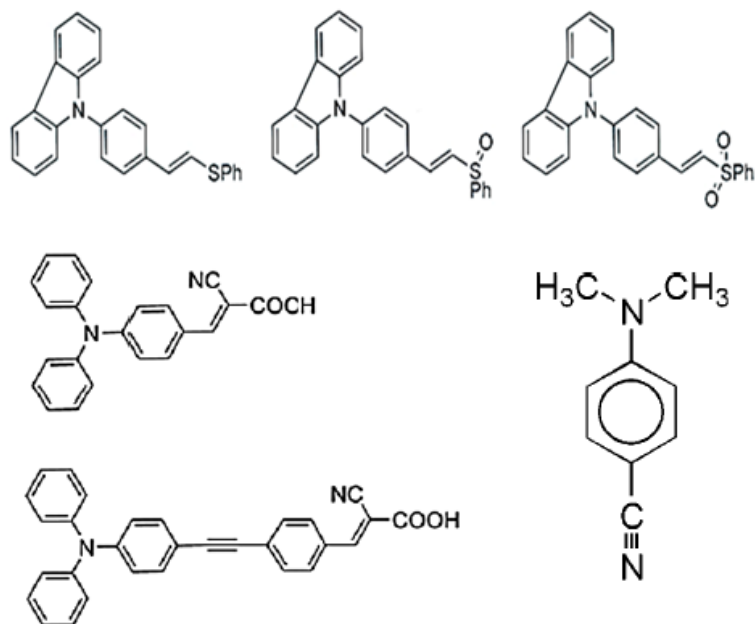


Figura 4: exemplos de moléculas com estrutura D- $\pi$ -A

### 3.4 EFEITO *PUSH-PULL*

Estruturas D- $\pi$ -A favorecem uma melhor separação espacial dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas, “localizando” o orbital molecular ocupado de maior energia – HOMO (do inglês: *High Occupied Molecular Orbital*) mais próximo do grupo doador de elétrons, e o orbital molecular desocupado de menor energia - LUMO (do inglês: *Low Unoccupied Molecular Orbital*) do grupo aceptor de elétrons. Um corante de estrutura D- $\pi$ -A, ao absorver um fóton de energia necessária para excitação eletrônica, induz a densidade eletrônica a ser deslocada da região do grupo doador em direção ao grupo aceptor. Este direcionamento espacial da densidade eletrônica é denominado efeito *push-pull* (AGRAWAL, 2012; LIANG, 2013).

A busca de novos corantes orgânicos conjugados com estrutura D- $\pi$ -A para de exploração do efeito *push-pull* gera grande interesse em diversos grupos de pesquisa (AGRAWAL, 2012; LIANG, 2013; SCHMIDT-MENDE, 2015; NAZERUDDIN, 1993; MATHEW, 2014; PASTORE, 2010), e a correta caracterização das diferentes propriedades eletrônicas destes sensibilizantes pode se tornar uma tarefa difícil em termos da tradicional pesquisa no laboratório.

### 3.5 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A utilização de métodos computacionais em pesquisas ganhou grande importância principalmente após a consolidação da Teoria do Funcional da Densidade – DFT (do inglês: *Density Functional Theory*). A ideia dos desenvolvedores desta teoria, é que todas as informações necessárias para os cálculos das propriedades eletrônicas de um sistema estão contidas na densidade eletrônica deste sistema.

Os primeiros passos da DFT foram tomados nos anos 30 com base no modelo de Thomas-Fermi, um modelo estatístico para a aproximação da distribuição dos elétrons de um átomo, considerando uniformidade de distribuição. O modelo de Thomas-Fermi, entretanto, tinha sua precisão comprometida devido à não consideração da energia de troca, sendo corrigido pela adição de um funcional no modelo de Thomas-Fermi-Dirac.

Entretanto, o modelo não era tido como preciso. Somente muito tempo depois, nos anos 60, com a consideração dos teoremas de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG, 1964) e Kohn-Sham (KOHN, 1965), e desenvolvimento dos computadores, que a DFT começou a ser utilizada. A partir da consideração do teorema de Hohenberg-Kohn, foi possível a elaboração de um método de formulação *ab initio*, que possibilitava a inclusão de parte do efeito de correlação eletrônica a um custo computacional equivalente ao método de Hartree-Fock (HF), uma vez que para o cálculo de qualquer propriedade de interesse é necessário apenas três coordenadas espaciais, e não  $3N$  coordenadas espaciais (coordenadas espaciais de cada átomo) e uma coordenada de spin (HOHENBERG, 1964).

O teorema de Kohn-Sham propõe que o problema do gás homogêneo de elétrons interagentes seja tratado por equações auto-consistentes de um elétron. Assim, os elétrons se moveriam submetidos a um potencial efetivo e seriam considerados não interagentes (KOHN, 1965). Desta forma, a DFT começou a ser utilizada no tratamento de sistemas sólidos, principalmente pelos físicos, pois para estes sistemas a concordância com dados experimentais era considerada satisfatória a um custo computacional baixo. Para sistemas de interesse dos químicos, no entanto, já por volta dos anos 80, a DFT começou a ser empregada em sistemas no estado fundamental e somente depois de 1983, com o teorema de Runge-Gross, que introduziu a variação dependente do tempo – TD-DFT (do inglês: *Time Dependent - Density Functional Theory*), ela se tornou formalmente aplicável aos sistemas eletronicamente excitados. Hoje, a DFT é considerada como método padrão para estudo de propriedades eletrônicas.



