



Universidade de Brasília (UnB)

Instituto de Química (IQ)

Curso de Graduação Bacharelado em Química Tecnológica

Pierre Carlos de Souza Junior

Estudo Teórico de Efeitos Solvatocrômicos e Modificação Estrutural de  
Cromóforos Sensibilizadores de Células Solares Derivados de  
Benzotiadiazolas via Cálculos DFT e Simulações Monte Carlo

Brasília – DF

2023

**Pierre Carlos de Souza Junior**

Estudo Teórico de Efeitos Solvatocrômicos e Modificação Estrutural de Cromóforos Sensibilizadores de Células Solares Derivados de Benzotiadiazolas via Cálculos DFT e Simulações Monte Carlo

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em Química Tecnológica.

**Orientador:** Prof. Dr. Daniel Francisco Scalabrini Machado

Brasília – DF

2023

## Resumo

Este trabalho utilizou ferramentas da química computacional para explorar a capacidade de transferência de carga de moléculas orgânicas em solução para aplicação em dispositivos DSSCs. Inicialmente, foram escolhidos fragmentos de moléculas específicos e foram realizados cálculos utilizando o modelo *Conductor-Like Polarizable Continuum* (PCM) – modelo implícito. Com base nos resultados obtidos, o número de moléculas foi reduzido para as mais promissoras empregando como critério de seleção as propriedades fotofísicas. As moléculas selecionadas são cromóforos com propriedades de Transferência de Carga Intermolecular. Os métodos de simulação molecular clássica de Monte Carlo (MC) com campos de força OPLS-AA se mostraram eficientes para descrição de propriedades de equilíbrio. As propriedades optoeletrônicas de moléculas selecionadas foram obtidas empregando o funcional de troca-correlação B3LYP. A análise do conjunto de funções base demonstrou que as propriedades são adequadamente descritas empregando o conjunto 6-31G(d,p).

Palavras-Chave: Benzotiadiazolas, Tiofeno, TDDFT, QM/MM, ASEC, UV-Vis, Monte Carlo

## Abstract

In this thesis, we used computational chemistry tools to explore the charge transfer capability of organic molecules in solution. Initially, specific molecular fragments were chosen and calculations were performed using the Conductor-Like Polarizable Continuum (PCM) - an implicit model. Based on the results obtained, the number of molecules was reduced to the most promising ones using photophysical properties as the selection criteria. The selected molecules are chromophores with Intermolecular Charge Transfer properties. Classical molecular simulation methods of Monte Carlo (MC) with OPLS-AA force fields proved to be efficient for describing equilibrium properties. The optoelectronic properties of selected molecules were obtained using the B3LYP exchange-correlation functional. The analysis of the basis set functions showed that the properties are adequately described using the 6-31G(d,p) set.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Diagrama de funcionamento de uma célula DSSC envolvendo um corante fotossensibilizador, um eletrólito $I_3^-/I^-$ , um anodo de $TiO_2$ e um catodo de Pt. Modificado de Xu e colaboradores, 2008. <sup>12</sup> .....	2
<b>Figura 2.</b> Cromóforos derivados de Benzotiadiazola recentemente sintetizados para aplicação em dispositivos DSSC: <b>RK1</b> , <sup>17</sup> <b>YKP-88</b> , <sup>18</sup> <b>YKP-137</b> , <b>DJ-214</b> , <b>MG-207</b> e <b>MG-214</b> . <sup>19</sup> .....	4
<b>Figura 3.</b> Estrutura molecular das unidades constituintes dos cromóforos do tipo D- $\pi$ -A investigados neste trabalho.....	15
<b>Figura 4.</b> Protótipo estrutural de um cromóforo formado por uma possível combinação de doador trifenilamina, espaçadores etilenodioxítiofeno e benzotiadiazola e acceptor ácido cianoacético. ....	16
<b>Figura 5.</b> Caixas de Simulação MC dos cromóforos <b>(A)</b> BCDH, <b>(B)</b> BCDI, <b>(C)</b> BDCH e <b>(D)</b> BDCI em metanol. As arestas foram definidas para representar a densidade experimental do solvente na temperatura de 298K e pressão de 1 atm. As caixas estão dispostas ao longo do eixo perpendicular do núcleo de benzotiadiazola. Valores das arestas são <b>(A)</b> 51,58 Å, <b>(B)</b> 51,76 Å, <b>(C)</b> 51,69 Å e <b>(D)</b> 51,71 Å. ....	18
<b>Figura 6.</b> Esquema de geração da configuração eletrostática média do solvente (ASEC) a partir de simulações Monte Carlo. Seleciona-se $\eta$ configurações descorrelacionadas da dinâmica mantendo o soluto rígido e fixado no centro da caixa. Sobre põe-se as $\eta$ configurações e normaliza as cargas parciais atômicas da molécula de solvente. ....	19
<b>Figura 7.</b> Comparação entre o conjunto de funções de base e arquitetura molecular dos cromóforos sensibilizadores nos orbitais moleculares de fronteira envolvidos na transição eletrônica $S_0 \rightarrow S_1$ que está associada a banda de maior comprimento de onda. ....	22
<b>Figura 8.</b> Efeito do conjunto de funções de base nos cálculos TD-DFT sobre <b>(A)</b> comprimento de onda da excitação de menor energia e <b>(B)</b> , forças de oscilador que acopla o estado fundamental e o primeiro estado excitado para os diversos cromóforos estudados.....	24
<b>Figura 9.</b> Espectro de absorção (UV-Vis) teórico dos cromóforos em solvente implícito determinado empregando o conjunto de funções de base 6-31G(d,p). ....	25
<b>Figura 10.</b> Evolução da densidade e da entalpia conformacional dos cromóforos nas simulações de produção que trataram o soluto com estrutura rígida e flexível. ....	26
<b>Figura 11.</b> Função de distribuição radial de pares $gr$ entre os cromóforos que empregam o doador trifenilamina e as moléculas do solvente determinados a partir de simulações Monte Carlo considerando a estrutura do soluto rígida e flexível.....	27
<b>Figura 12.</b> Sobreposição de 100 configurações descorrelacionadas dos cromóforos <b>(A)</b> BCDH, <b>(B)</b> BCDI, <b>(C)</b> BDCH, <b>(D)</b> BDCI. ....	29
<b>Figura 13.</b> Distribuição diedral das principais torções entre os espaçadores $\pi$ e os grupos doadores e aceptores para o cromóforo BCDH.....	30
<b>Figura 14.</b> Distribuição diedral das principais torções entre os espaçadores $\pi$ e os grupos doadores e aceptores para o cromóforo BCDI. ....	31
<b>Figura 15.</b> Distribuição diedral das principais torções entre os espaçadores $\pi$ e os grupos doadores e aceptores para o cromóforo BDCH.....	32
<b>Figura 16.</b> Distribuição diedral das principais torções entre os espaçadores $\pi$ e os grupos doadores e aceptores para o cromóforo BDCI. ....	33
<b>Figura 17.</b> Espectro de absorção (UV-Vis) teórico dos cromóforos utilizando o método ASEC de solvatação. ....	34
<b>Figura 18.</b> Comparação entre o método implícito e ASEC de solvatação no espectro de absorção UV-vis para os cromóforos selecionados.....	35

<b>Figura 19.</b> Camada de solvatação de uma configuração descorrelacionada extraída da simulação CBMC do cromóforo BCDH em metanol. A primeira camada de solvatação contém 26 moléculas de metanol.....	37
<b>Figura 20.</b> Espectro de absorção UV-vis para o cromóforo BCDH. (A) Convolução sobre osciladores obtidos a partir de 100 configurações com 26 moléculas explícitas de metanol. (B) comparação entre os três métodos de solvatação. ....	39
<b>Figura A 1.</b> Histogramas de distribuição relativa dos valores de entalpia conformacional por partícula e densidade da solução do cromóforo BCDH. Hc/N em kcal·mol <sup>-1</sup> e ρ g·cm <sup>-3</sup> . ....	47
<b>Figura A 2.</b> Histogramas de distribuição relativa dos valores de entalpia conformacional por partícula e densidade da solução do cromóforo BCDI. Hc/N em kcal·mol <sup>-1</sup> e ρ g·cm <sup>-3</sup> . ....	48
<b>Figura A 3.</b> Histogramas de distribuição relativa dos valores de entalpia conformacional por partícula e densidade da solução do cromóforo BDCH. Hc/N em kcal·mol <sup>-1</sup> e ρ g·cm <sup>-3</sup> . ....	49
<b>Figura A 4.</b> Histogramas de distribuição relativa dos valores de entalpia conformacional por partícula e densidade da solução do cromóforo BDCI. Hc/N em kcal·mol <sup>-1</sup> e ρ g·cm <sup>-3</sup> . ....	50

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Comparação entre as forças de oscilador ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) e a eficiência de coleta de luz (Light Harvesting Efficiency) <sup>41</sup> obtidas com os modelos de solvatação CPMC, (ASEC) dos cromóforos selecionados.....	36
<b>Tabela 2.</b> Comparação entre as forças de oscilador ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) e a eficiência de coleta de luz (Light Harvesting Efficiency) <sup>41</sup> obtidas com os modelos de solvatação CPMC, (ASEC), [Explícito] do cromóforo BCDH.....	40

## Sumário

Introdução.....	1
<b>1. Fundamentação Teórica .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1 Propriedades Eletrônicas.....</b>	<b>7</b>
<b>1.2 Método QM/MM .....</b>	<b>9</b>
<b>1.2.1 Configurational Bias Monte Carlo (CBMC).....</b>	<b>13</b>
<b>2. Objetivos .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 Gerais .....</b>	<b>14</b>
<b>2.2 Específicos .....</b>	<b>14</b>
<b>3. Metodologia .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1 Método ASEC .....</b>	<b>18</b>
<b>4. Resultados e Discussões .....</b>	<b>20</b>
<b>4.1 Modelo Implícito .....</b>	<b>20</b>
<b>4.2 Modelo Explícito.....</b>	<b>26</b>
<b>4.3 ASEC .....</b>	<b>34</b>
<b>4.4 Camada de Solvatação .....</b>	<b>36</b>
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>40</b>
<b>6. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>43</b>
<b>7. Apêndice.....</b>	<b>47</b>



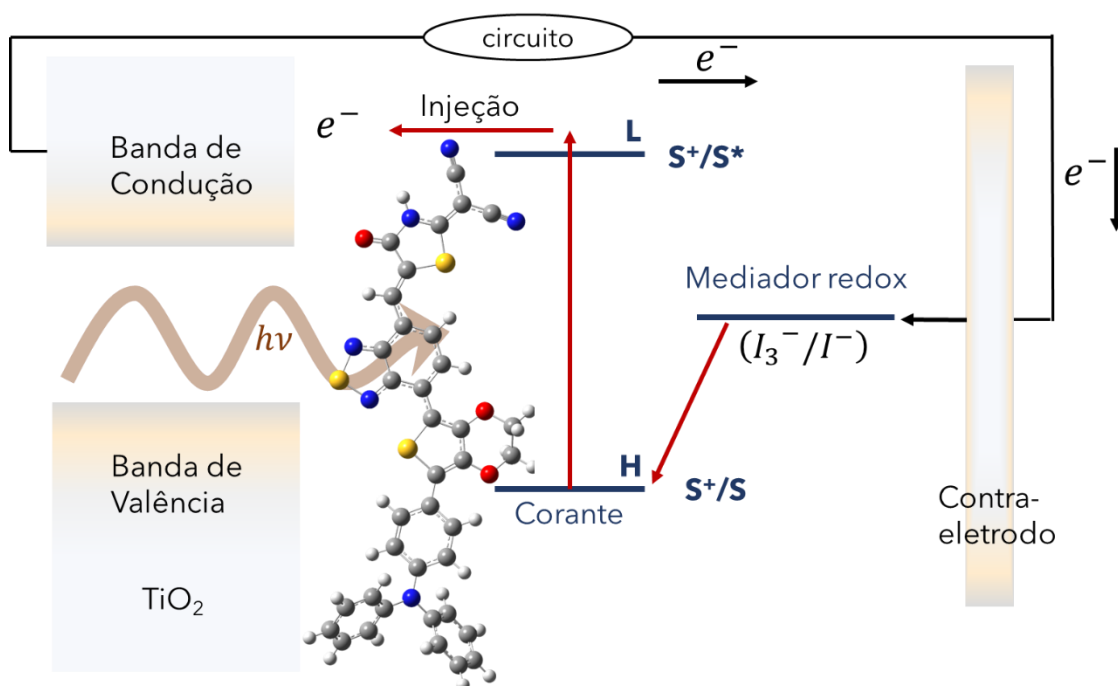
## Introdução

Pesquisas em larga escala e esforços para o desenvolvimento de novas Células Solares Sensibilizadas por Cromóforos Orgânicos (em inglês *Dye-Sensitized Solar Cells* - DSSC's) tem atraído atenção desde sua demonstração seminal de viabilidade como tecnologia fotovoltaica com bom custo-benefício.<sup>1</sup> Beneficiada pela sistemática inovação de materiais e de engenharia de dispositivos, as células com sensibilizadores baseados em rutênio, alcançaram eficiências validadas de até 11.1%.<sup>2</sup> Tendo em vista as limitadas fontes de Ru e a toxicidade de metais pesados, cromóforos orgânicos livres de metais tem recebido uma crescente atenção nos anos recentes, especialmente devido à sua alta flexibilidade no desenho e síntese molecular que pavimenta uma ampla área de exploração científica.

As DSSC's são consideradas dispositivos de conversão de energia solar ambientalmente amigáveis e de baixo custo de produção.<sup>1,3-5</sup> Em geral, os cromóforos orgânicos consistem em uma estrutura do tipo D- $\pi$ -A, isto é, uma unidade doadora de elétrons D,  $\pi$  é uma unidade espaçadora  $\pi$ -conjugada e A é uma unidade aceptora de elétrons. Este tipo de design dos cromóforos, visa, como peça-chave do funcionamento das DSSC's, utilizar o cromóforo com a função de absorver fótons e injetar os elétrons foto excitados na banda de condução do semicondutor no anodo (geralmente baseados em óxido de titânio). Os tipos mais comuns de cromóforos com arquitetura do tipo D- $\pi$ -A consistem em um grupo amina terciária como doador, o grupo ácido ciano-acético como acceptor e um fragmento de tiofeno ou seus derivados como grupos  $\pi$ -espaçadores.<sup>6-</sup><sup>10</sup> Por exemplo, a eficiência da célula de conversão de energia das DSSC's baseados em um espaçador de tiofeno pode alcançar valores promissores de 10.3%.<sup>11</sup>

A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático de uma DSSC baseado em um fotossensibilizante, o orbital molecular ocupado de maior energia HOMO e o desocupado de menor energia LUMO do corante correspondem formalmente aos potenciais de redução e oxidação no estado excitado, respectivamente. Um processo de conversão de fótons em corrente tipicamente segue uma sequência de passos: (i) o corante é excitado a partir do estado eletrônico fundamental para o estado excitado pela absorção de um fóton incidente, geralmente uma transição  $\pi - \pi^*$ . (ii) O elétron excitado é injetado na banda de condução de um semicondutor, na maioria dos casos um eletrodo de TiO<sub>2</sub>. Esta injeção

precisa ocorrer imediatamente provocando um efeito mitigante de “*quenching*” na fluorescência do corante por emissão. Esta injeção de elétron na banda de condução do  $\text{TiO}_2$  torna o corante uma espécie oxidada. (iii) Os elétrons injetados na banda de condução difundem e são transportados por um circuito externo para um contra eletrodo inerte que pode ser de Platina. (iv) O eletrólito de triiodeto é reduzido no contra-eletrodo para iodeto. (v) o corante oxidado se reduz para o estado fundamental aceitando elétrons do ânion iodeto que é oxidado à forma triiodeto ( $\text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\text{I}^-$ ). A capacidade de redução das espécies oxidadas é que determina o desempenho fotovoltaico da DSSC.<sup>12</sup>



**Figura 1.** Diagrama de funcionamento de uma célula DSSC envolvendo um corante fotossensibilizador, um eletrólito  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ , um anodo de  $\text{TiO}_2$  e um catodo de Pt. Modificado de Xu e colaboradores, 2008.<sup>12</sup>

Dentre os cromóforos orgânicos livres de metais, cromóforos baseados em trifenilamina (TFA) tem se mostrado promissores no desenvolvimento de DSSC's. Por exemplo, Sun e colaboradores<sup>13,14</sup> reportaram uma série de cromóforos baseados em TFA com a estrutura típica D- $\pi$ -A, em que o grupo difenilaminina atua como doador e o ácido cianoacrílico ou o fragmento rodanina-3-ácido acético atua como ancorador, enquanto o espaçador foi modificado com unidades acetilênicas ou tiofênicas. Particularmente, o cromóforo denominado **D5L2A1** com o ancorador ácido cianoacrílico exibiu uma eficiência de conversão de energia em torno de 6%. Entretanto, seu análogo, denominado **D5L2A3**, com o ancorador rodanina-3-ácido acético exibiu eficiência muito menor, cerca

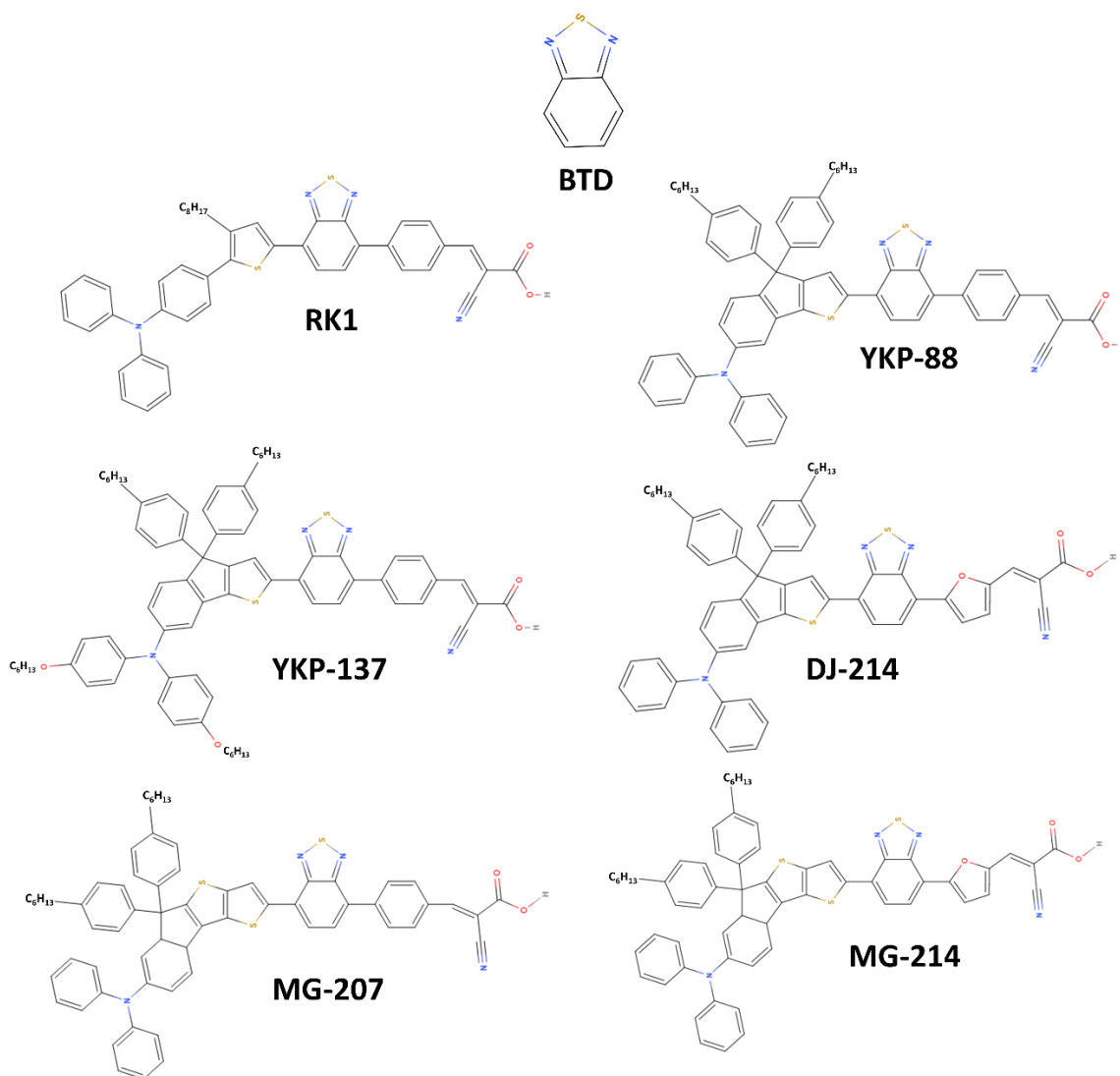
de 1.7%. Resultados como estes relatados na literatura levantam a questão de como a parte de ancoragem afeta a conversão de energia nas DSSC's.