### 3.6 TRANSFERÊNCIA DE CARGA INTRAMOLECULAR E DMABN

Transferência de carga intramolecular – ICT (do inglês: *Intramolecular Charge Transfer*) é o nome dado ao fenômeno que ocorre quando ao excitar eletronicamente uma molécula, o elétron é deslocado espacialmente de uma região da molécula para outra. Excitações de forte caráter ICT são normalmente acompanhadas de uma grande variação no momento de dipolo, uma vez que a densidade eletrônica no estado fundamental é deslocada em uma determinada direção, fazendo com que a distribuição se torne menos homogênea.

Moléculas que apresentam efeito *push-pull* geralmente favorecem excitações eletrônicas com este caráter (AGRAWAL, 2012; LIANG, 2013; PASTORE, 2010; BERNINI, 2014; BALASINGAM, 2013; DEMOULIN, 2016; SERRANO-ANDRES, 1995; GEORGIEVA, 2015; PEACH, 2008). Contrariamente, excitações que não deslocam de forma efetiva o elétron, não havendo diferença significativa entre as densidades eletrônicas dos estados fundamental e excitado, por consequência apresentando baixa variação do momentum de dipolo, são caracterizadas como excitações locais – LE (do inglês: *Local Excitation*)

A determinação do caráter de transferência de carga de uma excitação, por vezes não pode ser feita apenas pela observação da posição espacial dos orbitais. Por exemplo: moléculas pequenas geralmente apresentam orbitais sobrepostos. A Figura 5 mostra um exemplo perfeito desta situação. É de conhecimento na literatura que a primeira transição ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) da molécula DMABN em fase gasosa apresenta um caráter de LE e a segunda transição um caráter de ICT. Mesmo que as imagens dos orbitais induzam a concluir que ambas as excitações apresentam caráter de LE, trabalhos anteriores já provaram o maior caráter ICT na  $S_0 \rightarrow S_2$  (PEACH, 2008; GUIDO, 2013).

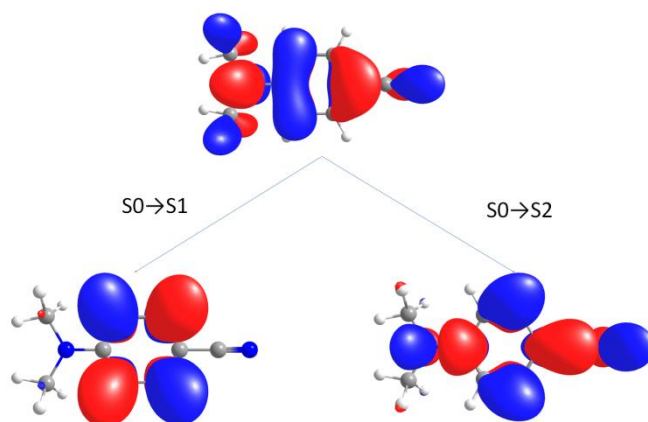


Figura 5: Orbitais envolvidos nas primeiras transições eletrônicas da molécula DMABN em fase gasosa para  $S_0 \rightarrow S_1$  (HOMO  $\rightarrow$  LUMO +2) e  $S_0 \rightarrow S_2$  (HOMO  $\rightarrow$  LUMO +1)

Pela complexidade contida na determinação do caráter de transições eletrônicas, a correta descrição resultaria em um importante avanço para as pesquisas nesta área. Diferentes métodos computacionais têm sido desenvolvidos com o intuito de medir tanto a quantidade como o deslocamento da densidade eletrônica após a excitação, a fim de determinar o seu caráter (ICT ou LE) (DEMOULIN, 2016). Um método confiável de descrição é necessário e os vários métodos já existentes utilizam diferentes conceitos para as suas medidas, o que torna a comparação uma tarefa desafiadora (DEMOULIN, 2016).

Para este fim, a DMABN, uma molécula muito estudada na literatura que apresenta excitações eletrônicas de caráter já conhecido e determinado (SERRANO-ANDRES, 1995; GEORGIEVA, 2015; PEACH, 2008), será utilizada como referência para alguns descritores de transferência de carga para uma posterior aplicação em moléculas de estrutura D- $\pi$ -A que apresentam efeito *push-pull*.

## 4 METODOLOGIA

Descrever o fenômeno de variação de densidade eletrônica de uma molécula tem estado no foco de grupos de pesquisadores de diversas áreas. Recentemente, vários índices e métodos para descrever corretamente as ICT têm sido desenvolvidos e discutidos (DEMOULIN, 2016). Neste trabalho, estes métodos serão utilizados para descrever a transferência de carga originada a partir da presença do efeito de *push-pull*. Diferentes descritores têm sido desenvolvidos nos últimos anos (DEMOULIN, 2016), portanto, optou-se por trabalhar com dois deles, de modo a avaliar qual consegue, de forma satisfatória, descrever o caráter de uma excitação. A escolha dos descritores foi feita pelo fato de ambos necessitarem de poucos procedimentos adicionais aos cálculos de otimização e análise de transições eletrônicas, e por serem executados pelo mesmo software. Os métodos avaliados são descritos como se segue:

$\Delta r$ : O índice baseia-se nos centroides de carga dos orbitais envolvidos nas excitações e pode ser interpretado em termos da distância entre o par elétron-lacuna informada em Angstroms, ponderados proporcionalmente aos seus coeficientes de excitação (GUIDO, 2013). Este descritor utiliza a diferença das posições no espaço para caracterizar a excitação como LE e ICT, a partir das equações 1 e 2:

$$\Delta r = \frac{\sum_{ia} K_{ia}^2 |\langle \varphi_a | r | \varphi_a \rangle - \langle \varphi_i | r | \varphi_i \rangle|}{\sum_{ia} K_{ia}^2} \quad 1$$

$$K_{ia} = X_{ia} + Y_{ia} \quad 2$$

Onde  $|\langle \varphi_i | r | \varphi_i \rangle|$  é a norma do centroide dos orbitais envolvidos nas transições, e  $K_{ia}$  considera ambos os coeficientes de excitação ( $X_{ia}$ ) e relaxação ( $Y_{ia}$ ).