Estas diferenças podem estar atreladas às diferenças de geometrias moleculares, excitações eletrônicas e estrutura eletrônica do cromóforo antes e após a sensibilização do semicondutor que merecem uma investigação detalhada. Neste contexto, a química computacional é uma ferramenta de extrema relevância, auxiliando estudos experimentais tanto a elucidar os processos químicos e fotoquímicos em nível molecular como também possivelmente limitando o número de testes de triagem necessários para selecionar o melhor composto para uma determinada aplicação. Desta forma, a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e sua variante dependente do tempo (TDDFT) tem se apresentado como ferramentas valiosas para revelar propriedades moleculares das geometrias no estado fundamental e excitados, foto excitações e propriedades eletrônicas que beneficiam a síntese racional de novos materiais funcionais.<sup>15,16</sup>

Nos últimos anos, fotossensibilizadores baseados em benzotiadiazolas (BTD), Figura 2, com arquiteturas moleculares relativamente simples foram explorados experimentalmente. Joly e colaboradores desenvolveram um pigmento contendo BTD, denominado com **RK1** alcançou eficiência de 10,2% em condições padrão e alta estabilidade.<sup>17</sup> Em 2018, Xu e colaboradores propuseram outro sensibilizador derivado de BTD denominado de **YKP-88** com eficiência similar de 10,35%.<sup>18</sup> Trabalhos do mesmo grupo, como o desenvolvido por Godfroy e colaboradores desenvolveram quatro cromóforos de BTD, mas desta vez aplicando-os conjuntamente para obter um efeito de cosensibilização. Empregando os cromóforos **YPK-137**, **DJ-214**, **MG-207** e **MG-214**, alcançaram eficiências fotovoltaicas entre 7,0% e 9,8%.<sup>19</sup> Desta forma, a presença do heterociclo BTD apresenta características ópticas bastante atraentes. Estes estudos motivaram a escolha do núcleo BTD como cromóforo base para estudar teoricamente suas propriedades fotofísicas em ambiente solvatado.

Comumente, a viabilidade de um cromóforo orgânico visando aplicações fotovoltaicas é analisada através do espectro de absorção UV-vis. Esta análise é importante para caracterizar a eficiência do sensibilizador que deve apresentar altos coeficientes de extinção molar afim de coletar os fótons mais abundantes do espectro solar que se encontram majoritariamente na região do visível e IV-próximo.<sup>20</sup> O estudos experimentais destas propriedades fotofísicas de absorção são conduzidos em solventes majoritariamente polares, como metanol,<sup>12,21</sup> e etanol<sup>15</sup>, embora solventes apolares como

diclorometano também possam ser empregados.<sup>19</sup> Efeitos solvatocrômicos podem modificar drasticamente os espectros de absorção do cromóforo em estudo e consequentemente, estes efeitos precisam ser incluídos de alguma forma em modelos teóricos de cálculos destas propriedades.



**Figura 2.** Cromóforos derivados de Benzotriazolona recentemente sintetizados para aplicação em dispositivos DSSC: **RK1**,<sup>17</sup> **YKP-88**,<sup>18</sup> **YKP-137**, **DJ-214**, **MG-207** e **MG-214**.<sup>19</sup>

O modelo teórico de tratamento de solvente mais popular é baseado na inclusão implícita do solvente, conhecido como *Polarizable Continuum Models* (PCM), que apresentam baixo custo computacional, porém suas limitações são conhecidas,<sup>22</sup> quando interações intermoleculares específicas são importantes. Nestes casos, o emprego de métodos explícitos de solvatação são alternativas atraentes ao PCM, uma vez que as moléculas de solvente (clássica ou quântica) é incorporada no sistema-alvo. Nos métodos explícitos, equações de movimento, sejam elas clássicas ou quânticas, são resolvidas

recursivamente distribuindo as moléculas do solvente ao redor do soluto. Dentre esses métodos, os mais difundidos para tratamento explícito do efeito de solvente são as dinâmicas moleculares; sejam elas clássicas ou quânticas. Esse tipo de tratamento é mais robusto, levando em consideração fatores comumente desprezados pelas metodologias implícitas (por exemplo, efeitos de longo alcance que ocorrem em líquidos reais), porém, essa metodologia é pouco eficiente devido ao custo computacional elevado de uma dinâmica quântica. Quando o interesse é voltado para propriedades de equilíbrio, os métodos de simulação molecular de Monte Carlo (MC) com campos de força clássica mostram ser uma excelente alternativa, pois é um dos menos onerosos métodos de solvatação explícita. A abordagem híbrida QM/MM sequencial (Quantum Mechanics/Molecular Mechanics), cria uma distribuição das moléculas de solvente por meio de cálculos de mecânica clássica, enquanto a propriedade de interesse é calculada por métodos de mecânica quântica que levam em consideração apenas a contribuição eletrostática da interação soluto solvente, para uma dada configuração das moléculas do solvente em torno do soluto-alvo.<sup>23</sup> A associação entre as simulações MC e a metodologia QM/MM sequencial (S-QM/MM) promove uma redução do custo computacional sem a perda da qualidade dos resultados. Entretanto, dependendo da natureza do solvente, como por exemplo solventes polares próticos que estabelecem ligações de hidrogênio com o soluto, o tratamento puramente eletrostático da abordagem S-QM/MM, podem não ser o suficiente para capturar os efeitos solvatocrômicos mais fidedignamente. Nestas situações, modelos de microsolvatação podem ser indispensáveis.

O método MC desenvolvido por Metropolis e colaboradores<sup>24</sup> (que utiliza uma amostragem a partir de uma cadeia de Markov, seguido por uma regra de aceitação ou rejeição dos estados gerados, produzindo uma configuração de equilíbrio), apresenta uma vasta gama de aplicações nos sistemas mais variados como rede de spins,<sup>25</sup> gases, líquidos e sólidos.<sup>26</sup> Porém, o método original de Metropolis apresenta dificuldades em sistemas com superfícies de energia potencial com certo grau de complexidade, como no caso de moléculas flexíveis. Para contornar estas deficiências do método MC original, uma classe de algoritmos que tem mostrado potencialidade para tratar moléculas flexíveis são os métodos denominados *Configurational Bias Monte Carlo* (CBMC), em que, de maneira geral, a estrutura molecular é quebrada em fragmentos e, então, gera moléculas, colocando os fragmentos em novas posições de maneira aleatória, porém com um viés

(*bias*) que produz, com maior frequência, estruturas mais favoráveis energeticamente, as quais levam em conta também as interações com o ambiente (solvatação).<sup>27</sup>

Os objetivos centrais deste trabalho são: investigar teoricamente como o modelo de solvatação impacta a resposta espectral de fotossensibilizadores baseados em benzotiadiazolas atuando como ponte espaçadora entre os grupos doadores e aceptores; determinar relações estrutura-propriedade que: (i) maximizem a transferência de carga intramolecular entre os grupos D-A; (ii) module os níveis de energia e desloque para o vermelho a absorção de luz. Estas características são desejáveis para melhorar a eficiência de coleta de fótons o que inevitavelmente trará melhorias a eficiência do dispositivo fotovoltaico.<sup>28</sup>

# 1. Fundamentação Teórica

## 1.1 Propriedades Eletrônicas

Para encontrar os estados quânticos permitidos em átomos e moléculas deve-se conhecer as soluções da equação de Schrödinger não-relativística e independente do tempo para  $N$  elétrons e  $M$  prótons,

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}), \quad (1.1)$$

em que  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$  é a função de onda do sistema que depende das coordenadas eletrônicas  $\{\mathbf{r}\}$  e nucleares  $\{\mathbf{R}\}$ , e  $E$  é o autovalor (energia) do auto-estado  $\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$ . O Hamiltoniano para o problema molecular ou atômico é dado por

$$\hat{H} = \hat{T}_{nuc}(\{\mathbf{R}\}) + \hat{T}_{ele}(\{\mathbf{r}\}) + \hat{V}_{nuc-ele}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) + \hat{V}_{ele-ele}(\{\mathbf{r}\}) + \hat{V}_{nuc-nuc}(\{\mathbf{R}\}), \quad (1.2)$$

de forma que os dois primeiros termos representam, respectivamente, a energia cinética dos núcleos e elétrons, enquanto os outros termos são operadores que descrevem a interação eletrostática potencial entre próton-elétron (atrativa), elétron-elétron (repulsiva) e próton-próton (repulsiva).

Apoiando-se na aproximação de Born-Oppenheimer, os movimentos dos elétrons e núcleos são desacoplados na equação de Schrödinger, com o movimento nuclear geralmente tratado de forma clássica. Ao concentrar-se apenas no problema eletrônico, a equação de Schrödinger adquire a seguinte forma:

$$\hat{H}_{ele}\psi(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) = E_{ele}\psi(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}). \quad (1.3)$$

O hamiltoniano eletrônico  $\hat{H}_{ele}$  é constituído dos seguintes operadores em unidades atômicas,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ele} &= \hat{T}_{ele}(\{\mathbf{r}\}) + \hat{V}_{nuc-ele}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) + \hat{V}_{ele-ele}(\{\mathbf{r}\}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}, \end{aligned} \quad (1.4)$$

em que  $\hat{V}_{nuc-ete}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$  indica que as coordenadas nucleares são parâmetros para o problema eletrônico e  $Z_A$  representa o número atômico do A-ésimo núcleo. O objetivo de encontrar a solução analítica da equação (1.3) não é possível para  $N > 1$ , requerendo a utilização de aproximações. A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) busca resolver o problema eletrônico, e tornou-se de grande importância para a comunidade química após as contribuições dos trabalhos de P. Hohenberg e W. Kohn. Esses trabalhos propuseram dois teoremas que garantem matematicamente que: i) a energia eletrônica exata é um funcional da densidade eletrônica  $E[\rho]$ ; ii) esse funcional energia é independente do sistema; iii) a densidade eletrônica exata  $\rho$  minimiza a energia. Embora a teoria seja precisa e elegante, nenhum dos teoremas fornece uma maneira de encontrar a densidade exata, levando pesquisadores a continuar aprimorando e desenvolvendo modelos para o funcional da densidade, resultando em uma ampla gama de aproximações que é regularmente atualizada.

A base da DFT é a ideia de que a energia e propriedades relacionadas de um sistema com elétrons podem ser calculadas a partir da distribuição de probabilidade, que representa a densidade total de elétrons,  $\rho(\mathbf{r})$ . Utilizando um conjunto de funções base, esta quantidade pode ser obtida através da seguinte equação:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{ocupado} |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.5)$$

O funcional energia na sua forma “pura” de acordo com a “receita” de Kohn-Sham é dado por<sup>29</sup>

$$E_{DFT}[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + V_{nuc-ete}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ele-ete}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.6)$$

A distribuição eletrônica usada para calcular a energia na equação (1.5) é determinada de maneira auto consistente pelas soluções das equações de Kohn-Sham, gerando assim os orbitais de Kohn-Sham  $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$ ,

$$\hat{h}\phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{KS}\phi_i^{KS}(\mathbf{r}). \quad (1.7)$$

$\hat{h}$  é o operador de Kohn-Sham dado por

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{nuc-ete}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ele-ete}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})}. \quad (1.8)$$



Os orbitais de Kohn-Sham podem ser descritos por meio de uma série de funções de base, tais como ondas planas, gaussianas, tipo Slater ou orbitais hidrogenóides. No presente estudo, empregaremos as populares funções de onda do tipo gaussianas como funções de base.

## 1.2 Método QM/MM

A investigação de propriedades químicas como espectroscopia e óptica não-linear de moléculas em soluções é crucial devido aos impactos significativos da solvatação. Modelar ambientes químicos complexos, como líquidos, é de evidente importância. Essas abordagens são classificadas em duas categorias principais: aquelas que lidam implicitamente com o solvente, modelando sua influência sobre a molécula alvo por meio de uma cavidade contendo o soluto rodeado por um dielétrico contínuo que atenda à equação de Poisson na fronteira entre a cavidade e o dielétrico; e aquelas que lidam explicitamente com o solvente, que geralmente são muito mais exigentes em termos de recursos computacionais, já que precisam lidar com informações sobre todas as moléculas da solução soluto-solvente.

Os processos convencionais de tratamento solvente envolvem a resolução iterativa das equações de movimento do sistema, ou seja, as perturbações em uma área do sistema se espalham a partir de uma configuração inicial de moléculas de solvente e soluto no espaço. Depois de um tempo adequado, é possível obter a trajetória do sistema e calcular a propriedade desejada como uma média temporal ao longo dessa trajetória. As simulações baseadas em equações clássicas são conhecidas como Simulações de Mecânica Molecular (MM), enquanto as que utilizam equações da mecânica quântica são conhecidas como Simulações Quânto-Mecânicas (QM). Além disso, existem métodos QM/MM que lidam com partes do sistema em nível quântico e partes em nível clássico.

O modelo S-QM/MM (*Sequential Quantum-Mechanics/Molecular-Mechanics*), proposto por Kaline Coutinho e Sylvio Canuto em 1997<sup>23</sup>, oferece uma solução com baixo custo computacional e alta flexibilidade para o estudo dos efeitos de solvente em sistemas orgânicos. Ao se analisar grandes quantidades de moléculas de soluto e solvente, torna-se inviável utilizar métodos baseados em primeiros princípios, sendo necessário recorrer a campos clássicos de força para descrever as interações entre soluto e solvente, e

solvente-solvente, determinando assim a disposição das moléculas de solvente em relação ao soluto.

As simulações MC são realizadas na metodologia de Coutinho e Colaboradores calculando a energia do sistema utilizando como campo de força a energia total de interação de um sistema utilizando potenciais clássicos na forma,<sup>30</sup>

$$U(r) = u_{\text{ligação}} + u_{\text{ângulo}} + u_{\text{torsional}} + u_{\text{impróprio}} + u_{\text{nb}}. \quad (1.15)$$

O espaço das configurações dos N átomos do sistema é representado por  $r$ ,  $u_{\text{ligação}}$  descreve a interação entre átomos covalentemente ligados, i.e., vibrações,  $u_{\text{ângulo}}$  descreve deformações angulares,  $u_{\text{torsional}}$  é potencial de torção de diedros próprios,  $u_{\text{impróprio}}$  descreve diedros impróprios e  $u_{\text{nb}}$  é o potencial de interação entre átomos não ligados. No programa DICE, as formas funcionais destes potenciais são implementadas considerando os campos de força OPLS-AA<sup>31</sup> e AMBER<sup>32</sup>, em que as energias de interação de ligação, ângulos e diedros próprios, são explicitamente dados por

$$u_{\text{ligação}}(r) = \sum_{\text{ligações}} K_r (r - r_{eq})^2 \quad (1.16)$$

$$u_{\text{ângulo}}(\theta) = \sum_{\text{ângulos}} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (1.17)$$

$$u_{\text{impróprio}}(\phi) = \sum_{\text{impróprio}} K_\phi (\phi - \phi_{eq})^2, \quad (1.18)$$

os parâmetros  $K_r$ ,  $K_\theta$  e  $K_\phi$  são constantes cuja magnitude refletem a profundidade poço de potencial de interação e  $r_{eq}$ ,  $\theta_{eq}$  e  $\phi_{eq}$  são os respectivos parâmetros na configuração de equilíbrio para cada tipo de átomo envolvido nos somatórios. Os diedros próprios são descritos por funções de Fourier,

$$u_{\text{torsional}}(\phi) = \sum_{i \in \text{diedros}} \frac{1}{2} [V_1^i \{1 + \cos(\phi_i + \delta_1^i)\} + V_2^i \{1 + \cos(2\phi_i + \delta_2^i)\} + V_3^i \{1 + \cos(3\phi_i + \delta_3^i)\}]. \quad (1.19)$$

Os coeficientes  $V_1^i$ ,  $V_2^i$  e  $V_3^i$  são característicos dos átomos, formando o ângulo diedral próprio, e as fases  $\delta_1^i$ ,  $\delta_2^i$  e  $\delta_3^i$  são geralmente nulas para os campos de força OPLS-AA e AMBER.

As interações não-ligadas (inter e intramolecular) são descritas através do potencial de Coulomb para a porção eletrostática da interação, e de Lennard-Jones para a porção associada as interações de dispersivas:

$$u_{nb}(r_{ij}) = \sum_i \sum_{j>i} f_{ij}^{coul} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + f_{ij}^{LJ} 4\epsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) \quad (1.20)$$

Na Eq. (1.20)  $q_i$  e  $q_j$  são as cargas parciais dos átomos  $i$  e  $j$ ,  $e$  é a carga elementar do elétron,  $\epsilon_{ij}$  e  $\sigma_{ij}$  são parâmetros do potencial de Lennard-Jones. Para interações intermoleculares  $f_{ij}^{coul} = f_{ij}^{LJ} = 1$ . Para as interações intramoleculares estes coeficientes dependem do número de ligações entre os átomos. No campo de força OPLS-AA,  $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$  e  $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$ .

O algoritmo de Metropolis que viabiliza a implementação do método Monte Carlo em sistemas físico-químicos se fundamenta na geração de números aleatórios para realizar uma amostragem de estados de um sistema com a distribuição de Boltzmann.<sup>33</sup> Neste método, as propriedades macroscópicas de líquidos são calculadas por meio de ferramentas estatísticas aplicadas às posições atômicas das moléculas deste líquido. Partindo das coordenadas de todos os átomos presentes em um líquido, pode-se obter valores médios para as propriedades macroscópicas deste. A simulação estocástica obtém essas coordenadas usando conformações e configurações aleatórias das moléculas de um líquido, gerando novas configurações congruentes com a distribuição de probabilidade de Gibbs.<sup>34</sup>

Para a simulação de líquidos, o método Monte Carlo fixa um conjunto de propriedades moleculares e faz uso de um critério de aceitação para averiguar a qualidade de uma configuração gerada a partir de uma variação aleatória nas posições moleculares de uma configuração anterior. Esse conjunto de propriedades caracteriza o ensemble utilizado, comumente NVT (número de moléculas, volume e temperatura constantes) e NPT (número de moléculas, pressão e temperatura constantes). O critério de aceitação indica se as novas posições das moléculas do líquido, geradas dentro do ensemble escolhido, serão aceitas como um novo passo da simulação. Caso sejam aceitas, elas são usadas como referência para a construção de novas configurações. A simulação termina após um número de passos suficientes, ou seja, quando um número pré-determinado de configurações são aceitas. O algoritmo de amostragem de Metropolis permite calcular a

integral que fornece a média de uma propriedade  $P$  de um sistema com  $N$  partículas interagentes:

$$\langle P \rangle_{ensemble} = \frac{\int_X P_X \rho(X) dX}{\int_X \rho(X) dX}, \quad (1.21)$$

$P_X$  representa o valor da propriedade do sistema em uma configuração  $X$ , e  $\rho(X) = \exp(-E(X))/Z$  é a distribuição de probabilidade do ensemble escolhido, com  $E(X)$  representando a energia da configuração  $X$  e  $Z$  a respectiva função de partição no ensemble desejado. Garantido o princípio ergódico, a mesma propriedade média de ensemble pode ser obtida como uma média simples sobre  $\eta$  configurações descorrelacionadas das  $N$  partículas do sistema:

$$\langle P \rangle_{ensemble} \approx \frac{1}{\eta} (P_{X_1} + P_{X_2} + \dots + P_{X_\eta}) = \frac{\sum_{i=1}^{\eta} P_{X_i}}{\eta}, \quad (1.22)$$

em que cada  $P_{X_i}$  representa o valor da propriedade na  $i$ -ésima configuração. As Eqs. (1.21) e (1.22) são equivalentes devido ao fato de a amostragem de configurações ser feita seguindo a distribuição de Boltzmann, em que a probabilidade de ocorrência da configuração  $i$  é dada por,

$$Y(r) = \frac{e^{-U(r)/k_B T}}{\int e^{-U(r)/k_B T} dr}, \quad (1.22)$$

Com  $k_B$  sendo a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura,  $U(r)$  a energia potencial desta configuração, definida na Eq. (1.15). Para estabelecer o critério de amostragem para selecionar configurações, assume-se que um novo estado é gerado baseado no estado anterior e que este novo estado pode ser aceito ou rejeitado com uma dada probabilidade. Sendo  $a$  a configuração atual e  $b$  a configuração proposta pelo movimento atômico realizado pelo método MC. A probabilidade de transição entre estas duas configurações é dada pelo produto entre a probabilidade de gerar o movimento que leva o sistema da configuração  $a$  para  $b$ ,  $p(a \rightarrow b)$ , e a probabilidade de aceitação deste movimento,  $acc(a \rightarrow b)$ , i.e,  $\pi(a \rightarrow b) = p(a \rightarrow b) \cdot acc(a \rightarrow b)$ . Esta transição segue a condição de reversibilidade microscópica (princípio do balanço detalhado).<sup>30</sup> A condição de Metropolis no ensemble NVT é

$$\begin{aligned} acc(a \rightarrow b) &= 1 \text{ se } U_b < U_a \\ acc(a \rightarrow b) &= e^{-(U_b - U_a)/k_B T} \text{ se } U_b \geq U_a \end{aligned} \quad (1.23)$$

Para o ensemble NPT, a condição de aceitação é dada por

$$\begin{aligned}
 acc(a \rightarrow b) &= 1 \text{ se } U_b < U_a \\
 acc(a \rightarrow b) &= e^{-(U_b-U_a)/k_B T} e^{N \ln(V_b/V_a)} \text{ se } U_b \geq U_a
 \end{aligned}
 \tag{1.24}$$

### 1.2.1 Configurational Bias Monte Carlo (CBMC)

O método CBMC consiste em fragmentar a molécula de estudo em algumas partes e, então, reconstruir a molécula reinserindo as partes separadas usando ângulos de inserção com um viés de seleção, favorecendo os que levam a configurações com energias menores. Satisfazendo a reversibilidade microscópica, o viés é removido do critério de aceitação para novas configurações, garantindo o equilíbrio termodinâmico. As fragmentações geram graus de liberdade denominados de graus rígidos e maleáveis. Os graus rígidos provocam tipicamente variações energéticas abruptas muito superiores a energia térmica do sistema em uma dada temperatura, tendo assim, pouca influência na distribuição conformacional. Já no caso dos graus de liberdade maleáveis definidos por ângulos rotacionáveis, pequenas deformações causam penalidades energéticas comparáveis à energia térmica e são, portanto, os graus de liberdade mais importantes na distribuição conformacional.<sup>35</sup> Na implementação do CBMC do DICE, os graus de liberdade dentro de um fragmento são considerados como rígidos e entre os fragmentos são definidos como maleáveis. As geometrias amostradas de cada fragmento são armazenadas para a criação de um banco de conformações, usado na reconstrução da molécula.