$D_{CT}$ : Este índice se baseia na distância entre centroides das regiões de aumento e diminuição da densidade eletrônica (LE BAHERS, 2011). Uma vez definida a variação de densidade eletrônica como a diferença entre as densidades eletrônicas calculadas para os estados fundamental e excitado, duas funções podem definir pontos de aumento e diminuição de densidade eletrônica associados às transições eletrônicas. Assim, os baricentros das regiões espaciais de aumento e diminuição de densidade eletrônica podem ser definidos ( $R_+$  e  $R_-$ ) e a distância entre estes para caracterizar a excitação e calcular o momento de dipolo associado.

$$D_{CT} = |R_+ - R_-| \quad 3$$

$$\mu_{CT} = D_{CT} q_{CT} \quad 4$$

Onde  $q_{CT}$  pode ser obtido através da integração por todo o espaço das regiões de aumento e diminuição de densidade eletrônica e é apresentado em unidade atômica. Descrições mais detalhadas das teorias envolvidas em cada descritor podem ser encontradas em suas referências (GUIDO, 2013; LE BAHERS, 2011).

É interessante notar que cada descritor utiliza abordagens semelhantes, uma vez que a ICT é uma ideia consolidada. O intuito de identificar se um descritor de transferência de carga pode ser considerado preciso e confiável para moléculas de estrutura D- $\pi$ -A, caminha lado a lado com a análise de como esses descritores atuam e o que eles realmente identificam após uma excitação, assim, a ideia deste trabalho.

Uma vez que o custo computacional da utilização de TD-DFT é algo que não pode ser ignorado, dentre os vários funcionais disponíveis, aquele escolhido foi o CAM-B3LYP. Este funcional híbrido tem sua parametrização provinda do B3LYP, mas com correções para as interações de longo alcance utilizando maior percentual de troca exata HF a longas distâncias. Esta correção eleva o funcional CAM-B3LYP à lista de funcionais bem nomeados para uma boa descrição de estados excitados de caráter tanto LE quanto ICT (BERNINI, 2014; DEMOULIN, 2016; PEACH, 2008; GUIDO, 2013; LE BAHERS, 2011; IGLESIAS, 2008).

O primeiro conjunto de base a ser escolhido para otimização e cálculo de excitações eletrônicas, foi o aug-cc-pVTZ (PAPAJAK, 2011). Entretanto, uma comparação foi realizada utilizando o conjunto de base cc-pVDZ (DUNNING, 1989) para os cálculos de otimização da geometria e jun-cc-pVTZ (PAPAJAK, 2011) para cálculos de excitações, e a relação custo/benefício do segundo esquema de conjuntos de base se mostrou tão eficiente quanto o primeiro, que demonstrou pouco aprimoramento dos valores de energia alcançado com considerável aumento do custo computacional.

Todos os cálculos de otimizações de geometria e transições verticais para todas as moléculas foram realizados com a DFT e TD-DFT no programa Gaussian versão 09 rev D01 (FRISCH, 2009), utilizando IEF-PCM como modelo de solvatação (TOMASI, 2005) para os cálculos utilizando acetonitrila (ACN), e ChelpG (BRENEMAN, 1990) foi o modelo de carga atômica parcial – PAC (do inglês: *Partial Atomic Charge*) escolhido. A escolha deste modelo de PAC foi feita conforme um considerável trabalho realizado utilizando descritores de

transferência de carga por pesquisadores (JACQUEMIN, 2012), o que indica ChelpG como um dos melhores modelos de carga para usar para avaliação de ICT.

Os dois descritores de transferência de carga ( $\Delta r$  e  $D_{CT}$ ) tiveram seus cálculos realizados através do software MULTIWFN (LU, 2012). Cada índice exigiu cálculos particulares que foram feitos bem como os padrões indicados em cada software. A geração de imagens das geometrias e de renderização dos orbitais moleculares foi possível com a utilização do software CHEMCRAFT (CHEMCRAFTPROG.COM).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO: DESCRITORES E DMABN

As discussões neste trabalho foram feitas utilizando duas geometrias diferentes para o estado fundamental da DMABN: a conformação planar (com grupo de simetria fixo em C<sub>2v</sub>) e a conformação com o grupo dimetilamino torcido em 90° (*twisted*). As geometrias são mostradas na Figura 3.

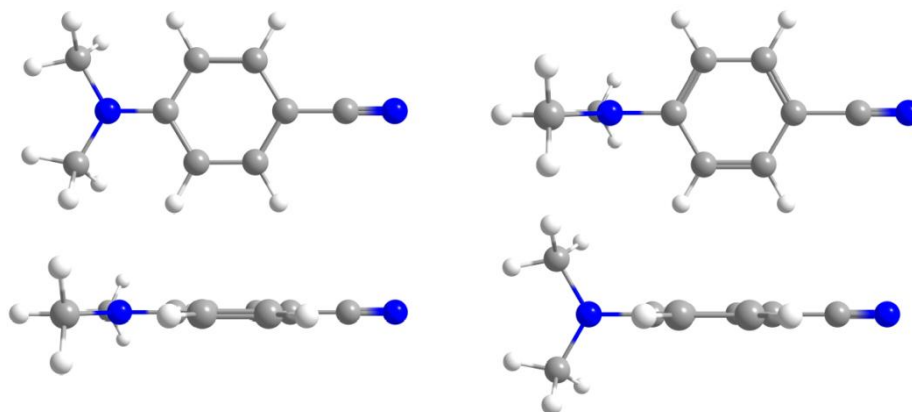


Figura 6: Diferentes conformações da molécula DMABN. Grupo dimetilamino com ângulo diedro 0° (esquerda) e 90° (direita).

O grupo de simetria da primeira geometria foi fixado porque o mínimo global encontrado, seguindo a seção de detalhes computacionais, se encontra muito próximo de uma conformação planar C<sub>2v</sub>. A adesão a este procedimento foi feita sem perda dos aspectos qualitativos de interesse e com menor custo computacional. A segunda conformação foi escolhida porque já foi amplamente discutido na literatura que a rotação deste grupo ajuda a inverter as superfícies LE e ICT (SERRANO-ANDRES, 1995; GEORGIEVA, 2015). Para o propósito do presente trabalho, a preservação do caráter de ambas as excitações é o suficiente.

Trabalhos anteriores já discutiram como os efeitos da rotação do grupo dimetilamino afeta as excitações de mais baixa energia, portanto é possível utilizar esse comportamento confirmado, como um índice qualitativo para quando esperar uma excitação com um caráter ICT ou LE, sendo S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> uma LE em fase gasosa e ICT quando em efeito de solventes polares (SERRANO-ANDRES, 1995; GEORGIEVA, 2015, PEACH, 2008), comportamento esperado uma vez que solventes polares estabilizam estados de maior momentum de dipolo (SERRANO-ANDRES, 1995). Ao analisar as geometrias propostas separadamente, é possível se concentrar em apenas um dos efeitos, sendo solvente ou rotação.

## 5.1 $\Delta r$

A Tabela 1 mostra o comportamento foto-físico da DMABN nos dois primeiros estados excitados em fase gasosa e em efeito de acetonitrila nas duas geometrias propostas. O comportamento dos orbitais envolvidos em cada transição confirma a esperada estabilização da transição ICT quando em solvente polar. A Tabela 2 mostra os resultados de  $\Delta r$  para as excitações. Sendo um índice que mede a distância do par elétron-lacuna, valores pequenos são esperados quando a excitação tem um forte caráter LE ( $\Delta r = 0$  em uma situação ideal de LE) e valores mais elevados quando uma excitação de caráter ICT ocorre.

Tabela 1: Dados foto-físicos calculados para DMABN. O  $\lambda_{\text{abs}}$  é o comprimento de onda máximo de absorção (nm) e  $f_e$  é a força do oscilador.

Solvente	$S_0 \rightarrow S_x$	$\lambda_{\text{abs}}$	$f_e$	Orbitais
GAS*	1	267,79	0,0337	H $\rightarrow$ L+2
	2	253,66	0,5483	H $\rightarrow$ L+1
ACN*	1	271,45	0,0414	H $\rightarrow$ L+1
	2	268,41	0,7309	H $\rightarrow$ L

**\*GAS = fase gasosa, ACN = acetonitrila, H = HOMO, L = LUMO**

Tabela 2: Resultados de  $\Delta r$  para DMABN planar e twisted, para as 2 primeiras excitações em fase gasosa e acetonitrila

Solvente	$S_0 \rightarrow S_x$	$\Delta r$ (planar)	$\Delta r$ (twisted)
GAS*	1	0,764	0,936
	2	1,285	1,091
ACN*	1	1,605	3,340
	2	0,934	2,743

**\*GAS = fase gasosa, ACN = acetonitrila,**

As análises da geometria planar apresentam valores de  $\Delta r$  de 0,764 Å e 1,285 Å quando excitada para os estados S1 e S2, respectivamente, em fase gasosa. Estes resultados indicam que uma maior separação espacial entre o par elétron-lacuna pode ser observada na excitação  $S_0 \rightarrow S_2$ . Quando em efeito de acetonitrila, a tendência é invertida, indicando que a separação ocorre melhor na excitação ao primeiro estado excitado ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) do que ao segundo ( $S_0 \rightarrow S_2$ ). Quando se analisa a geometria *twisted*, pode-se notar que os valores do índice tendem a repetir o comportamento da geometria planar, mas com menor diferença na

fase gasosa. Em acetonitrila a excitação apresenta valores mais elevados, indicando que esta geometria aprimora o caráter ICT de ambas as transições e ainda diferencia que a excitação  $S_0 \rightarrow S_1$  apresenta caráter ICT mais forte do que a  $S_0 \rightarrow S_2$ .

Os resultados acima indicam que  $\Delta r$  é um descritor capaz de discernir o quão forte é o caráter ICT de certa excitação de interesse. Apesar de os desenvolvedores especificarem que existem valores de delimitação entre LE e ICT dependendo do tipo de funcional empregado (GUIDO, 2013), a análise dos resultados da tabela 2 não demonstra esta capacidade. O observado aqui é que a decisão de quando uma excitação é uma LE ou uma ICT, só é possível pela comparação dos resultados de duas excitações diferentes para determinar apenas qual assume maior caráter ICT. Uma melhor compreensão pode ser feita ao considerar que, por exemplo,  $\Delta r = 2 \text{ \AA}$  pode indicar forte caráter ICT em moléculas pequenas, mas caráter LE em moléculas grandes.