Um passo CBMC consiste no seguinte algoritmo: (i) quebra da molécula em uma conexão entre fragmentos randômica, (ii) selecionar um dos lados e deletar os fragmentos deste lado mantendo o outro lado conservado, (iii) selecionar uma configuração para a porção deletada do banco de dados de fragmentos com probabilidade igual e (iv) reconstruir toda a molécula conectando cada fragmento na nova configuração com um novo ângulo diedral selecionado com uma probabilidade proporcional a distribuição de Boltzmann em um conjunto pequeno de ângulos testes, (v) calcular a probabilidade de reconstruir a conformação anterior de toda a molécula com um procedimento similar para alcançar o critério de aceitação.<sup>35 30</sup>

Neste trabalho, o algoritmo CBMC será empregado para calcular propriedades médias de equilíbrio, como o espectro de absorção UV-vis.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Gerais**

Avaliar como o modelo de solvatação impacta a resposta espectral de fotossensibilizadores baseados em benzotiadiazolas atuando como ponte espaçadora entre os grupos doadores e aceptores; determinar relações estrutura-propriedade que: (i) maximizem a transferência de carga intramolecular entre os grupos D-A; (ii) module os níveis de energia e desloque para o vermelho a absorção de luz. Estas características são desejáveis para melhorar a eficiência de coleta de fótons o que inevitavelmente trará melhorias a eficiência do dispositivo foto-voltaico.

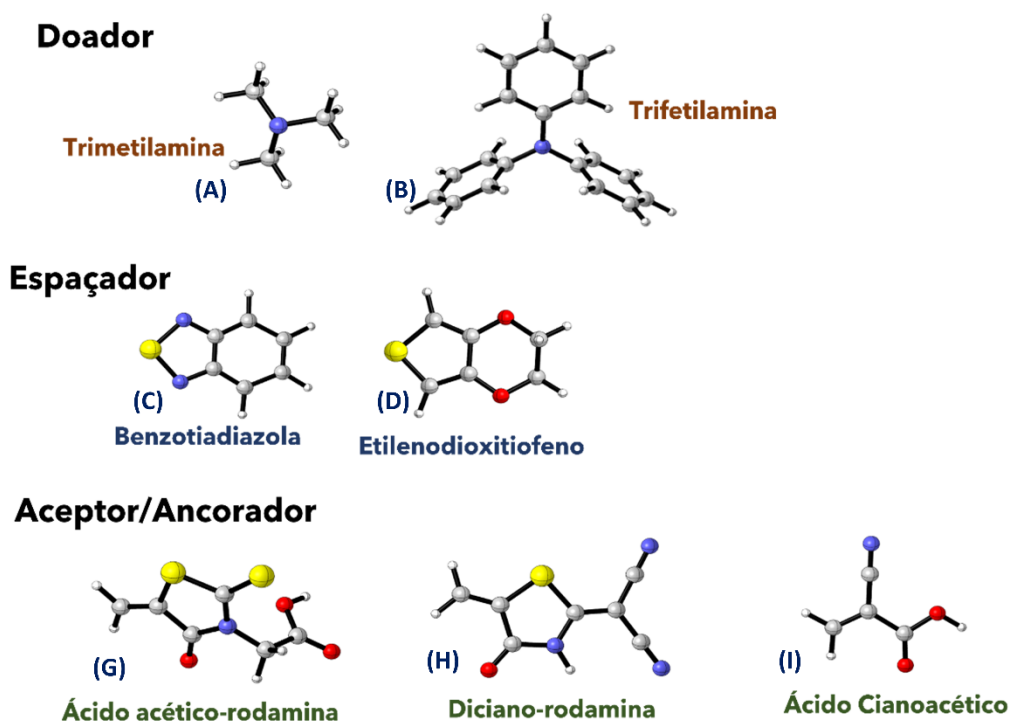
### **2.2 Específicos**

Avaliar as propriedades eletrônicas e geométricas dos cromóforos orgânicos propostos no estado fundamental (S0) e primeiro estado excitado (S1) através de cálculos DFT. Esperamos esclarecer quais cromóforos apresentam um amplo espectro de absorção na região visível do espectro eletromagnético (propriedade fundamental para aplicações em DSSC's) e propriedades emissivas interessantes. Avaliar quais combinações de doadores, espaçadores e aceptores estabelecem estados de transferência de carga, de modo que no primeiro estado excitado a densidade de carga migre para a região ancoradora do pigmento fotossensibilizante.

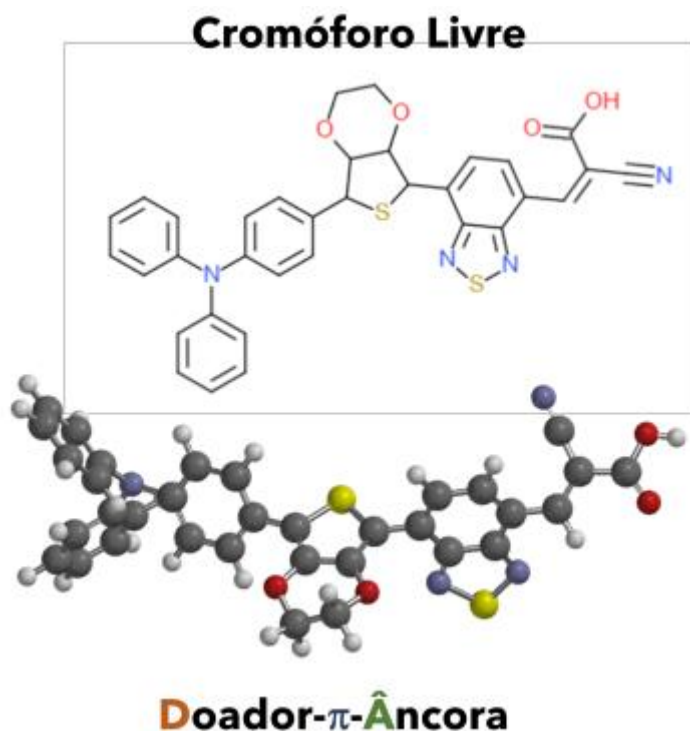
Avaliar a eficiência de coleta de fótons para a banda de menor energia dos cromóforos em metanol através de três metodologias de solvatação: implícito, solvente como cargas pontuais para incluir os efeitos eletrostáticos polarizantes do meio e por fim, um modelo de microsolvatação amostrado via simulações Monte Carlo clássicas.

### 3. Metodologia

Cálculos quânticos foram realizados para elucidar as propriedades dos cromóforos em nível molecular, modelando as formas livres. Inicialmente, para realizar uma busca/seleção de potenciais cromóforos D- $\pi$ -A, foram variados os grupos doadores, espaçadores e aceptores, como destacado na Figura 3. Um exemplo de combinação das unidades doadora, espaçador- $\pi$  e ancorador é mostrado na Figura 4.



**Figura 3.** Estrutura molecular das unidades constituintes dos cromóforos do tipo D- $\pi$ -A investigados neste trabalho.



**Figura 4.** Protótipo estrutural de um cromóforo formado por uma possível combinação de doador trifetilamina, espaçadores etilenodioxítiofeno e benzotiadiazola e acceptor ácido ciano-acético.

Em nível quântico, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foi empregada como o formalismo teórico para a resolução da Equação de Schrödinger para obter as energias eletrônicas e cálculos TDDFT para simular as excitações. Empregou-se o funcional de troca-correlação híbrido global B3LYP. No cálculo de otimização de geometrias foi incluído as correções empíricas de dispersão seguindo o modelo de Grimme GD3BJ,<sup>6</sup> uma vez que o funcional B3LYP não captura adequadamente estas interações. Os cálculos de otimização foram seguidos por um cálculo que determinou se as frequências harmônicas eram positivas atestando que todas as estruturas correspondem a um mínimo local. O efeito do conjunto de funções de base foi avaliado investigando três conjuntos de base de valência dividida de Pople com funções de polarização, nominalmente, 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) e 6-311++G(d,p), que são conhecidas por oferecerem uma compromisso eficiente entre acurácia e o tamanho molecular no caso de moléculas conjugadas relativamente grandes.<sup>36</sup> As excitações e geometrias em solução foram avaliadas com três modelos de solvatação: implícito, ASEC e explícito. No método implícito, o efeito de solvatação é incluído de maneira aproximada através do modelo *Conductor-Like Polarizable Continuum Model*, Modelo-CPCM em metanol. Este modelo PCM foi adotado por ser adequado em solventes com constantes dielétricas mais altas

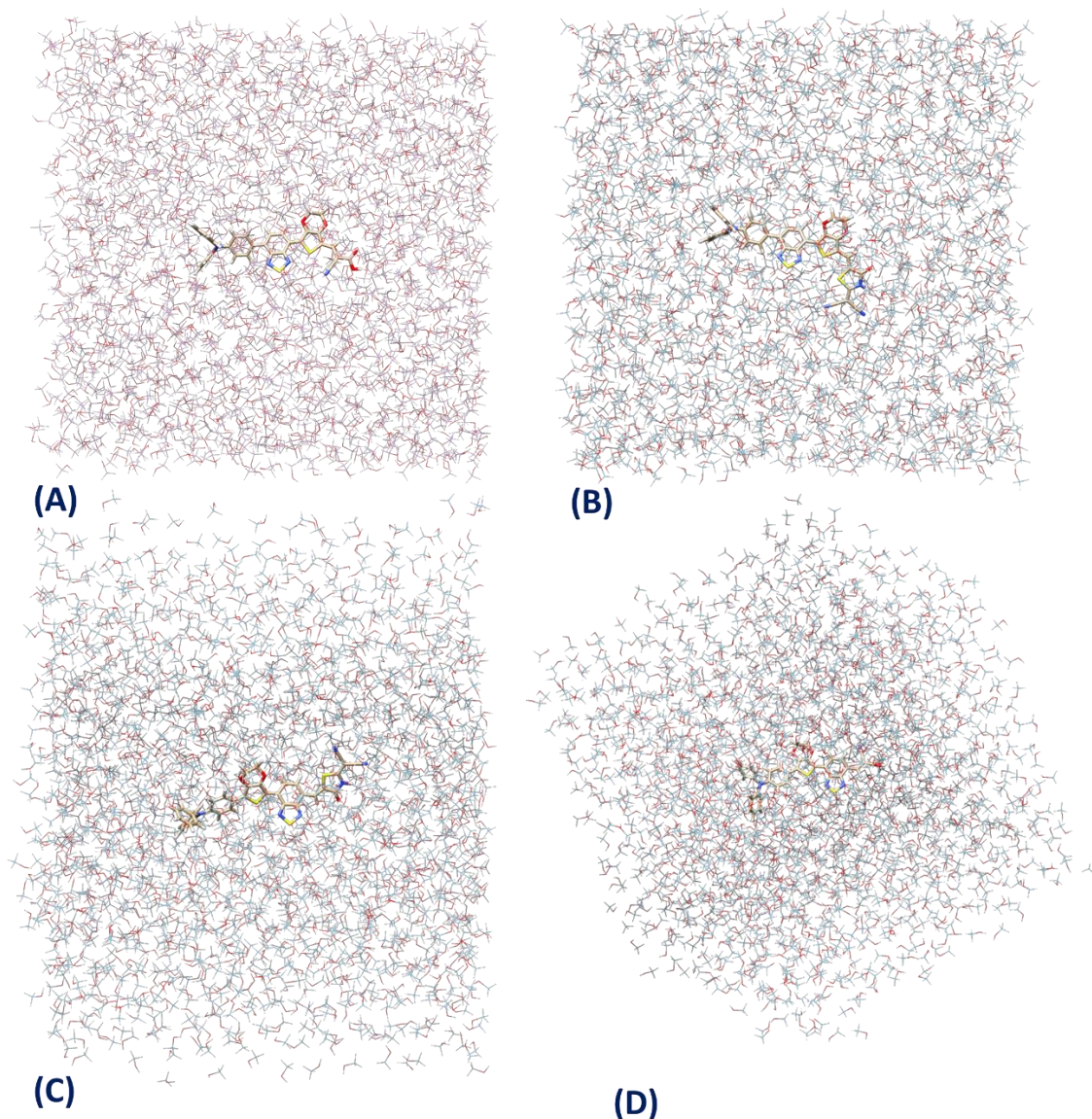


como o metanol. Estes cálculos foram realizados através do pacote de química teórica Gaussian16<sup>37</sup> disponíveis nos clusters do Instituto de Química da UnB.

Os demais métodos de tratamento explícito de solvatação dos cromóforos selecionados foram conduzidos via QM/MM no programa DICE.<sup>27</sup> Para tal, os cromóforos foram envoltos por uma caixa contendo 2000 moléculas de metanol (solventes polares são comumente empregados em estudos experimentais), cujas dimensões são definidas de acordo com a densidade experimental do solvente 0,789 g·cm<sup>-3</sup> nas condições ambientes de temperatura e pressão, 25°C e 1 atm. Desta forma, as caixas de simulação foram definidas com formato cúbico como mostra a Figura 4. Estas simulações foram divididas em duas fases, uma de termalização e outra de equilíbrio (fase de produção), ambas realizadas no *ensemble* NPT (conjunto que mantém a temperatura e a pressão constante). A fase de termalização, executada à pressão constante, consiste em 50000 passos MC, possibilitando que o tamanho da caixa se ajuste à intensidade das interações solvente-solvente, fazendo com que o volume total da caixa varie de maneira a promover uma relaxação das interações eletrostáticas solvente-solvente. Este processo resulta em uma configuração inicial estável das moléculas de solvente que não possui configurações indesejáveis, evitando, por exemplo, a superposição de moléculas de solvente ou moléculas muito distantes do sistema. Assim, o processo de termalização aprimora a configuração inicial, tornando-a termodinamicamente compatível com o *ensemble*, além de minimizar o tempo computacional para a etapa de equilíbrio.

Neste trabalho, o campo de força adotado foi o OPLS-AA<sup>38</sup> para o soluto e solvente extraídos utilizando o servidor LigParGen (*Ligand Parameter Generator*).<sup>39-41</sup>

A configuração termalizada foi utilizada como ponto de partida para a segunda fase da simulação QM/MM, a fase de equilíbrio. Aqui, empregou-se o algoritmo CMBC para amostrar conformações dos cromóforos, seguindo a distribuição de Boltzmann do sistema. A etapa de produção foi realizada com pressão constante e ao longo de 200000 passos Monte Carlo (MC). A escolha do número de passos busca obter 150 configurações decorrelacionadas, considerando uma configuração a cada 1333 passos. Com essas configurações, foram realizados cálculos quânticos das propriedades fotofísicas, tratando as moléculas de solvente como cargas pontuais (ASEC) e com moléculas explícitas formando a primeira camada de solvatação.

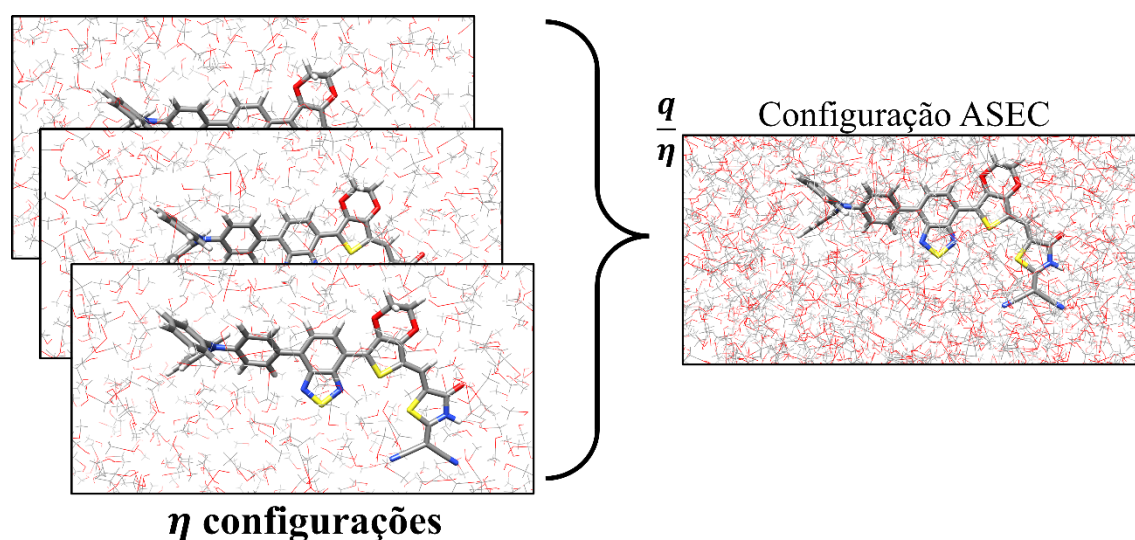


**Figura 5.** Caixas de Simulação MC dos cromóforos **(A)** BCDH, **(B)** BCDI, **(C)** BDCH e **(D)** BDCI em metanol. As arestas foram definidas para representar a densidade experimental do solvente na temperatura de 298K e pressão de 1 atm. As caixas estão dispostas ao longo do eixo perpendicular do núcleo de benzotriazola. Valores das arestas são (A) 51,58 Å, (B) 51,76 Å, (C) 51,69 Å e (D) 51,71 Å.

### 3.1 Método ASEC e Explícito

Comparado com a metodologia QM/MM, o método S-QM/MM ganha notoriedade por demandar menos recursos computacionais. Uma simulação ordinária de S-QM/MM realiza da ordem de uma centena de cálculos quanto-mecânicos, que são computacionalmente mais onerosos. Assim, Coutinho e colaboradores propuseram o método ASEC (*Average Solvent Eletrostatic Configuration*) para reduzir os custos computacionais da metodologia S-QM/MM. Essa aproximação reduz o número de

cálculos quanto-mecânicos para apenas um. Como ilustrado pela Figura 6, o método ASEC obtém as configurações não-correlacionadas pela simulação MM e sobrepõe as moléculas de solvente, tratadas como pontos de carga, levando a um cálculo quântico-mecânico do soluto incorporado nesta configuração eletrostática do solvente. A carga atômica parcial é normalizada por um fator de  $\frac{1}{\eta}$ , em que  $\eta$  é o número de configurações não correlacionadas.<sup>42</sup> Neste trabalho, o método ASEC foi aplicado empregando  $\eta=100$  configurações igualmente espaçadas ao longo da dinâmica MC. Para o método explícito, as mesmas 100 configurações foram escolhidas, porém a sobreposição e normalização não é realizada e inclui-se a primeira camada de solvatação em cada cromóforo. Esta escolha leva a necessidade de realizar 100 cálculos quânticos TD-DFT.



**Figura 6.** Esquema de geração da configuração eletrostática média do solvente (ASEC) a partir de simulações Monte Carlo. Seleciona-se  $\eta$  configurações decorrelacionadas da dinâmica mantendo o soluto rígido e fixado no centro da caixa. Sobre põe-se as  $\eta$  configurações e normaliza as cargas parciais atômicas da molécula de solvente.