Um ponto a se notar quando se trabalha com este índice, é que os valores obtidos em uma molécula só podem ser utilizados para efeitos de comparação com diferentes excitações da mesma molécula. Outro fato que deve ser levado em consideração, é que a análise por este índice é feita considerando sempre o par elétron-lacuna, ou seja, a transferência de um elétron. Ao se trabalhar com este tipo de fenômeno não se considera ao excitar eletronicamente uma molécula, uma “transferência parcial”, algo que pode ser observado ao trabalhar com transferência de densidade eletrônica, como será discutido a seguir.

## 5.2 $D_{CT}$

As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados obtidos utilizando o índice  $D_{CT}$ , para a DMABN de geometria planar e *twisted*, respectivamente. Ao utilizarmos o software MULTIWFN para a obtenção do  $D_{CT}$ , outras grandezas são prontamente calculadas, como a variação do momentum de dipolo da excitação ( $\mu_{CT}$ ), a quantidade de carga transferida ( $q_{CT}$ ), a sobreposição das regiões de aumento e diminuição, e um índice auxiliar H, que mede a metade da soma das posições dos centroides ao longo do eixo da molécula. O objetivo por trás deste índice auxiliar é compará-lo ao valor obtido de  $D_{CT}$ . O artigo de referência descreve que quando  $D_{CT} > H$ , a transição é classificada como ICT, e quando  $D_{CT} < H$ , a transição exhibe caráter LE. Entretanto, este índice apenas poderá ser utilizado em casos especiais, como corantes de estrutura linear.



Tabela 3: Resultados de  $D_{CT}$  para DMABN planar para as duas primeiras excitações em fase gasosa e acetonitrila

Solvente	$S_0 \rightarrow S_x$	$\mu_{CT}$	$q_{CT}$	$D_{CT}$	H	<i>Sobreposição</i>
GAS*	1	1,804	0,497	0,756	2,669	0,933
	2	3,071	0,418	1,530	2,590	0,926
ACN*	1	5,328	0,519	2,138	2,660	0,884
	2	2,687	0,577	0,969	2,706	0,915

\*GAS = fase gasosa, ACN = acetonitrila,  $D_{CT}$  e H são medidos em angstroms,  $\mu_{CT}$  é dado em debye e *Sobreposição* é adimensional

Tabela 4: Resultados de DCT para DMABN *twisted* para as duas primeiras excitações em fase gasosa e acetonitrila

Solvente	$S_0 \rightarrow S_x$	$\mu_{CT}$	$q_{CT}$	$D_{CT}$	H	<i>Sobreposição</i>
GAS*	1	0,000	0,000	1,170	2,572	0,897
	2	0,393	0,653	0,125	2,435	0,947
ACN*	1	13,200	1,075	2,556	2,518	0,765
	2	12,210	1,143	2,225	2,404	0,770

\*GAS = fase gasosa, ACN = acetonitrila,  $D_{CT}$  e H são medidos em angstroms,  $\mu_{CT}$  é dado em debye e *Sobreposição* é adimensional

A análise através deste índice é feita pelo conjunto de parâmetros medidos. Em uma transição do tipo ICT são esperados valores altos para  $\mu_{CT}$  e  $D_{CT}$  (grande variação do momento de dipolo e grande distância entre os centroides das regiões de aumento e diminuição de densidade eletrônica), valores próximos a 1 para  $q_{CT}$  (sendo 1 referente à densidade eletrônica deslocada referente à carga de um elétron transferido e 0 a nenhum deslocamento) e valores baixos para a sobreposição (sendo 0 uma separação espacial perfeita das regiões de variação de densidade eletrônica, e 1 à sobreposição total). A situação contrária seria a esperada para uma transição tipo LE.

Na tabela 3, é possível verificar que, em fase gasosa, para  $S_0 \rightarrow S_1$  foram obtidos menores valores para  $\mu_{CT}$  e  $D_{CT}$ , maiores valores de *Sobreposição*, e pouca variação nos valores de  $q_{CT}$  quando comparados com a excitação ao segundo estado excitado. Isso sugere que um caráter ICT mais forte é presente na transição  $S_0 \rightarrow S_2$ . Ao adicionarmos efeito de solvente, a situação claramente é invertida, característica constante na literatura e discutida anteriormente.

Sendo DMABN uma molécula considerada linear, é possível utilizar o índice auxiliar H. Apesar de em nenhum dos casos terem sido obtidos valores de  $D_{CT}$  maiores que H, pode-se afirmar que ainda assim existe uma maior distância entre centroides envolvida nas excitações  $S_0 \rightarrow S_2$  quando em fase gasosa e  $S_0 \rightarrow S_1$  quando em efeito de acetonitrila, seguindo a tendência esperada.

Ao analisarmos os resultados constantes na tabela 4, para a geometria *twisted*, podemos notar uma situação muito mais acentuada. Em fase gasosa, nenhuma das duas transições demonstra caráter ICT. Assim como visto no descritor anterior, tanto  $S_0 \rightarrow S_1$  quanto  $S_0 \rightarrow S_2$  demonstram grande caráter LE. Baixos valores de  $\mu_{CT}$ ,  $q_{CT}$  e  $D_{CT}$ , acompanhados de valores de *Sobreposição* próximos a 1, denotam transição de caráter LE próximo à idealidade.

A situação se inverte de forma brusca ao adicionarmos efeito de solvente. A geometria *twisted* é citada como prejudicial ao caráter LE das excitações (SERRANO-ANDRES, 1995; GEORGIEVA, 2015), mas as variações observadas ao se considerar o efeito do solvente, mostraram que este apresenta papel fundamental. Os altos valores de  $\mu_{CT}$  demonstram o alto caráter de ICT, mesmo para a transição onde não seria esperado.  $q_{CT}$  próximo a 1 significa que a transição foi efetiva em relação a transferência de carga, e *Sobreposição* menores que na geometria planar indicam que a separação espacial se tornou mais eficiente. Destaca-se o caso da transição  $S_0 \rightarrow S_1$  em acetonitrila, onde podemos verificar que  $D_{CT} > H$ , algo esperado apenas em transições de forte caráter ICT.