## 4. Resultados e Discussões

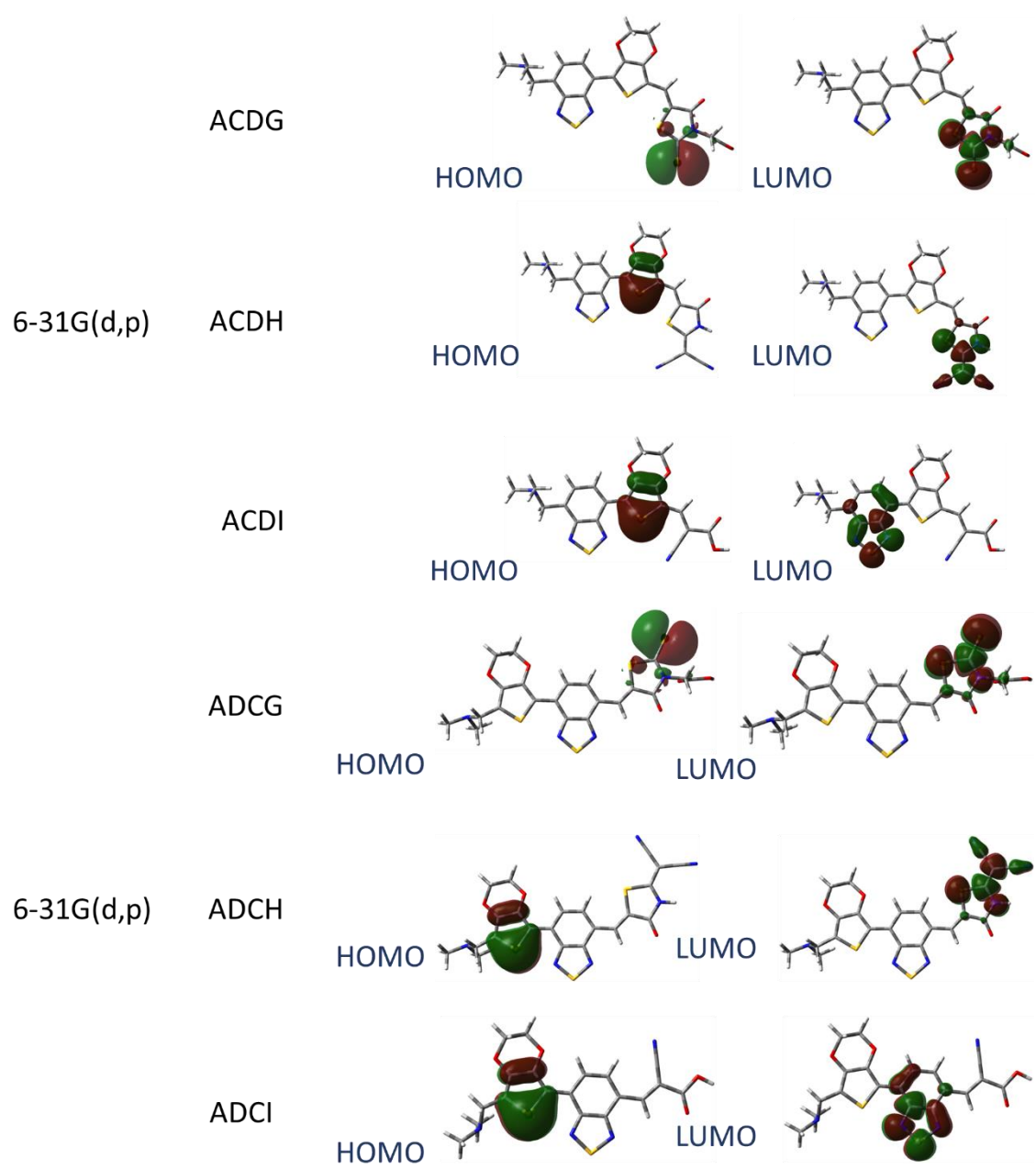
### 4.1 Modelo Implícito

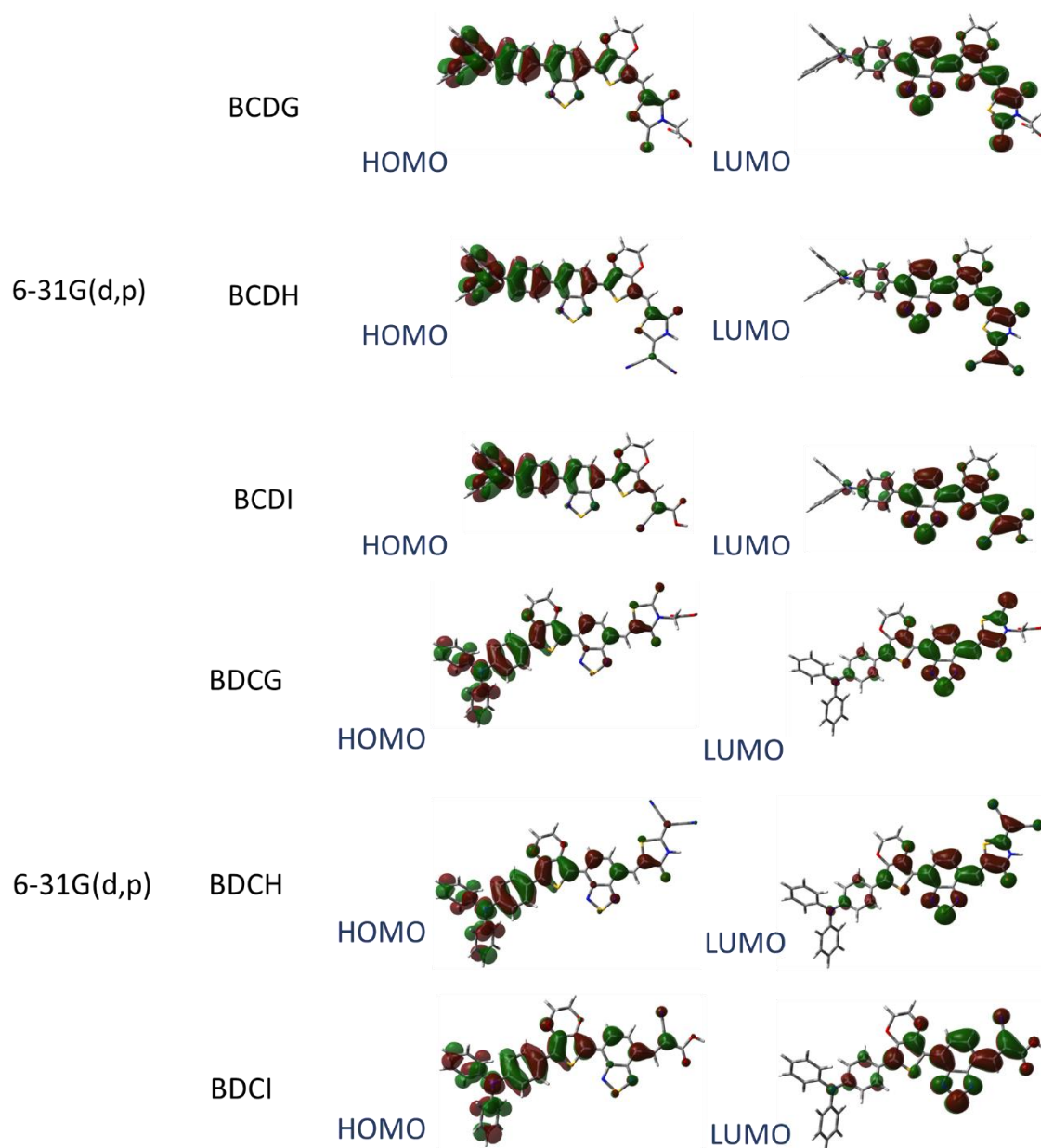
Conforme mencionado na seção de metodologia, utilizamos os fragmentos de doadores de elétrons A e B, as moléculas que atuam como ponte  $\pi$ -espaçadoras C e D e os fragmentos aceptores de elétrons G, H e I.

Foram realizados cálculos DFT de otimização geométrica empregando os níveis de cálculo B3LYP com as bases 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) e 6-311++G(d,p) sobre as possíveis combinações de cromóforos (ACDG, ACDH, ACDI, ADCG, ADCH, ADCI, BCDG, BCDH, BCDI, BDCG, BDCH e BDCI) utilizando metanol como solvente. Este solvente foi escolhido, devido a possibilidade de estabelecer interações do tipo ligações de hidrogênio. Esta interação específica, não é computada em modelos implícitos, o que pode beneficiar a metodologia adotada de tratamento explícito do solvente dentro do contexto QM/MM.

Primeiramente, vamos analisar a natureza das transições eletrônicas em cada cromóforo proposto. Estas análises são importantes, pois fotossensibilizadores devem apresentar características ópticas desejáveis, como maximizar a transferência de carga intramolecular entre os grupos D-A de modo a aumentar a injeção de elétrons no semicondutor do dispositivo DSSC. Outro aspecto importante na elaboração de fotossensibilizadores é a modulação dos níveis de energia de modo que o corante absorva mais fótons na região do espectro de emissão mais abundante do Sol, visível e infravermelho próximo. Estas características são desejáveis para melhorar a eficiência de coleta de fótons o que inevitavelmente trará melhorias a eficiência do dispositivo fotovoltaico.<sup>26</sup> A Figura 7 mostra que todos os cromóforos que possuem o doador trimetilamina (A) não estabeleceram nenhum estado de transferência de carga para a região aceptora dentre todas as combinações testadas de ponte- $\pi$ -conjugada.

Além das características acima, é de extrema importância que os cromóforos possuam densidade eletrônica na região do ancorador no primeiro estado excitado  $S_1$ , pois a injeção de elétrons no semicondutor se dá exatamente no ponto de ancoragem. Ainda na Figura 7, podemos visualizar que mesmo as moléculas contendo o doador B (trifenilamina) ainda não estabelecem uma transferência de carga completa para o ancorador G (ácido acético-rodamina).





**Figura 7.** Comparação entre o conjunto de funções de base e arquitetura molecular dos cromóforos sensibilizadores nos orbitais moleculares de fronteira envolvidos na transição eletrônica  $S_0 \rightarrow S_1$  que está associada a banda de maior comprimento de onda.

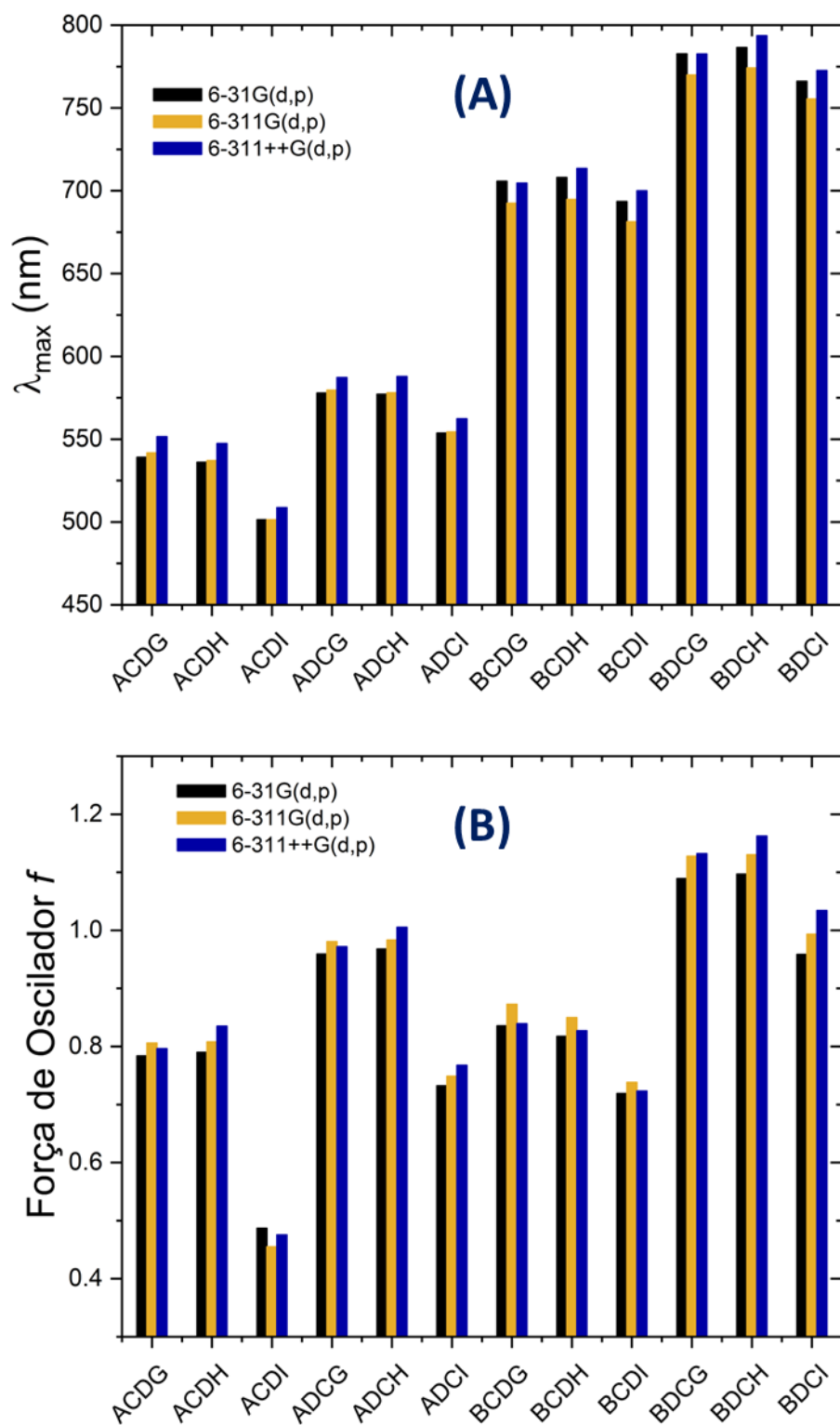
O gráfico da Figura 8(A) mostra que todos os cromóforos que possuem o doador de elétrons A (trimetilamina) apresentaram comprimento de onda máximo na média de 540 nm. Por outro lado, a presença do doador B (trifenilamina) provoca fortes efeitos batocrômicos atingindo até a região do IV-próximo do espectro. Já o Figura 8(B), revela que os cromóforos que utilizaram o doador de elétrons B (trifenilamina) apresentaram força de oscilador  $f$  maior – em média – do que quando comparado com os cromóforos de nomenclatura iniciado em A, isto é, a trifenilamina provoca efeitos hipercrômicos nas bandas quando comparadas com as estruturas análogas com trimetilamina.

Em relação ao efeito do conjunto de funções de base nas propriedades fotofísicas dos cromóforos, a Figura 8 aponta que as bases 6-31G(d,p) e 6-311++G(d,p) apresentaram resultados similares. Por outro lado a base intermediária 6-311G(d,p) levou a maiores discrepâncias. Desta forma, o conjunto mais simples 6-31G(d,p) demonstrou precisão adequada e devido à simplificação no tempo de cálculo, será a base escolhida. Portanto, o modelo de química teórica empregado no restante do trabalho foi B3LYP/6-31G(d,p).

A Figura 9 mostra os espectros teóricos de absorção dos cromóforos que usam o doador B na base 6-31G(d,p). Verificamos que as moléculas que utilizam o espaçador- $\pi$  C (BTD) ligado diretamente no doador de elétrons tem um efeito hipsocrômico quando comparadas com a ponte-conjugada D (etilenodioxitiofeno) ligada na trifenilamina.

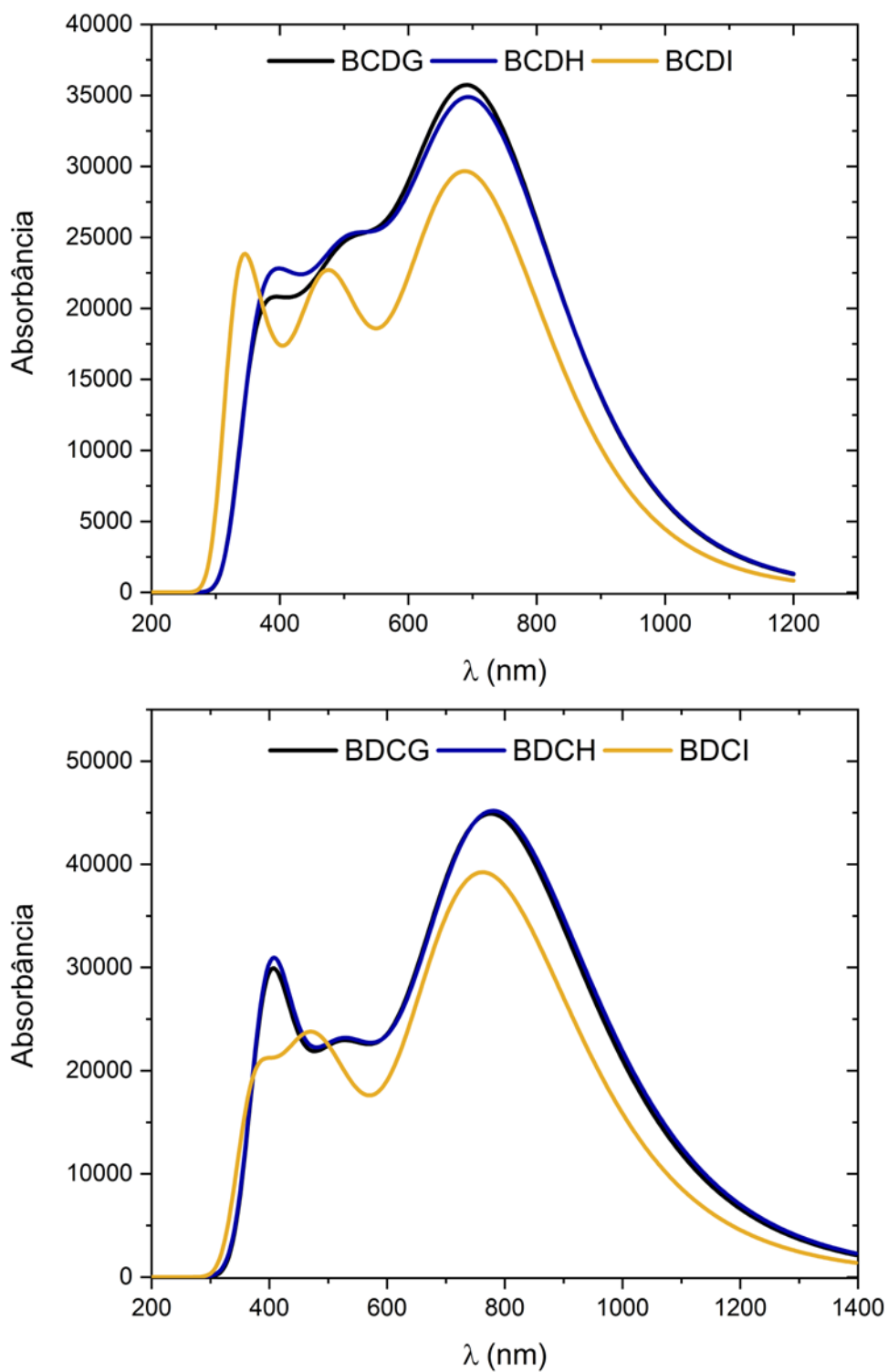
Quando olhamos os ancoradores, notamos que em ambos os gráficos da Figura 9 o ancorador H (diciano-rodamina) possui um efeito hipercrômico quando comparado com o ancorador I (ácido ciano-acético).

Não foram realizadas comparações com os cromóforos BCDG e BDCG porque, como já mencionado anteriormente, o ancorador ácido acético-rodamina não apresentou densidade de carga justamente da região de ancoragem.



**Figura 8.** Efeito do conjunto de funções de base nos cálculos TD-DFT sobre (A) comprimento de onda da excitação de menor energia e (B), forças de oscilador que acopla o estado fundamental e o primeiro estado excitado para os diversos cromóforos estudados. Para (B), quanto maior o valor de  $f$ , mais promissor se torna a molécula.

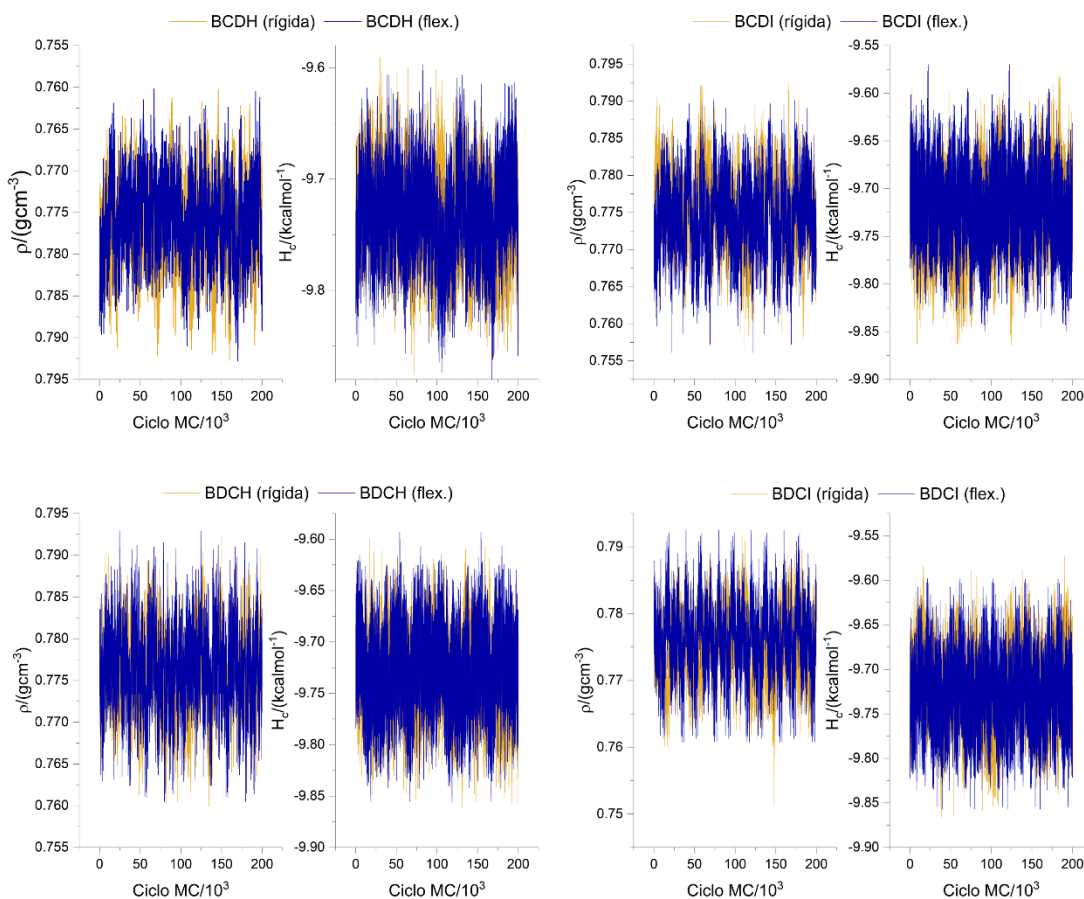




**Figura 9.** Espectro de absorção (UV-Vis) teórico dos cromóforos em solvente implícito determinado empregando o conjunto de funções de base 6-31G(d,p). Ambos os cromóforos apresentaram maior intensidade em um comprimento de onda que fica compreendido entre o visível e o infravermelho próximo; que são propriedades desejadas neste tipo de molécula.

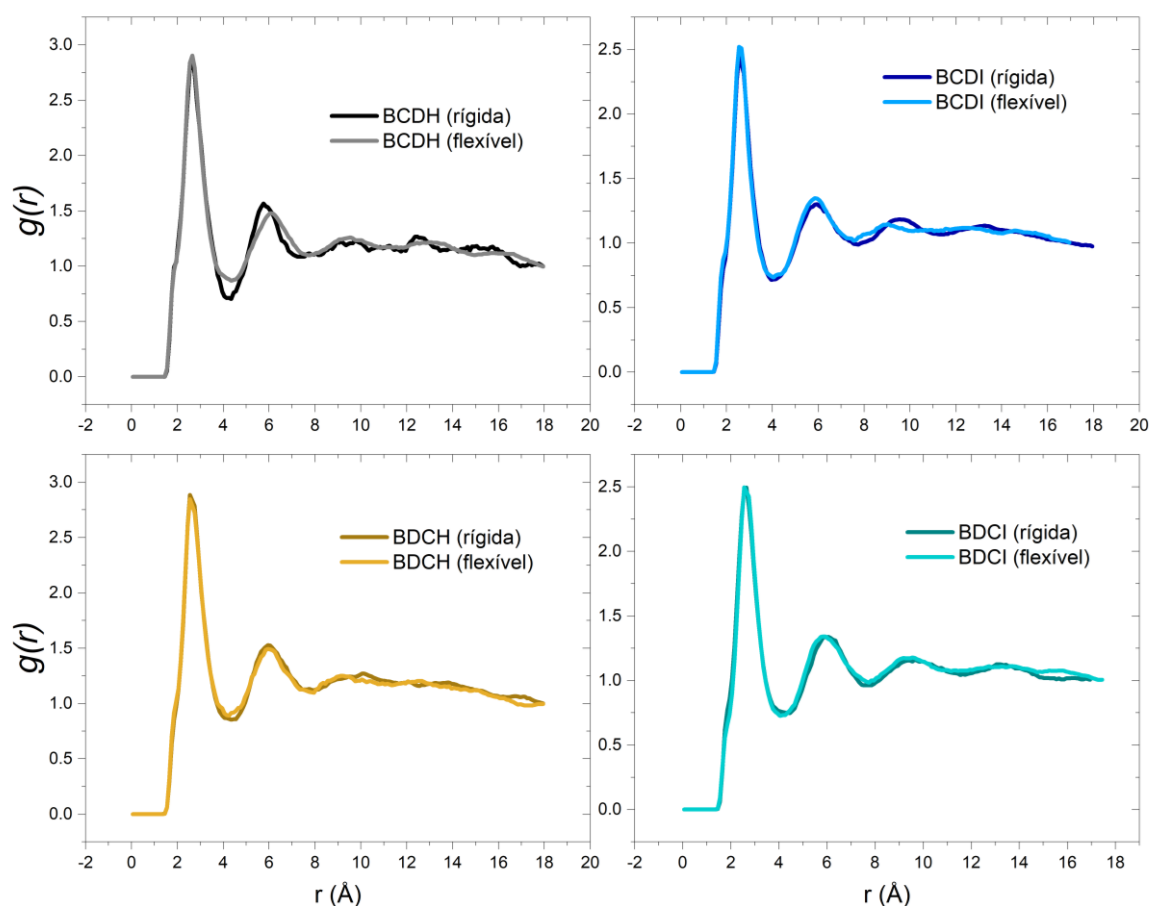
## 4.2 Modelo Explícito

Para os cálculos utilizando o solvente explícito, seguimos apenas com as moléculas BCDH, BCDI, BDCH e BDCI. A Figura 10 mostra que ao longo dos 200000 mil passos da equilibração os parâmetros de densidade e entalpia conformacional não apresentaram flutuações significativas. A densidade, por exemplo, não chegou a oscilar mais que  $0,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e manteve-se em média muito próximo ao valor experimental nas condições termodinâmicas simuladas. A entalpia conformacional, manteve-se negativa em toda a simulação revelando a estabilidade do líquido e não oscilou mais que  $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . A entalpia conformacional média  $H_C/N$ , leva em conta na função energia interna apenas os termos de interações intermoleculares e despreza as contribuições para translação e rotação. Esta quantidade busca ressaltar a estabilidade intrínseca das interações soluto-solvente e solvente-solvente.



**Figura 10.** Evolução da densidade e da entalpia conformacional dos cromóforos nas simulações de produção que trataram o soluto com estrutura rígida e flexível.

Na Figura 11, apresentamos o gráfico da função distribuição radial de pares,  $g(r)$ , dos cromóforos na posição central da caixa cúbica. Estas funções relacionam a probabilidade de encontrar vizinhos em uma camada esférica conforme se afasta da molécula central (neste caso o soluto). Observa-se que  $g(r)$  apresentou comportamento semelhante em todos os casos. Por exemplo, no primeiro vale da função, temos a primeira camada de solvatação dos cromóforos; os valores encontrados foram de 24, 26, 25 e 26 para os cromóforos BCDH, BCDI, BDCH, BDCI, respectivamente. Estas similaridades são explicadas pelo fato de que as dimensões entre as moléculas estudadas são essencialmente os mesmos. Para distâncias de cerca de 10 Å não existem diferenças entre o número de vizinhos e o soluto encontra uma distribuição esférica homogênea, pois as interações soluto-solvente estão fracas o suficiente a longas distâncias. Ressalta-se ainda na Figura 10, que o tratamento rígido ou flexível da geometria não provocou alterações substanciais em  $g(r)$ , possivelmente devido a poucas alterações geométricas do soluto.

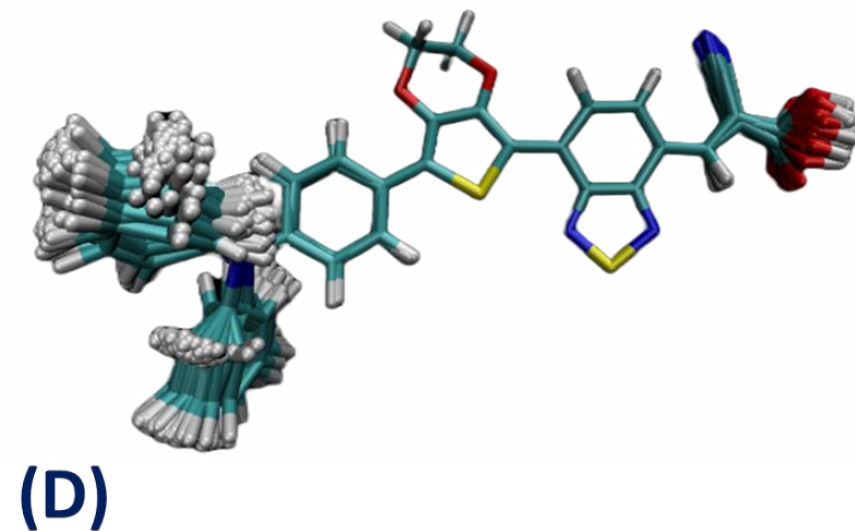
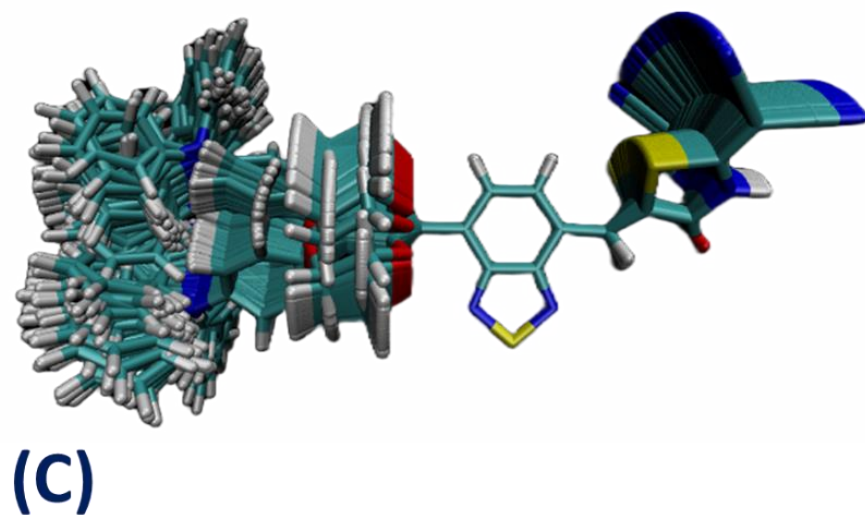
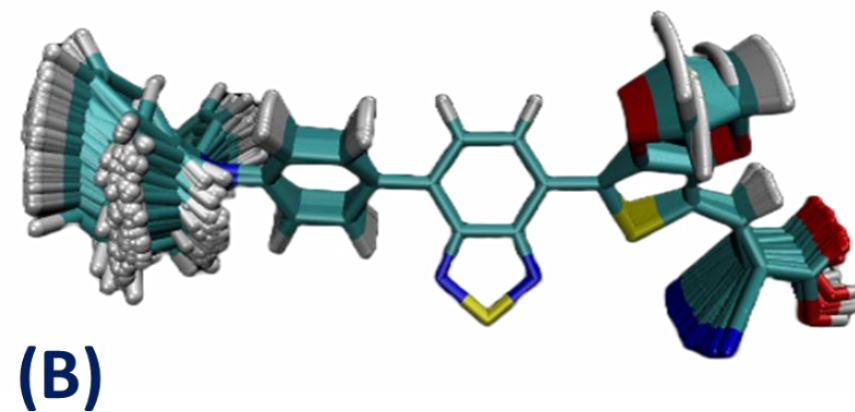
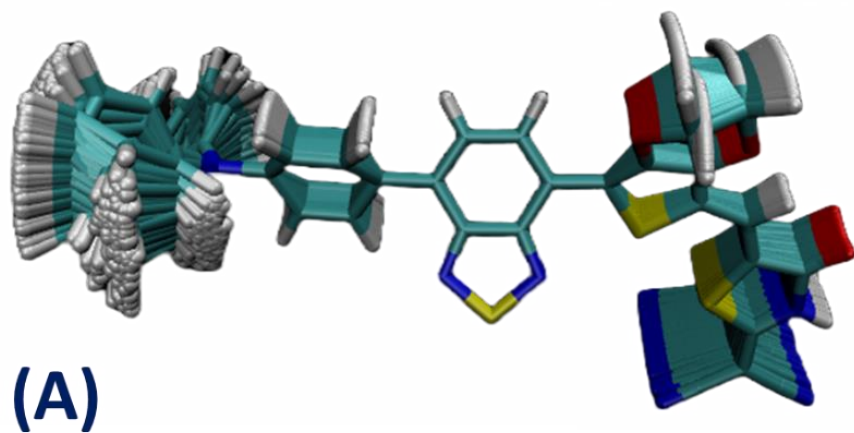


**Figura 11.** Função de distribuição radial de pares  $g(r)$  entre os cromóforos que empregam o doador trifenilamina e as moléculas do solvente determinados a partir de simulações Monte Carlo considerando a estrutura do soluto rígida e flexível.

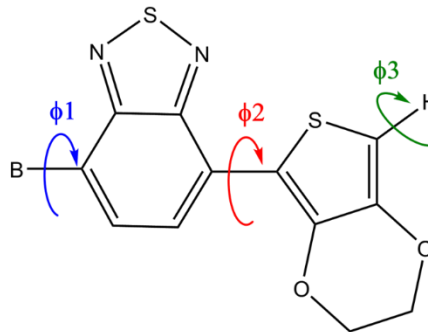
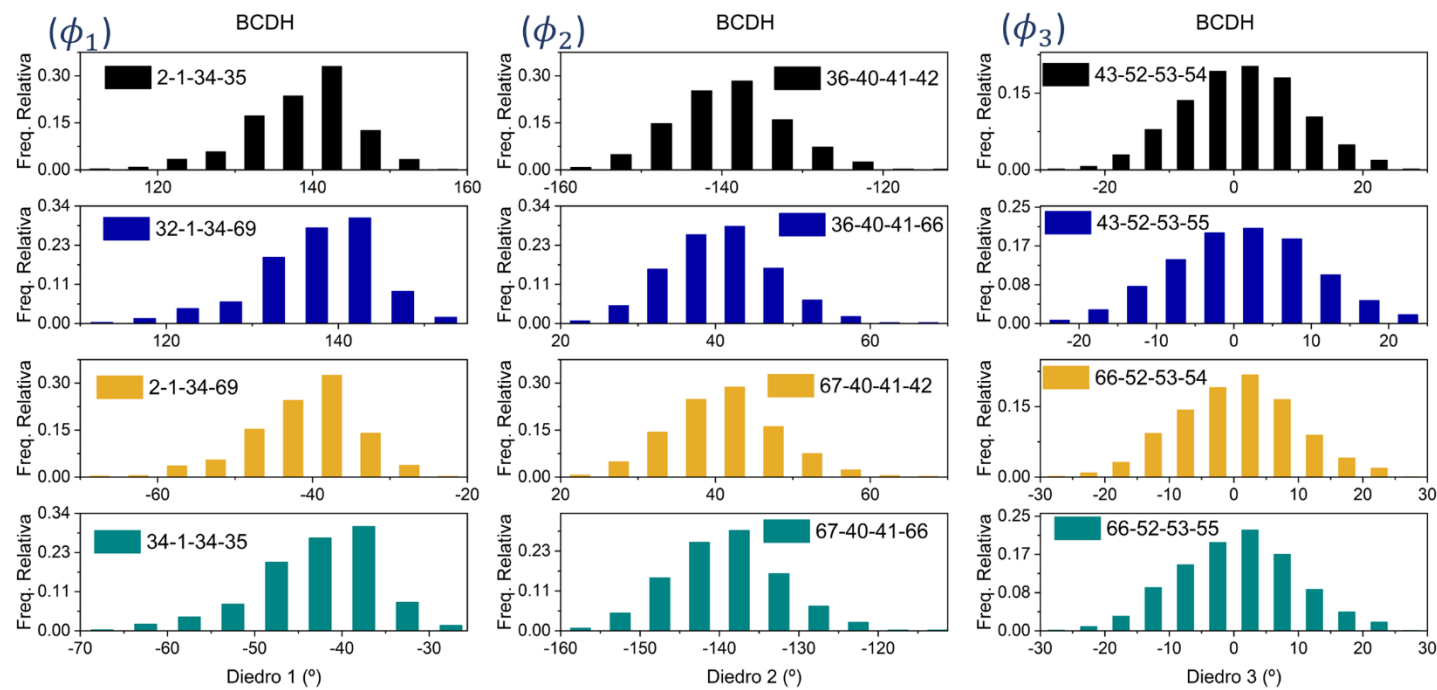
Na Figura 12, temos a sobreposição de 100 conformações diferentes dos cromóforos sobrepostas. Utilizamos como ponto de “congelamento” os átomos referentes a BTB, para que ela ficasse imóvel nas imagens. Em todos os casos expostos o fragmento  $\pi$ -espaçador está perpendicular ao plano. As moléculas que utilizaram o ancorador H (diciano-rodamina) apresentaram maior liberdade de movimentação conformacional quando comparado com o outro ancorador (ácido ciano-acético).

Nas Figuras 13 a 16 temos as distribuições diedrais dos cromóforos BCDH, BDCI, BDCH, BDCI, respectivamente. Os ângulos  $\phi$  analisados foram o da ligação do ancorador com o primeiro espaçador- $\pi$  ( $\phi_1$ ), a ligação entre as duas pontes espaçador ( $\phi_2$ ) as e o segundo ligante com o ancorador ( $\phi_3$ ). Por exemplo, na figura 12, temos o ângulo diedral  $\phi_1$ , que representa a ligação de B com C; o  $\phi_2$  representa a ligação de C com D e o  $\phi_3$  analisa a ligação de D com H). Vamos analisar a distribuição diedral de maneira individual para cada cromóforo. Na Figura 13, vemos que os três diedros principais visitaram conformações em uma faixa de cerca de  $40^\circ$  em módulo. Este fato é visualmente confirmado na Figura 11(A). Um ponto marcante é que quando o tiofeno (D) está conectado ao grupo acceptor (B), como nos casos BDCH e BDCI, a troca do acceptor diciano-rodamina (H) pelo acceptor ácido ciano-acético (I), torna o cromóforo muito mais rígida (compare Figs. 11(C) e 11(D)) como podemos notar pela distribuição diedral  $\phi_2$  na Fig. 15, em que os ângulos de torção não oscilaram um grau sequer. Em resumo, estas Figuras permitem inferir que a utilização do acceptor (I) conectado diretamente ao espaçador tiofeno (D) torna o cromóforo muito mais rígido, o que deve estar associado à um aumento nos efeitos hiperconjugativos, desejáveis para estabelecer estados de transferência de carga.