Ao que se refere às características qualitativas das transições da molécula DMABN, nenhuma foi desconsiderada com este índice. O parâmetro  $q_{CT}$  confere ao conjunto um aspecto quantitativo, algo não presente no descritor anteriormente discutido, e um ponto que deve ser levado em conta, quando apropriado, é o índice auxiliar H, que pode ser considerado como um delimitador do caráter da transição. Outro ponto que deve também ser analisado com atenção, é o valor que pode ser obtido para a sobreposição. Este parâmetro pode ser subestimado ao se analisar moléculas pequenas como a DMABN, uma vez que mesmo ao analisarmos a geometria que induz a um maior caráter ICT (SCHMIDT-MENDE, 2015; NAZERUDDIN, 1993; MATHEW, 2014), este parâmetro não obteve grande variação. Em geral, o conjunto de dados obtidos ao utilizar este descritor confere maior segurança ao pesquisador que o utiliza, uma vez que leva em consideração um grande número fatores, e não apenas um.

Dos índices analisados, é possível observar que, de forma satisfatória, a proposta foi cumprida por  $\Delta r$  e  $D_{CT}$ . A descrição a partir destes índices seguiu os resultados esperados conforme a literatura (SCHMIDT-MENDE, 2015; NAZERUDDIN, 1993), e esta tendência pode ser devido ao fato de considerarem as variações da densidade eletrônica para suas determinações. O diferencial que fez com que uma decisão fosse tomada foi a maior gama de ferramentas apresentada pelo índice  $D_{CT}$ . A quantidade de carga transferida ( $q_{CT}$ ) é um índice auxiliar que, se considerado em moléculas maiores, será de grande interesse para futuras pesquisas devido sua importância em diversas aplicações, como em corantes para células solares, por exemplo. A análise do caráter de uma transição pode ser desafiadora, mas a segurança que estas diversas ferramentas auxiliares podem fornecer ao pesquisador é definitivamente um fator positivo. Portanto, o índice  $D_{CT}$  foi considerado como mais adequado, e foi utilizado no estudo de um grupo de moléculas de corantes que apresentam estrutura D- $\pi$ -A, com potencial uso como sensibilizantes em células solares.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO: CORANTES D- $\pi$ -A

As moléculas escolhidas para o teste final do índice escolhido são apresentadas na Figura 4. Estas moléculas foram escolhidas por apresentarem um grupo de alta densidade eletrônica (Carbazol) para atuar como grupo doador de elétrons, ligados por uma ponte  $\pi$ -conjugada (anel benzeno e ligação dupla) e diferentes grupos retiradores de elétrons, mudando apenas o número de átomos de oxigênio ligados ao enxofre ( A ) = 0, B ) = 1, C ) = 2 ).

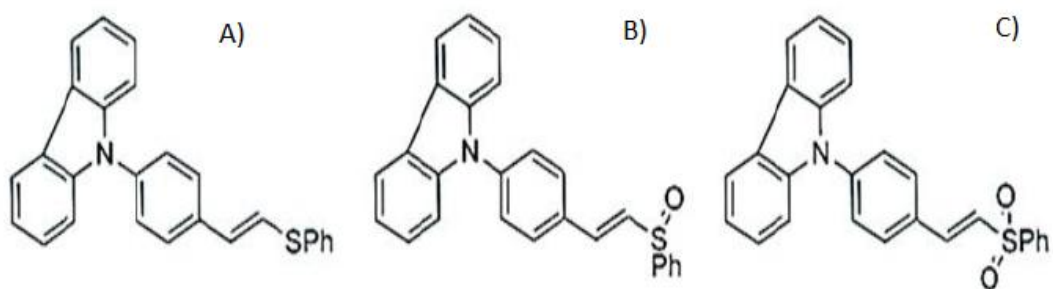


Figura 4: Moléculas de estrutura D- $\pi$ -A.

A escolha de um corante que se adeque à aplicação em células solares envolve diversas propriedades eletrônicas de interesse, e a transferência de carga ao longo da molécula é uma delas. Apresentar um efeito *push-pull* de considerável força é de grande interesse para que a transferência de carga seja eficaz, e uma vez que uma boa separação espacial entre HOMO e LUMO nem sempre pode ser detectada visualmente, a utilização de métodos descritores se torna essencial.

A tabela 7 exhibe o comportamento foto-físico das moléculas A, B e C, e a figura 5 mostra os orbitais moleculares envolvidos nas transições de maior probabilidade para as moléculas A, B e C.

Tabela 5: Dados foto-físicos calculados para as moléculas A, B e C. O  $\lambda_{\text{abs}}$  é o comprimento de onda máximo de absorção (nm) e  $f_e$  é a força do oscilador.

Molécula	$\lambda_{\text{ABS}}$	$f_e$	Orbitais
A	298,94	1,06	H $\rightarrow$ L
B	298,10	0,85	H $\rightarrow$ L
C	314,24	0,76	H $\rightarrow$ L

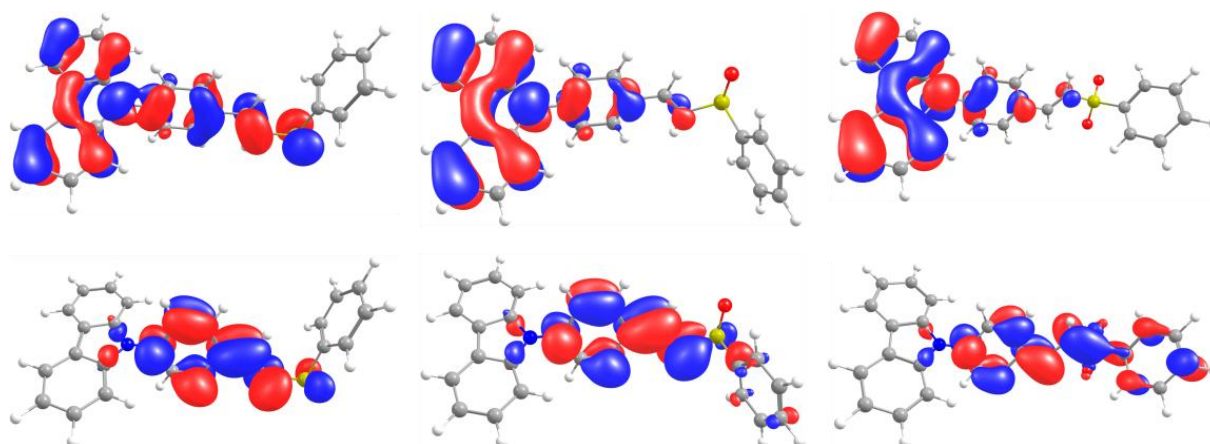


Figura 5: HOMO (acima) e LUMO (abaixo) das moléculas A (esquerda), B (centro) e C (direita).

A observação das posições espaciais de HOMO e LUMO demonstra a posição do HOMO sempre na porção doadora de elétrons, enquanto o LUMO está posicionado tanto na ponte conjugada, quanto na região retiradora de elétrons. Conforme átomos de oxigênio são adicionados, o caráter de retirador de elétrons do grupo aceptor é reforçado, algo que se reflete na tendência do LUMO de se deslocar na direção do grupo retirador. Um descritor de carga que descreva corretamente deve demonstrar esta tendência em sua análise. A tabela 8 mostra resultados de  $D_{CT}$  para as moléculas A, B e C.

Tabela 6: Resultados de  $D_{CT}$  para as moléculas A, B e C em acetonitrila

Molécula	$\mu_{CT}$	$q_{CT}$	$D_{CT}$	<i>Sobreposição</i>
A	0,392	0,554	0,150	0,948
B	11,021	0,712	3,222	0,827
C	15,408	0,821	3,909	0,796

$D_{CT}$  e H são medidos em angstroms,  $\mu_{CT}$  é dado em debye e sobreposição é adimensional

É possível observar que os índices, para a molécula A, demonstram uma transição de alto caráter LE.  $\mu_{CT}$  perto de 0,  $D_{CT}$  baixo e *Sobreposição* perto de 1. As imagens dos orbitais envolvidos na transição  $S_0 \rightarrow S_1$  desta molécula demonstram uma grande sobreposição destes orbitais, o que confirma o caráter LE obtido pelo descritor.

Para a molécula B, o orbital LUMO é deslocado para o grupo retirador. Este deslocamento diminui a sobreposição e aumenta o caráter ICT desta transição, comportamento que pode ser observado com os altos valores de variação do momentum de

dipolo, carga transferida e distância entre os centroides das regiões de aumento e diminuição de densidade eletrônica.

Ao compararmos os valores da molécula C com as outras duas, podemos observar um grande aumento de  $D_{CT}$ ,  $q_{CT}$  e  $\mu_{CT}$  e diminuição da sobreposição, o que indica o maior caráter ICT em comparação com as outras moléculas.

A soma destes fatores, resultados obtidos a partir do índice  $D_{CT}$  e a boa separação espacial dos orbitais HOMO e LUMO, demonstram o forte caráter ICT das moléculas B e C. Assim, pode-se concluir que o índice  $D_{CT}$  descreve de forma satisfatória as características esperadas ao se observar os orbitais HOMO e LUMO, demonstrando a tendência de maior ICT conforme a separação espacial dos orbitais aumenta.

## 7 CONCLUSÃO

O estudo de fenômenos fundamentais, como transferência de carga intramolecular, é de grande importância, e o avanço em métodos computacionais que conseguem descrever corretamente este processo pode contribuir de forma significativa para futuras pesquisas em diversas áreas.