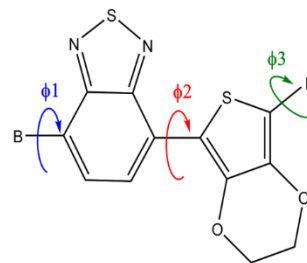
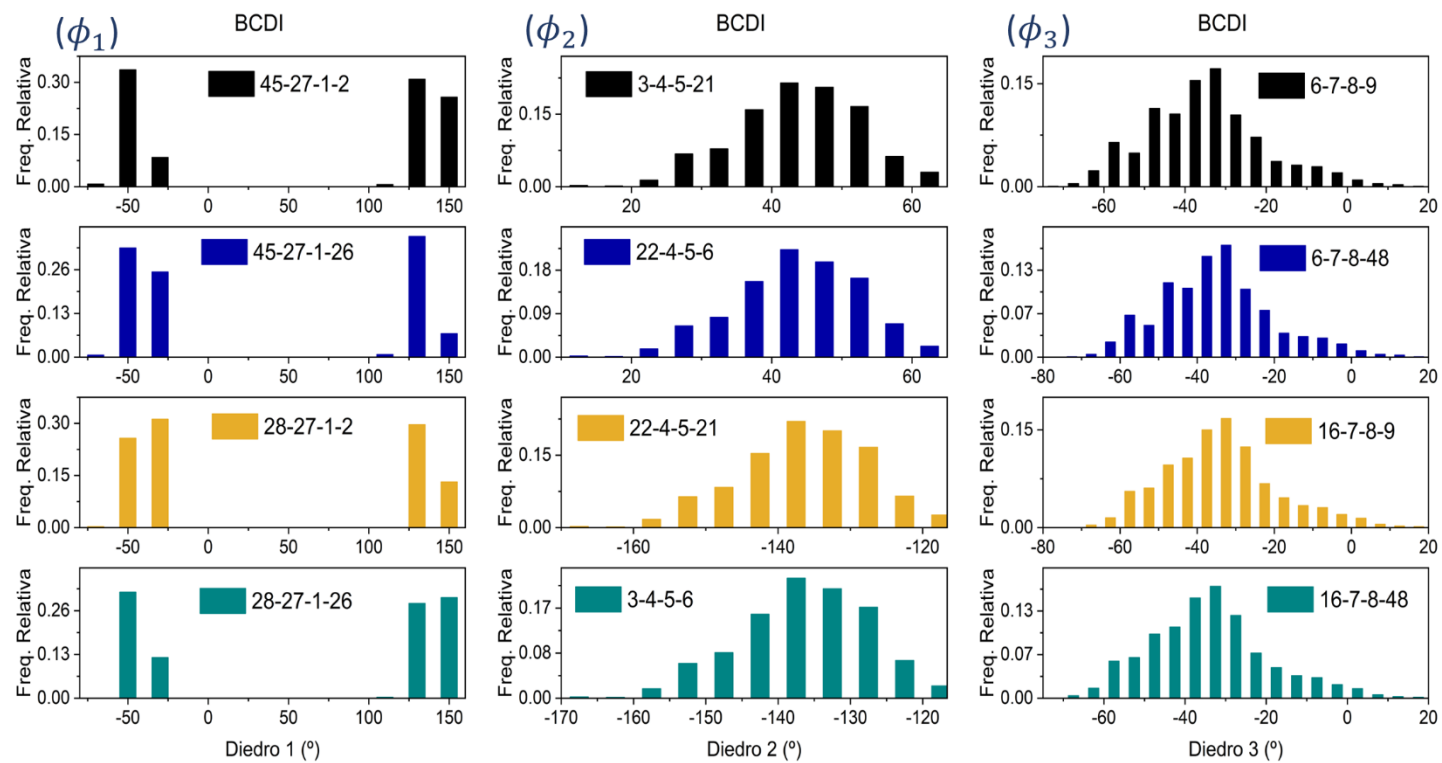
As simulações CBMC revelam a importância de investigar as mudanças conformacionais que poderão afetar sensivelmente as propriedades ópticas de candidatos para aplicações fotovoltaicas. Nos sistemas estudados, a maior rigidez do cromóforo BDCI, deverá melhorar a hiperconjugação, fazendo com que os efeitos batocrômicos e hiperocrômicos sejam maximizados, atendendo às características desejáveis de um fotossensibilizador. Note que esta conclusão não seria a mesma se o estudo fosse conduzido apenas com geometrias estáticas em solvente implícito (lembre que nas Figuras 7(A) e 7(B), geometria rígida e solvente implícito, o cromóforo mais promissor é o BDCH).



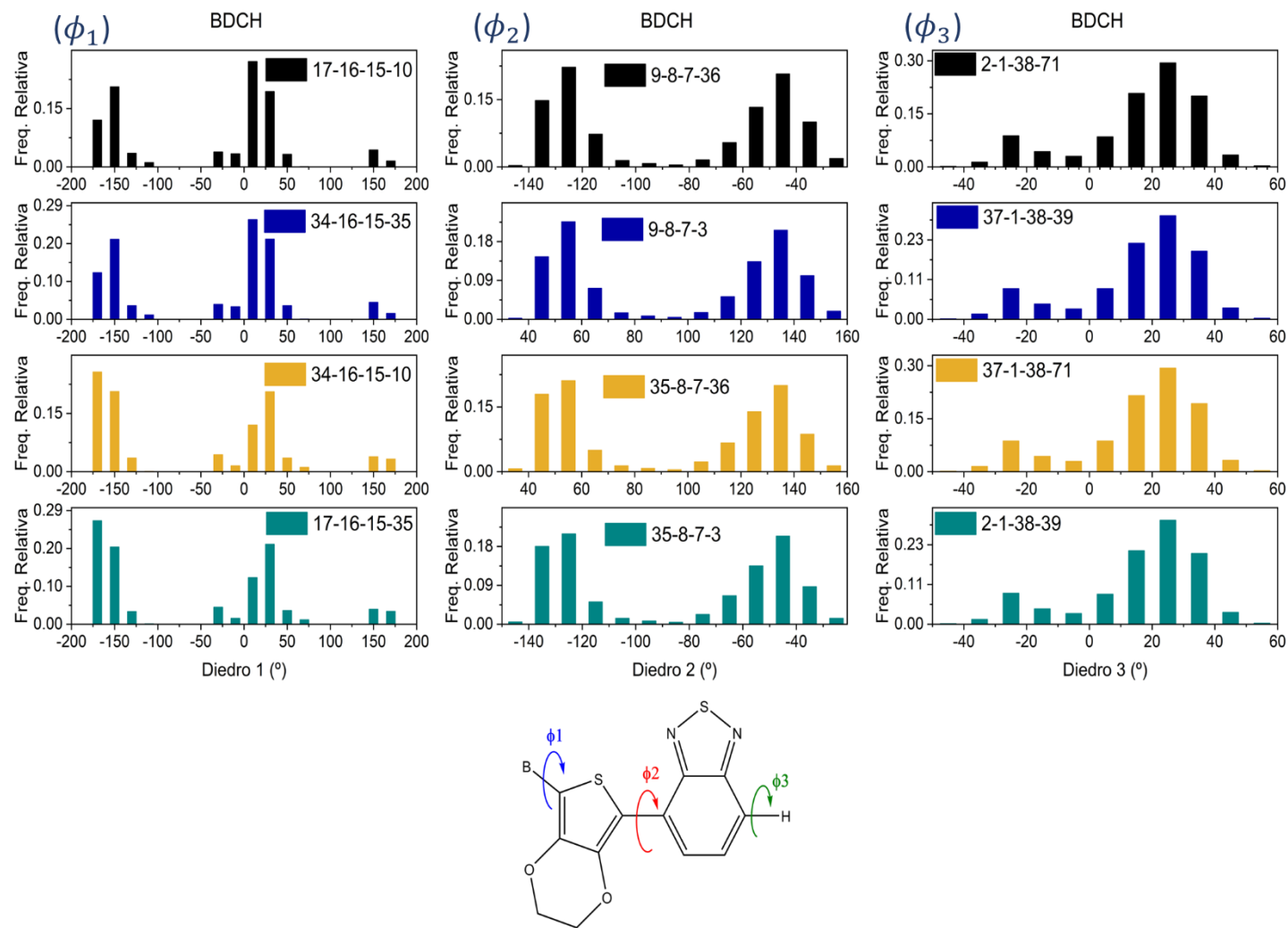
**Figura 12.** Sobreposição de 100 configurações descorrelacionadas dos cromóforos (A) BCDH, (B) BCDI, (C) BDCH, (D) BDCI.



**Figura 13.** Distribuição diedral das principais torções entre os espaçadores  $\pi$  e os grupos doadores e aceptores para o cromóforo BCDH.

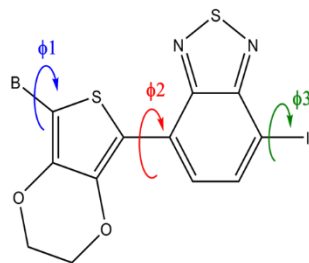
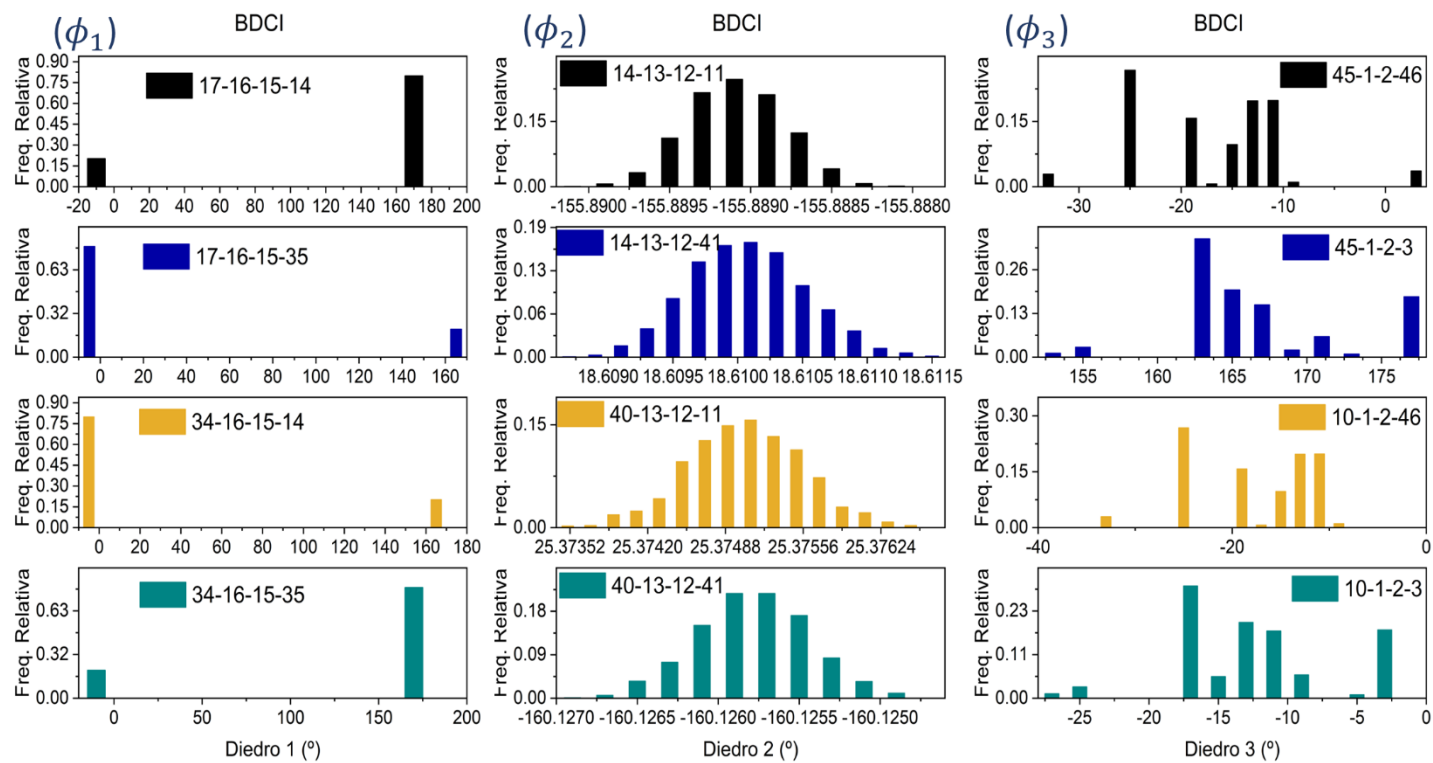


**Figura 14.** Distribuição diedral das principais torções entre os espaçadores  $\pi$  e os grupos doadores e aceptores para o cromóforo BCDI.



**Figura 15.** Distribuição diedral das principais torções entre os espaçadores  $\pi$  e os grupos doadores e aceptores para o cromóforo BDCH.

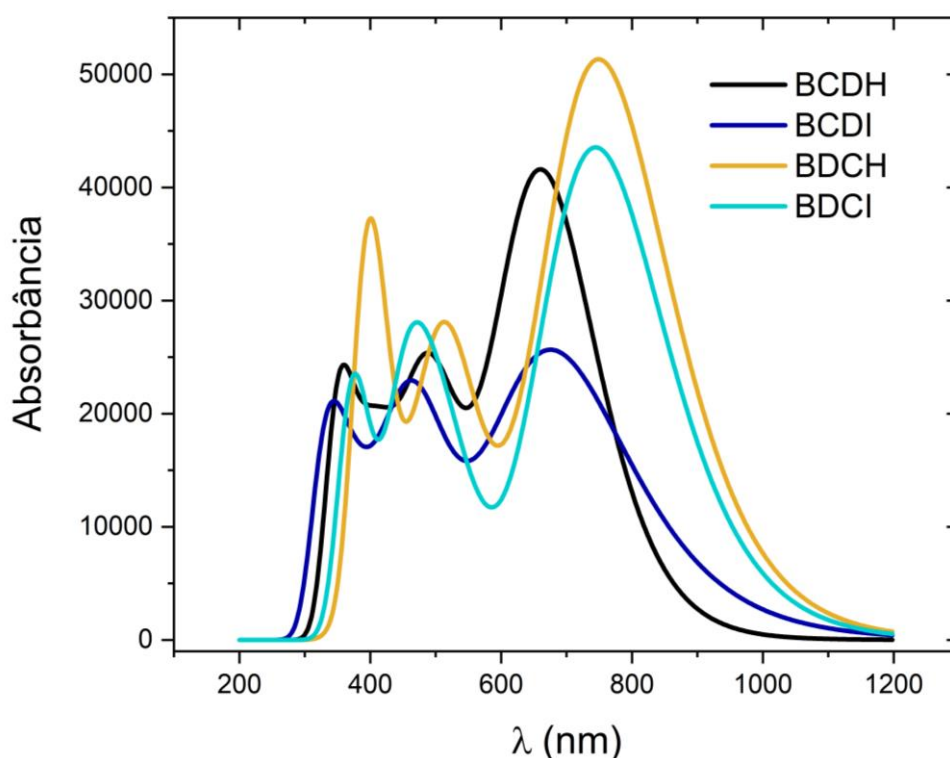




**Figura 16.** Distribuição diedral das principais torções entre os espaçadores  $\pi$  e os grupos doadores e aceptores para o cromóforo BDCI.

### 4.3 ASEC

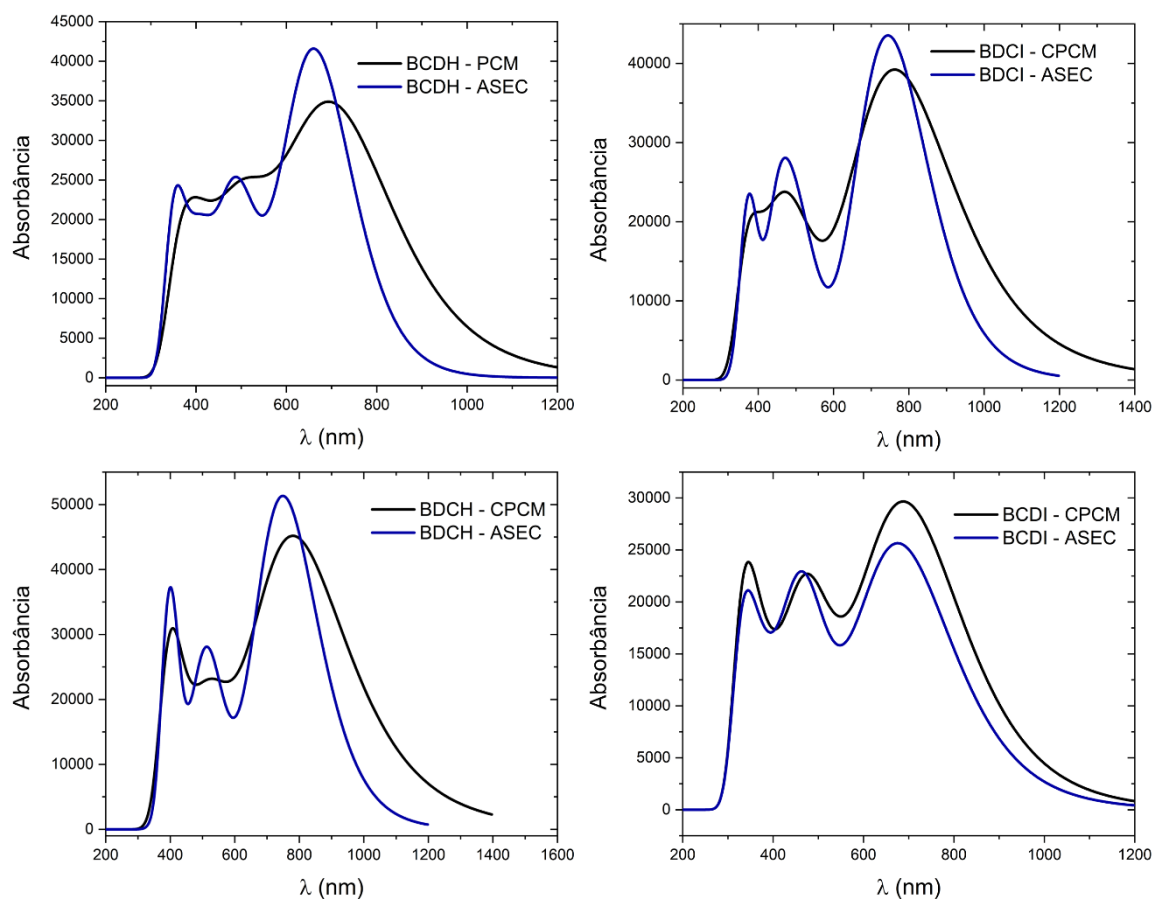
Conforme mencionado na seção de Metodologia, o método ASEC obtém as configurações não-correlacionadas pela simulação MM e sobrepõe as moléculas de solvente, tratadas como pontos de carga, levando a um cálculo quântico-mecânico do soluto incorporado nesta configuração eletrostática do solvente. A carga atômica parcial é normalizada por um fator de  $\frac{1}{\eta}$ , em que  $\eta$  é o número de configurações não correlacionadas. A Figura 17 apresenta os espectros de absorção teórico das moléculas estudadas nas configurações ASEC. Quando comparamos as bandas de menor energia das diferentes moléculas, notamos que o ancorador ácido cianoacético (I) tem efeito hiperacrômico quando comparado com o ancorador diciano-rodamina (H). Quanto a posição dos fragmentos  $\pi$ -espaçadores, os cromóforos que possuem a benzotiadiazola (C) ligada diretamente ao ancorador trifetilamina (B), i.e., arranjo (BC), apresentam um efeito hipsocrômico quando comparado com as moléculas com arranjo (BD).



**Figura 17.** Espectro de absorção (UV-Vis) teórico dos cromóforos utilizando o método ASEC de solvatação.

Já a figura 18 apresenta uma comparação entre os espectros de absorção teórica dos cromóforos utilizando os métodos de solvatação implícita CPCM e ASEC.

Interessante observar que os espectros gerados pelo modelo ASEC apresentaram em sua maioria, efeito hipercrômico quando comparamos o método implícito analisando apenas a banda de maior intensidade, exceto com a molécula BCDI, em que os coeficientes de extinção molar foram maiores em CPCM.



**Figura 18.** Comparação entre o método implícito e ASEC de solvatação no espectro de absorção UV-vis para os cromóforos selecionados.

A Tabela 1 apresenta as forças de oscilador  $f$  do estado  $S_0 \rightarrow S_1$  e a eficiência de coleta de luz (Light Harvesting Efficiency, que é calculado da seguinte maneira:  $LHE = 1 - 10^{-f}$  (%))<sup>43</sup>. Os valores fora e entre parênteses são os resultados obtidos com modelo CPCM e ASEC, respectivamente. Conforme mencionado, o modelo ASEC leva em conta as possíveis configurações de solvente tratados como pontos de carga, e isso gera uma diminuição nos valores de  $f$  e consequentemente, do  $LHE$ . Isto indica que o modelo CPCM superestima o acoplamento entre o primeiro estado excitado e fundamental levando a momentos de dipolo de transição superiores ( $f \propto \mu_{ef}$ , em que  $\mu_{ef} = \int \psi_e^* \hat{\mu} \psi_f$ ). O momento de dipolo de transição é o dipolo transiente induzido pela absorção de um fóton durante uma transição, neste caso eletrônica. Note na Tabela 1, que nos dois métodos de solvatação CPCM e ASEC, o cromóforo que apresenta maior potencial para

coleta de fótons na região visível do espectro foi BCDH. Estas entre o LHE derivado via CPCM e ASEC pode ser atribuída a geometria molecular dos solutos que foram os mesmos, mas que o método ASEC demonstra como a presença efetiva do solvente em torno do soluto afeta as forças de oscilador, ainda que apenas interações eletrostáticas estejam presentes. Podemos esperar, portanto, que na presença de moléculas explícitas em que outras interações são operantes, o espectro resultante pode ser severamente modificado em relação aos demais modelos de solvatação.

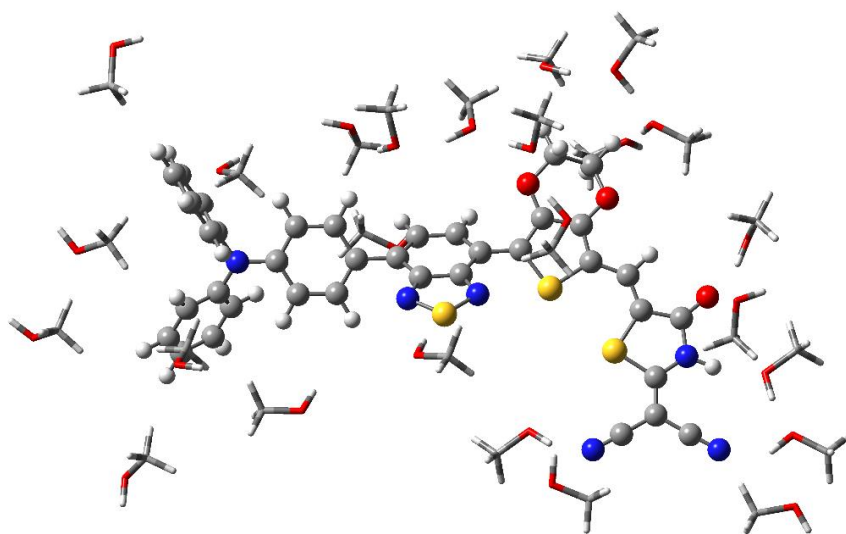
**Tabela 1.** Comparação entre as forças de oscilador ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) e a eficiência de coleta de luz (*Light Harvesting Efficiency*)<sup>43</sup> obtidas com os modelos de solvatação CPMC, (ASEC) dos cromóforos selecionados.

Molécula	$f$	LHE = $1 - 10^{-f}$ (%)
BCDH	0,83	85,1
	(0,76)	(82,6)
BCDI	0,72	81,1
	(0,61)	(75,5)
BDCH	1,16	93,1
	(0,95)	(88,8)
BDCI	1,03	90,8
	(0,81)	(84,5)

#### 4.4 Camada de Solvatação

O último método de solvatação investigado é o de microsolvatação em que o soluto é cercado pelas moléculas que formam a primeira camada de solvatação (determinado pelo primeiro mínimo da função  $g(r)$ , Figura 10). Foram selecionadas 100 configurações descorrelacionadas a partir das simulações CBMC e realizou-se cálculos TD-DFT para se obter o espectro de absorção incluindo os efeitos térmicos e todas as interações soluto-solvente (não apenas o eletrostático como no método ASEC). Estes

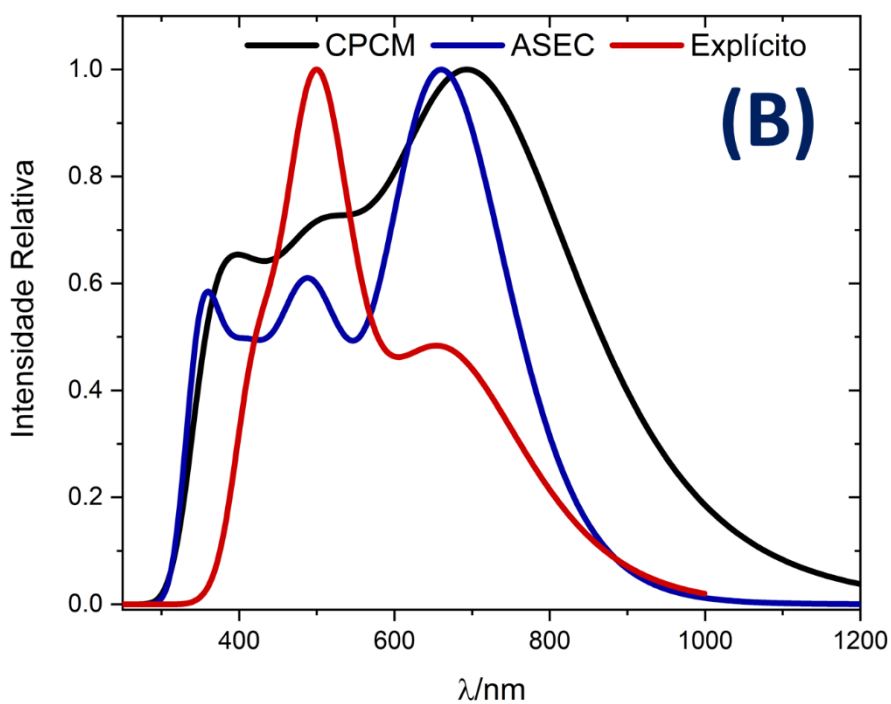
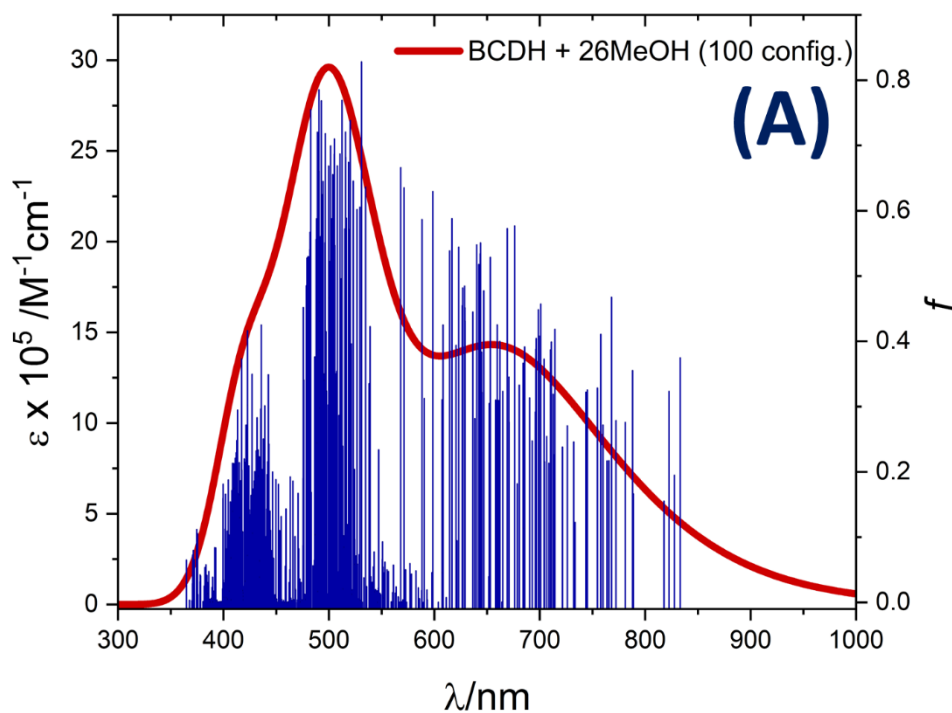
espectros individuais foram sobrepostos e uma convolução de funções gaussianas foi realizada para estimar os efeitos térmicos de alargamento de banda. Entretanto, estes 100 cálculos são demasiadamente onerosos (soluto+solvente ultrapassam 200 átomos em todos os casos) e sua realização depende da disponibilidade de recursos computacionais robustos. Desta forma, não foi possível aplicar o método de microsolvatação a todos os casos devido ao prazo exíguo para realização do Trabalho de Conclusão de Curso. Portanto, apenas um dos cromóforos pode ser estudado com solvente explícito durante o semestre, a molécula BCDH e um exemplo de configuração deste sistema está apresentado na Figura 19 junto com as 26 moléculas metanol. Perceba que a devido a anisotropia geométrica do cromóforo (a molécula tem dimensões maiores em um dos eixos moleculares), as 26 moléculas de etanol não circundam completamente o soluto e que o número de vizinhos é maior na região acceptora devido aos elementos eletronegativos neste fragmento. O impedimento estérico promovido pelo doador trifetilamina diminui o número de moléculas de etanol ao seu redor.



**Figura 19.** Camada de solvatação de uma configuração decorrelacionada extraída da simulação CBMC do cromóforo BCDH em metanol. A primeira camada de solvatação contém 26 moléculas de metanol.

A Figura 20(A) ilustra o espectro de absorção UV-Vis para a molécula BCDH levando em conta a primeira camada de solvatação (26 moléculas de metanol) de forma explícita destacando também a distribuição dos osciladores em função da visitação do espaço conformacional. Na Figura 20(A) é notório a ampla distribuição na posição da transição de menor energia (associado a transição HOMO-LUMO), indicando que os efeitos térmicos claramente provocam alargamento de banda.

A Figura 20(B), por sua vez, compara os três métodos de solvatação abordados neste trabalho. Quando comparamos o método CPCM com o ASEC, verificamos que o segundo apresenta um tímido efeito hipsocrômico em relação ao modelo implícito, como vimos na seção anterior. Podemos ver nitidamente a diferença das bandas quando a comparação é com o modelo explícito. Este modelo leva em consideração as interações soluto-solvente, e por isso apresenta um efeito hipsocrômico quando comparado com os demais modelos. Entretanto, percebemos que devido às torções moleculares, a hiperconjugação observada com geometria estática, não mais se preserva. Isto impactou significativamente a intensidade da banda de maior  $\lambda$ . O modelo explícito inverteu a intensidade das duas bandas características em relação aos modelos ASEC e CPCM (geometria rígida, melhor hiperconjugação).



**Figura 20.** Espectro de absorção UV-vis para o cromóforo BCDH. (A) Convolução sobre osciladores obtidos a partir de 100 configurações com 26 moléculas explícitas de metanol. (B) comparação entre os três métodos de solvatação.

A Tabela 2 apresenta uma comparação entre as forças de osciladores  $f$  e eficiência de coleta de luz LHE dos três métodos de solvatação escolhidos. Quando comparamos o método CPCM com o ASEC, verificamos uma tímida diferença entre os  $f$  e o LHE. Agora

quando o método de microsolvatação é inserido na comparação, as diferenças se tornam mais expressivas. Tal fato se deve justamente pelo método de solvatação explícito considerar a primeira camada de solvatação para realização dos cálculos quanto-mecânicos incluindo todas as interações possíveis soluto-solvente, mas também permite alterações geométricas devido a energia térmica do sistema. Estes efeitos conjuntamente acarretaram uma grande redução (aproximadamente 33%) da força de oscilador associado a fotoexcitação de menor energia ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) e no LHE. Vemos que o método de microsolvatação demonstra que o cromóforo proposto terá um desempenho sensivelmente inferior quando aplicado na DSSC do que o antecipado por cálculos PCM.

O método de solvatação explícita é fundamental para determinar a maior potencialidade de um pigmento para aplicação em DSSC. Como alguns cromóforos apresentaram distribuições diedrais mais amplas do que outros, a escolha do melhor cromóforo baseado em solvente implícito não necessariamente será o mesmo resultado ótimo quando efeitos que simulam as condições experimentais de maneira mais sofisticada são considerados.

**Tabela 2.** Comparação entre as forças de oscilador ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) e a eficiência de coleta de luz (*Light Harvesting Efficiency*)<sup>43</sup> obtidas com os modelos de solvatação CPMC, (ASEC), [Explícito] do cromóforo BCDH.

Molécula	$f$	LHE = $1 - 10^{-f}$ (%)
	0,83	85,1
BCDH	(0,76)	(82,6)
	[0,37]*	[55,6]*

\*valores médios obtidos sobre 100 configurações descorrelacionadas incluindo explicitamente 26 moléculas de metanol.

## 5. Conclusões

Baseado nos cálculos utilizando o modelo CPCM, o emprego do doador contendo em trimetilamina (A), notou-se que este não estabeleceu nenhum estado de transferência de carga para a região aceptora dentre todas as combinações testadas de ponte- $\pi$ -conjugada. O doador trifenilamina (B) foi capaz de doar densidade de carga sob fotoexcitação na maioria dos cromóforos testados. Entretanto, este resultado não foi absoluto,



como por exemplo, quando se inclui o fragmento ácido acético-rodamina (G) na região acceptora. Porém, quando a rodamina apresenta o grupo diciano (H), o caráter CT é magnificado, bem como o acceptor ácido ciano-acético (I) combinado com TFA (B) para todas as combinações de ponte- $\pi$ -conjugada. O efeito do conjunto de funções de base trouxe pouco impacto nas intensidades e comprimentos de onda de transição eletrônica de mais baixa energia (HOMO-LUMO), permitindo continuar o trabalho com a menor base 6-31G(d,p) apenas para os melhores cromóforos pré-selecionados, BCDH, BDCH, BCDI e BDCI. Esta seleção foi inspirada na maximização das características desejáveis para um determinado pigmento tenha eficiências fotovoltaicas atrativas: i) aumentar o efeito hipercrômico o que melhora a eficiência de coleta de fótons, absorva majoritariamente na região do visível e IV-próximo e que estabeleça estados de transferência de carga injetando densidade de carga na porção ancoradora para facilitar a oxidação do pigmento e conseqüente transferência de elétrons para o semicondutor.

Em relação aos cálculos QM/MM com solvente incluído via método ASEC (apenas na base 6-31G(d,p)), as moléculas selecionadas apresentaram propriedades fotofísicas qualitativamente similares ao CPCM. Esta similaridade é atribuída a geometria molecular que é a mesma e foi mantida fixa nestes cálculos. O método ASEC diminui em uma pequena extensão as forças de oscilador em relação ao CPCM, exceto com o cromóforo BCDI. Entretanto, a mera inclusão dos efeitos eletrostáticos médios dos pontos de carga do solvente causa uma diminuição da eficiência fotofísica LHE.

Nas simulações CBMC os cromóforos tiveram liberdade conformacional. Observamos na análise de distribuição diedral dos cromóforos, que a molécula BCDI apresentou maior rigidez na sua estrutura quando comparada com as demais. Desta forma, embora esta não tenha sido a molécula com maior LHE determinado via CPCM ou ASEC, quando os efeitos térmicos são incluídos, esta molécula poderá ter o maior LHE da série estudada. Devido à onerosidade dos cálculos com o modelo de microsolvatação, não foi possível conduzir todos os cálculos TD-DFT sobre as 100 configurações para todos os cromóforos durante o único semestre em que este TCC foi elaborado. Este método só foi exequível até o momento, apenas com a molécula BCDH. Ainda assim, baseando apenas nos resultados encontrados com este cromóforo, extrapolações interessantes podem ser feitas. A inclusão completa de forças intermoleculares (dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, forças de London e repulsões estéricas) soluto-solvente e efeitos térmicos na conformação no soluto, trouxe impacto qualitativo e quantitativo nas propriedades da

BCDH. Há uma inversão na banda de maior intensidade quando comparados com o determinado com ASEC e CPCM e torna o LHE muito abaixo do antecipado em cálculos estáticos. Isto indica que as eficiências LHE com cálculos TD-DFT padrão podem superestimar demasiadamente este valor, levando a interpretações espúrias sobre qual design de um determinado pigmento é mais adequado.

Como perspectivas, planeja-se finalizar os cálculos com o modelo de microsolvatação nos demais cromóforos (esta etapa está em andamento no momento da escrita deste trabalho). Pretende-se também, mesclar o tratamento explícito com solvente com cargas parciais para incluir efeitos de longo alcance que possivelmente foram desprezados ao incluir apenas a primeira camada de solvatação.

## 6. Referências Bibliográficas

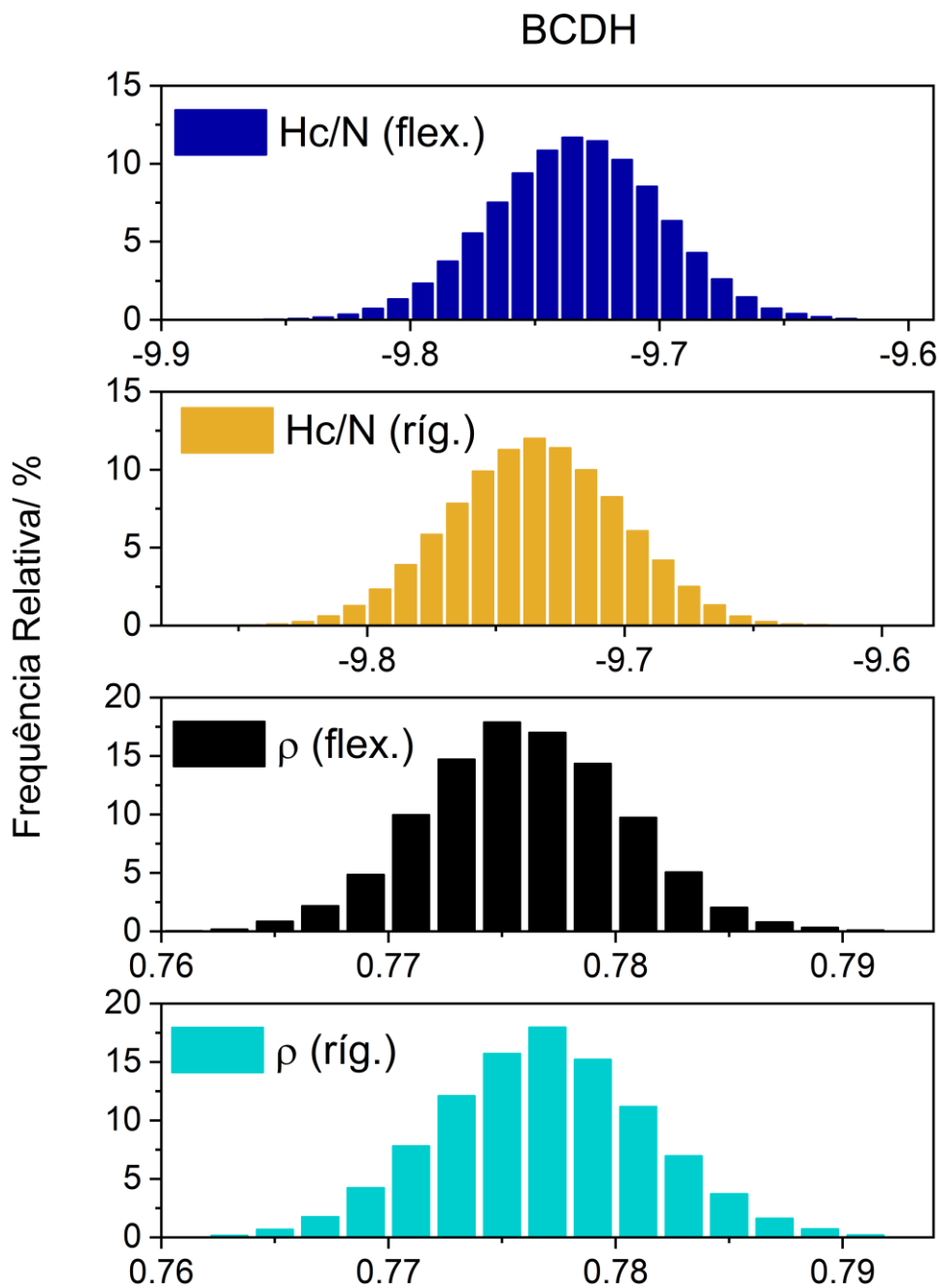
- (1) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films. *Nature* **1991**, *353* (6346). <https://doi.org/10.1038/353737a0>.
- (2) Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiyama, R.; Koide, N.; Han, L. Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters* **2006**, *45* (24–28). <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.L638>.
- (3) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem Rev* **2010**, *110* (11). <https://doi.org/10.1021/cr900356p>.
- (4) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem Rev* **1995**, *95* (1). <https://doi.org/10.1021/cr00033a003>.
- (5) Spitler, M. T.; Parkinson, B. A. Dye Sensitization of Single Crystal Semiconductor Electrodes. *Acc Chem Res* **2009**, *42* (12). <https://doi.org/10.1021/ar900232m>.
- (6) Chou, H. H.; Chen, Y. C.; Huang, H. J.; Lee, T. H.; Lin, J. T.; Tsai, C.; Chen, K. High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells Based on 5,6-Bis-Hexyloxy-Benzo[2,1,3]Thiadiazole. *J Mater Chem* **2012**, *22* (21). <https://doi.org/10.1039/c2jm30427a>.
- (7) Li, G.; Jiang, K. J.; Li, Y. F.; Li, S. L.; Yang, L. M. Efficient Structural Modification of Triphenylamine-Based Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (30). <https://doi.org/10.1021/jp802436v>.
- (8) Liu, W. H.; Wu, I. C.; Lai, C. H.; Lai, C. H.; Chou, P. T.; Li, Y. T.; Chen, C. L.; Hsu, Y. Y.; Chi, Y. Simple Organic Molecules Bearing a 3,4-Ethylenedioxythiophene Linker for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Communications* **2008**, No. 41. <https://doi.org/10.1039/b808535h>.
- (9) Qin, C.; Islam, A.; Han, L. Incorporating a Stable Fluorenone Unit into D-A- $\pi$ -A Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J Mater Chem* **2012**, *22* (36). <https://doi.org/10.1039/c2jm33105e>.
- (10) Li, R.; Lv, X.; Shi, D.; Zhou, D.; Cheng, Y.; Zhang, G.; Wang, P. Dye-Sensitized Solar Cells Based on Organic Sensitizers with Different Conjugated Linkers: Furan, Bifuran, Thiophene, Bithiophene, Selenophene, and Biselenophene. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (17). <https://doi.org/10.1021/jp900972v>.
- (11) Zeng, W.; Cao, Y.; Bai, Y.; Wang, Y.; Shi, Y.; Zhang, M.; Wang, F.; Pan, C.; Wang, P. Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with an Organic Photosensitizer Featuring Orderly Conjugated Ethylenedioxythiophene and Dithienosilole Blocks. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (5). <https://doi.org/10.1021/cm9036988>.
- (12) Xu, W.; Peng, B.; Chen, J.; Liang, M.; Cai, F. New Triphenylamine-Based Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (3). <https://doi.org/10.1021/jp076992d>.