Nesse trabalho foram utilizados métodos computacionais para o estudo de transferência de carga intramolecular. Diferentes índices descritores foram testados para determinação do caráter de excitações eletrônicas de moléculas com estrutura D- $\pi$ -A na molécula DMABN, de forma a avaliar suas eficiências. O descritor  $D_{CT}$  foi o que melhor atendeu as expectativas, descrevendo de forma mais adequada as características dos sistemas de interesse. Cumprindo com o que foi proposto para o trabalho, a aplicação deste descritor em um grupo de moléculas maiores de estrutura semelhante também foi executada, demonstrando robustez em suas determinações, mantendo o parecer antes deferido sobre a segurança de determinação deste descritor.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGRAWAL S., ENGLISH S. J. , K. RAVINDRANATHAN THAMPI. J. M. D.  
MACELROY, Perspective on ab initio molecular simulation of excited state properties os organic dye molecules in dye-sensitized solar cells, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 14, 12044, 2012
- BALASINGAM, SURESH;, Improvement of dye-sensitized solar cells toward the broader light harvesting of the solar spectrum, **Chem Comm**, 49, 1471, 2013
- BERNINI A., ZANI L., CALAMANTE M., REGINATO G., MODRINI A., TADDEI M., BASOSI R., SINICROPI A., Excited State Geometries and Vertical Emission Energies of Solvated Dyes for DSSC: A PCM/TD-DFT Benchmark Study, **J. Chem. Theory Comput.**, 10, 3925, 2014
- BRENEMAN C. M., WIBERG K. B., Determining Atom-Centered Monopoles from Molecular Electrostatic Potentials. The Need for High Sampling Density in Formamide Conformational Analysis, **Journal of Computational Chemistry**, 11, 361, 1990
- DEMOULIN B., EL-TAHAWY M. M. T., NENOV A., GARAVELLI M., LE BAHERS T., Intramolecular photo-induced charge transfer in visual retinal chromophore mimics: electron density-based indices at the TD-DFT and post-HF levels, **Theor Chem Acc**, 135:96, 2016
- DUNNING JR T. H., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, **J. Chem. Phys.**, 90 (2), 1989
- FRISCH M. J. ET AL. Gaussian 09, Revision D.01
- GEORGIEVA I., AQUINO A. J. A., PLASSER F., TRENDAFILOVA N., KÖHN A., LISCHKA H., Intramolecular Charge-Transfer Excited-State Processes in 4-(N,N-Dimethylamino) benzonitrile: The Role of Twisting and the ps\* State, **Journal of Physical Chemistry**, 119, 6232-6243, 2015
- GUIDO C. A., CORTONA P., MENNUCCI B., ADAMO C., On the Metric of Charge Transfer Molecular Excitations: A Simple Chemical Descriptor, **J. Chem. Theory Comput.**, 9, 3118–3126, 2013



HOHENBERG, P.; KOHN, W., Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, 136 (3B), B864-B871, 1964

[http://ftp.cptec.inpe.br/labren/publ/livros/brazil\\_solar\\_atlas\\_R1.pdf](http://ftp.cptec.inpe.br/labren/publ/livros/brazil_solar_atlas_R1.pdf) - Acesso em 05 de outubro 2016

<http://www.chemcraftprog.com>

[http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-Energia\\_Solar\(3\).pdf](http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-Energia_Solar(3).pdf) – Acesso em 05 outubro 2016

<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioFinal.aspx?anoColeta=2016&anoFimColeta=2015> – Acesso em 05 outubro 2016

IGLESIAS R. S., CAMPO L. F., RODEMBUSCH F. S., STEFANI V., Time-Dependent DFT-PCM Investigation of the Photophysics of ES IPT-Exhibiting Benzazole Dyes, **International Journal of Quantum Chemistry**, 108, 2334–2339, 2008

JACQUEMIN D, LE BAHERS T, ADAMO C, CIOFINI I, What is the “best” atomic charge model to describe through-space charge-transfer excitations?, **Phys Chem Chem Phys**, 14, 5383–5388, 2012

KOHN, W.; SHAM, L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, 140 (4A), A1133-A1138, 1965

LE BAHERS T., ADAMO C., CIOFINI I., A Qualitative Index of Spatial Extent in Charge-Transfer Excitations, **J. Chem. Theory Comput.**, 7, 2498–2506, 2011

LIANG M., CHEN J., Review - Arylamine organic dyes for DSSCs Review - Arylamine organic dyes for DSSCs, **Chem. Soc. Rev.**, 42, 3453, 2013

LU T., CHEN F., Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer, **J. Comp. Chem.** 33, 580-592, 2012

MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S., Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão, *Revista Virtual de Química*, 7, 126, 2014

MATHEW S., YELLA A., GAO P., HUMPHRY-BAKER R., CURCHOD B. F. E., ASHARI-ASTANI N., TAVERNELLI I., ROTH LISBERGER U., NAZEERUDDIN M. K.,

- GRÄTZEL M., Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, **Nature Chemistry**, Feb, 2014
- NAZERUDDIN M. K., KAY A., RODICIO I., HUMPHRY-BAKER R., MÜLLER E., LISKA P., VLACHOPOULOS N., GRÄTZEL M., Conversion of Light to Electricity by cis-X<sub>2</sub>Bis(2,2'-bipyridil-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes, **J. Am. Chem. Soc.**, 115, 6382-6390, 1993
- PAPAJAK E., ZHENG J., LEVERENTZ H. R., TRUHLAR D. G., Perspectives on Basis Sets Beautiful: Seasonal Plantings of Diffuse Basis Functions, **J. Chem. Theory and Comput.**, 7, 3027, 2011
- PASTORE M., MOSCONI E., ANGELIS F., GRÄTZEL M., A Computational Investigation of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Benchmark, Strategies, and Open Issues, **J. Phys. Chem. C.**, 114, 7205, 2010
- PEACH M. J. G., BENFIELD P., HELGAKER T., TOZER D. J., Excitation energies in density functional theory: An evaluation and a diagnostic test, **Journal of Chemical Physics**, 128, 044118, 2008
- SCHMIDT-MENDE L., ZAKEERUDDIN S. M., GRÄTZEL M., Efficiency improvement in solid-state-dye-sensitized photovoltaics with an amphiphilic Ruthenium-dye, **Applied Physics Letter**, 86, 013504, 2015
- SERRANO-ANDRÉS L. MERCHÁN M., BJÖRN O. ROOS, ROLAND LINDH, Theoretical Study of the Internal Charge Transfer in Aminobenzonitriles, **Journal of American Chemical Society**, 117, 3189-3204, 1995
- TOMASI J., MENNUCCI B., CAMMI R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Model, **Chem. Rev.**, 105, 2999-3093, 2005