- (13) Hagberg, D. P.; Edvinsson, T.; Marinado, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. A Novel Organic Chromophore for Dye-Sensitized Nanostructured Solar Cells. *Chemical Communications* **2006**, No. 21. <https://doi.org/10.1039/b603002e>.
- (14) Marinado, T.; Hagberg, D. P.; Hedlund, M.; Edvinsson, T.; Johansson, E. M. J.; Boschloo, G.; Rensmo, H.; Brinck, T.; Sun, L.; Hagfeldt, A. Rhodanine Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Spectroscopy, Energy Levels and Photovoltaic Performance. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11* (1). <https://doi.org/10.1039/b812154k>.
- (15) Kim, S.; Lee, J. K.; Kang, S. O.; Ko, J.; Yum, J. H.; Fantacci, S.; De Angelis, F.; Di Censo, D.; Nazeeruddin, K.; Grätzel, M. Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Solar Cell Applications. *J Am Chem Soc* **2006**, *128* (51). <https://doi.org/10.1021/ja066376f>.
- (16) Hagberg, D. P.; Marinado, T.; Karlsson, K. M.; Nonomura, K.; Qin, P.; Boschloo, G.; Brinck, T.; Hagfeldt, A.; Sun, L. Tuning the HOMO and LUMO Energy Levels of Organic Chromophores for Dye Sensitized Solar Cells. *Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72* (25). <https://doi.org/10.1021/jo701592x>.
- (17) Joly, D.; Pellejà, L.; Narbey, S.; Oswald, F.; Chiron, J.; Clifford, J. N.; Palomares, E.; Demadrille, R. A Robust Organic Dye for Dye Sensitized Solar Cells Based on Iodine/Iodide Electrolytes Combining High Efficiency and Outstanding Stability. *Sci Rep* **2014**, *4*. <https://doi.org/10.1038/srep04033>.
- (18) Xu, L.; Aumaitre, C.; Kervella, Y.; Lapertot, G.; Rodríguez-Seco, C.; Palomares, E.; Demadrille, R.; Reiss, P. Increasing the Efficiency of Organic Dye-Sensitized Solar Cells over 10.3% Using Locally Ordered Inverse Opal Nanostructures in the Photoelectrode. *Adv Funct Mater* **2018**, *28* (15). <https://doi.org/10.1002/adfm.201706291>.
- (19) Godfroy, M.; Liotier, J.; Mwalukuku, V. M.; Joly, D.; Hualmé, Q.; Cabau, L.; Aumaitre, C.; Kervella, Y.; Narbey, S.; Oswald, F.; Palomares, E.; González Flores, C. A.; Oskam, G.; Demadrille, R. Benzothiadiazole-Based Photosensitizers for Efficient and Stable Dye-Sensitized Solar Cells and 8.7% Efficiency Semi-Transparent Mini-Modules. *Sustain Energy Fuels* **2021**, *5* (1). <https://doi.org/10.1039/d0se01345e>.
- (20) Kitamura, T.; Ikeda, M.; Shigaki, K.; Inoue, T.; Anderson, N. A.; Ai, X.; Lian, T.; Yanagida, S. Phenyl-Conjugated Oligoene Sensitizers for TiO<sub>2</sub> Solar Cells. *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (9). <https://doi.org/10.1021/cm0349708>.
- (21) Peng, B.; Yang, S.; Li, L.; Cheng, F.; Chen, J. A Density Functional Theory and Time-Dependent Density Functional Theory Investigation on the Anchor Comparison of Triarylamine-Based Dyes. *Journal of Chemical Physics* **2010**, *132* (3). <https://doi.org/10.1063/1.3292639>.
- (22) Neto, A. P. V.; Machado, D. F. S.; Lopes, T. O.; Camargo, A. J.; de Oliveira, H. C. B. Explicit Aqueous Solvation Treatment of Epinephrine from Car-Parrinello Molecular Dynamics: Effect of Hydrogen Bonding on the Electronic Absorption Spectrum. *Journal of Physical Chemistry B* **2018**, *122* (35). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06110>.
- (23) Coutinho, K.; Canuto, S. Solvent Effects from a Sequential Monte Carlo - Quantum Mechanical Approach. *Advances in Quantum Chemistry* **1997**, *28* (C). [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60209-9](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60209-9).

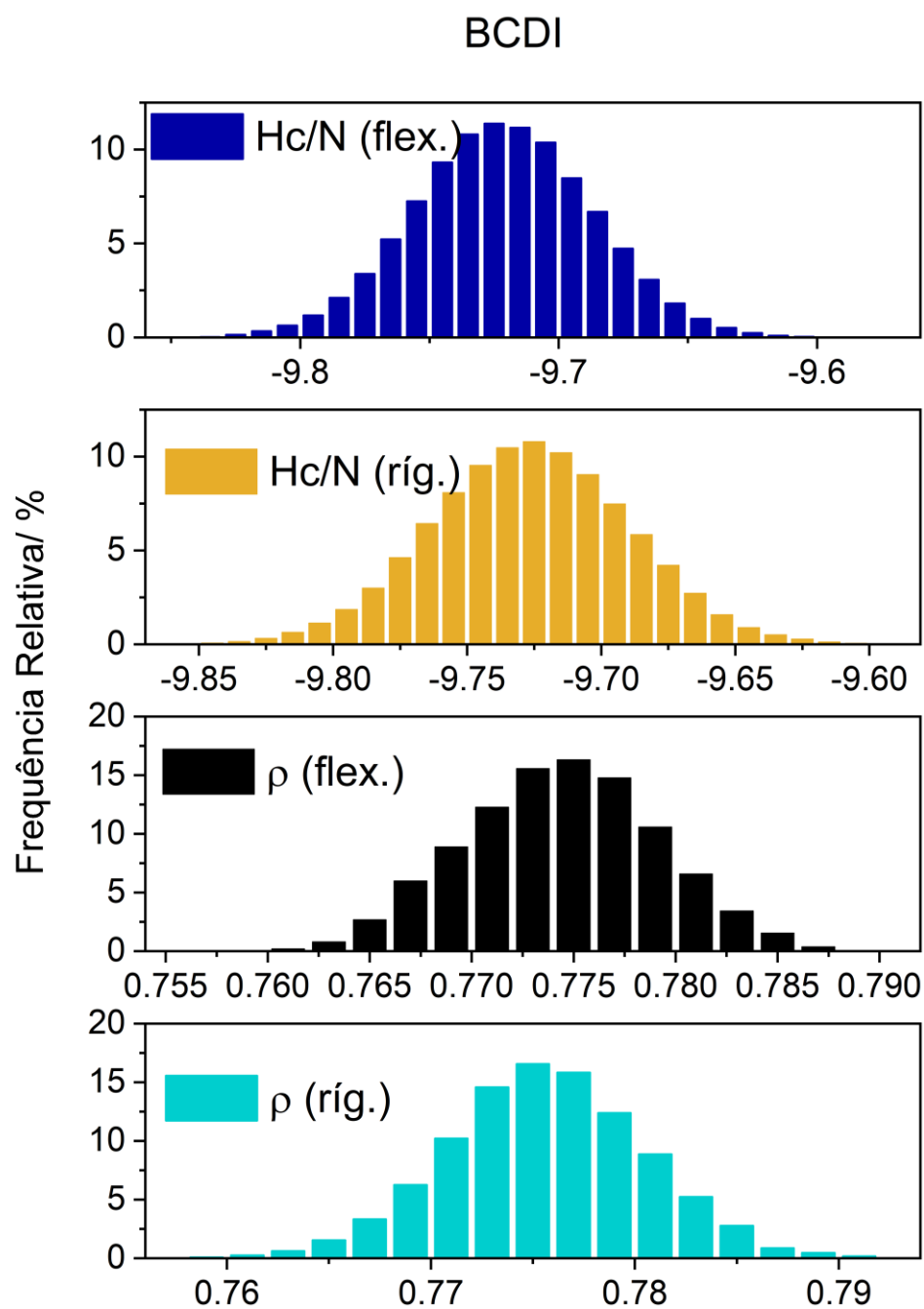
- (24) Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J Chem Phys* **1953**, *21* (6). <https://doi.org/10.1063/1.1699114>.
- (25) Newman, M. E. J.; Barkema, G. T. Monte Carlo Methods in Statistical Physics. *Oxford University Press*. 1999.
- (26) Cezar, H. M.; Rondina, G. G.; da Silva, J. L. F. Parallel Tempering Monte Carlo Combined with Clustering Euclidean Metric Analysis to Study the Thermodynamic Stability of Lennard-Jones Nanoclusters. *Journal of Chemical Physics* **2017**, *146* (6). <https://doi.org/10.1063/1.4975601>.
- (27) Cezar, H. M.; Canuto, S.; Coutinho, K. DICE: A Monte Carlo Code for Molecular Simulation Including the Configurational Bias Monte Carlo Method. *J Chem Inf Model* **2020**, *60* (7). <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.0c00077>.
- (28) Ho, C. L.; Wong, W. Y. High Performance Arylamine-Based Metallated and Metal-Free Organic Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2016.05.002>.
- (29) Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry : Theories and Models*, 2nd ed.; J. Wiley: Chichester Sussex UK, 2002.
- (30) Cezar, H. M. Implementação e Desenvolvimento de Algoritmo Eficiente Para Deformação Intramolecular Com o Método Monte Carlo, 2018. <https://doi.org/10.11606/T.43.2018.tde-19102018-165856>.
- (31) Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J Am Chem Soc* **1996**, *118* (45), 11225–11236. <https://doi.org/10.1021/ja9621760>.
- (32) Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. *J Am Chem Soc* **1995**, *117* (19), 5179–5197. <https://doi.org/10.1021/ja00124a002>.
- (33) Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J Chem Phys* **1953**, *21* (6), 1087–1092. <https://doi.org/10.1063/1.1699114>.
- (34) Cezar, H. M.; Canuto, S.; Coutinho, K. DICE: A Monte Carlo Code for Molecular Simulation Including the Configurational Bias Monte Carlo Method. *J Chem Inf Model* **2020**, *60* (7), 3472–3488. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.0c00077>.
- (35) Cezar, H. M.; Canuto, S.; Coutinho, K. DICE: A Monte Carlo Code for Molecular Simulation Including the Configurational Bias Monte Carlo Method. *J Chem Inf Model* **2020**, *60* (7), 3472–3488. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.0c00077>.
- (36) Masunov, A.; Tretiak, S. Prediction of Two-Photon Absorption Properties for Organic Chromophores Using Time-Dependent Density-Functional Theory. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (3). <https://doi.org/10.1021/jp036513k>.

- (37) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H. Gaussian 16, {Gaussian}. *Inc., Wallingford CT* **2016**, 2016.
- (38) Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J Am Chem Soc* **1996**, *118* (45). <https://doi.org/10.1021/ja9621760>.
- (39) Dodda, L. S.; de Vaca, I. C.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. LigParGen Web Server: An Automatic OPLS-AA Parameter Generator for Organic Ligands. *Nucleic Acids Res* **2017**, *45* (W1). <https://doi.org/10.1093/nar/gkx312>.
- (40) Dodda, L. S.; Vilseck, J. Z.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. 1.14\*CM1A-LBCC: Localized Bond-Charge Corrected CM1A Charges for Condensed-Phase Simulations. *Journal of Physical Chemistry B* **2017**, *121* (15). <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.7b00272>.
- (41) Jorgensen, W. L.; Tirado-Rives, J. Potential Energy Functions for Atomic-Level Simulations of Water and Organic and Biomolecular Systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2005. <https://doi.org/10.1073/pnas.0408037102>.
- (42) Coutinho, K.; Georg, H. C.; Fonseca, T. L.; Ludwig, V.; Canuto, S. An Efficient Statistically Converged Average Configuration for Solvent Effects. *Chem Phys Lett* **2007**, *437* (1–3). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.02.012>.
- (43) Meenakshi, R. Spectral Investigations, Inhibition Efficiency Analysis and a TD-DFT Study on Tuning the Light Harvesting Efficiency (LHE) of Heterocyclic 5-Nitro-1,3-Benzodioxole as a Photosensitizer for Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs). *RSC Adv* **2016**, *6* (68). <https://doi.org/10.1039/c6ra07550a>.

## 7. Apêndice

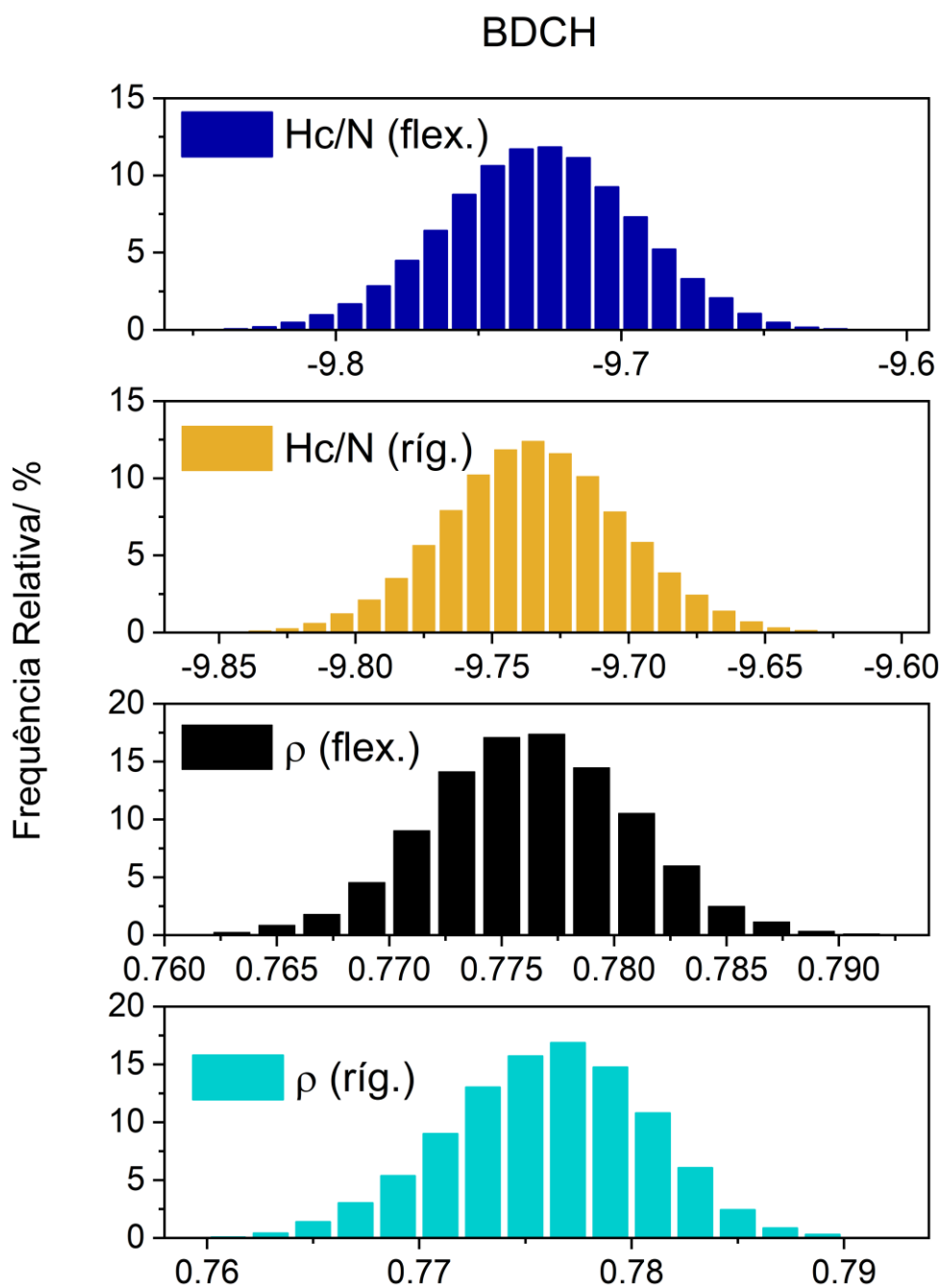


**Figura A 1.** Histogramas de distribuição relativa dos valores de entalpia conformacional por partícula e densidade da solução do cromóforo BCDH. Hc/N em kcal·mol<sup>-1</sup> e  $\rho$  em g·cm<sup>-3</sup>.

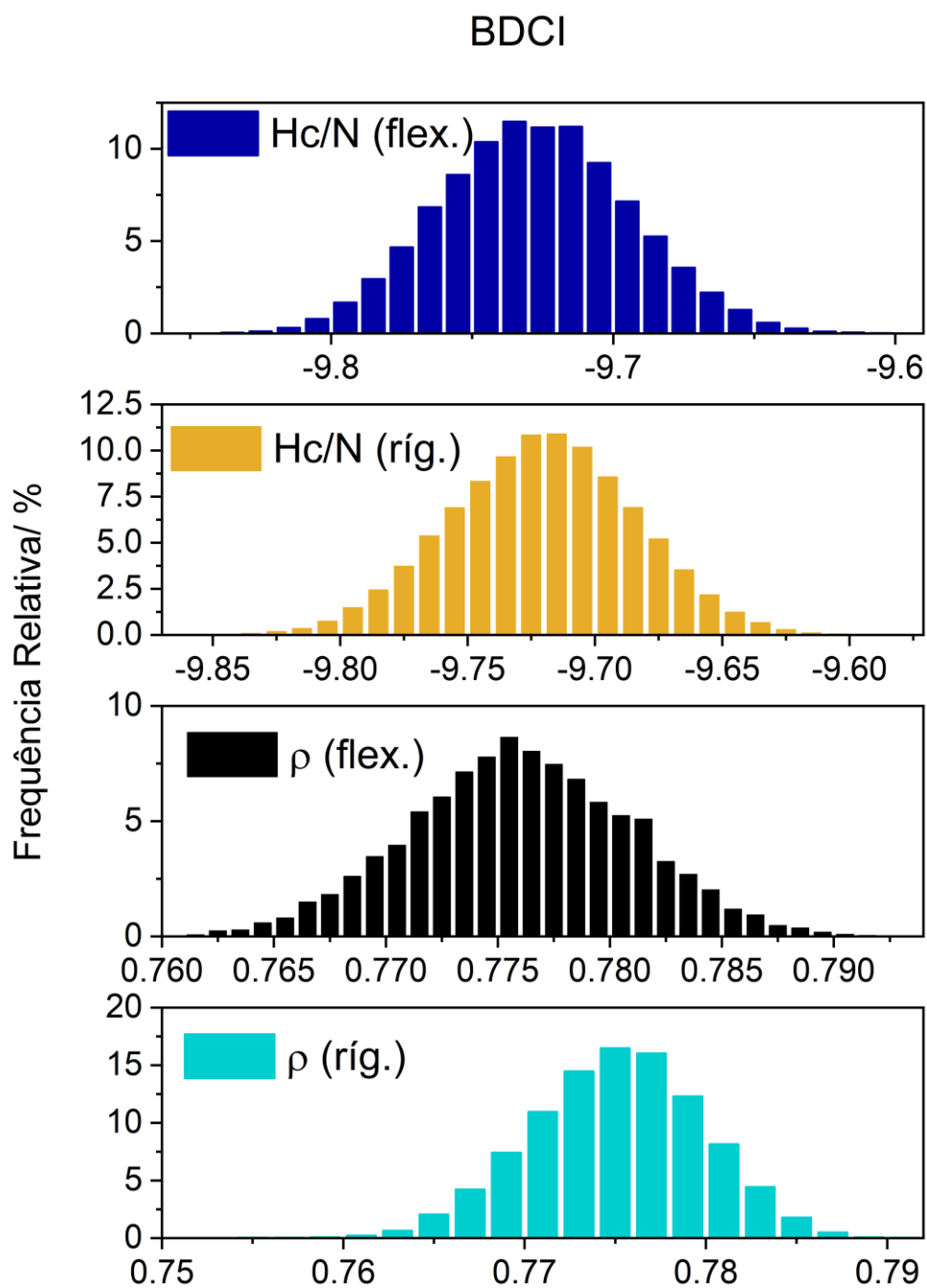


**Figura A 2.** Histogramas de distribuição relativa dos valores de entalpia conformacional por partícula e densidade da solução do cromóforo BCDI. Hc/N em kcal·mol<sup>-1</sup> e  $\rho$  em g·cm<sup>-3</sup>.





**Figura A 3.** Histogramas de distribuição relativa dos valores de entalpia conformacional por partícula e densidade da solução do cromóforo BDCH. Hc/N em kcal·mol<sup>-1</sup> e  $\rho$  em g·cm<sup>-3</sup>.



**Figura A 4.** Histogramas de distribuição relativa dos valores de entalpia conformacional por partícula e densidade da solução do cromóforo BDCI. Hc/N em kcal·mol<sup>-1</sup> e  $\rho$  em g·cm<sup>-3</sup>.