



Universidade de Brasília (UnB)

Instituto de Química (IQ)

Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ)

Pierre Carlos de Souza Junior

Desenvolvimento de metodologia para otimização de parâmetros
fotovoltaicos de sensibilizadores orgânicos de células solares, incluindo
efeitos conformacionais.

Brasília – DF

2025

Pierre Carlos de Souza Junior

Desenvolvimento de metodologia para otimização de parâmetros fotovoltaicos de sensibilizadores orgânicos de células solares, incluindo efeitos conformacionais.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Francisco Scalabrini
Machado

Co-orientador: Prof. Dr. Guilherme Duarte
Ramos Matos

Brasília – DF

2025

Dedico esse trabalho ao Zulu e a Lulu, que nem sabem o que é isso, mas foram pecinhas essenciais para o trabalho.

Agradecimentos

Bom, gostaria de começar agradecendo ao meu orientador, Daniel Machado, que propôs essa ideia nova e desafiadora e confiou em mim para realizá-la. A quantidade de coisas que aprendi nesses dois últimos anos sobre química teórica, ensinadas por ele, é algo surreal. Tivemos dias bons e dias ruins, como toda relação aluno-orientador, mas o saldo final definitivamente foi positivo!

A próxima pessoa nesta lista é o meu coorientador, Guilherme Matos. Ele foi quem finalmente me fez comprar um curso de Python e terminá-lo, e sou grato por esse pontapé, que foi crucial em alguns momentos dessa trajetória. Além disso, agradeço por todos os momentos e conversas que tivemos no laboratório. Ele e o Daniel são ótimos professores e têm um domínio extenso do conteúdo, e eu sou muito sortudo por ter sido orientado pelos dois.

Outro ser que me ajudou em todos os momentos desse mestrado foi minha companheira, Anelisa Granato, que esteve comigo desde a minha primeira dúvida (ainda na parte de desenhar moléculas) até o último ponto final que coloquei nesta dissertação. Obrigado, meu bem!

Meus pais, Pierre e Lilliany, também têm uma parte mais do que fundamental, porque sem eles eu não estaria onde cheguei. Além deles, as pestes dos meus irmãos Pedro, Paulo e João, que me deram alívio – nem sempre – em muitos momentos da jornada. Também quero agradecer a todo o restante da minha família: Neto, Lillian, Willian, Glória, Arteiro e Edilene.

Quero agradecer ainda a todo mundo do LMSC, em especial ao Isaac, à Luana e ao Braz, que me proporcionaram momentos de risadas e descontração – nem sempre, mas sempre que estávamos juntos. Aproveito para agradecer também à Anna e à Giovanna pelo suporte emocional e pelos momentos de descontração nesse período.

Por fim, deixo registrados meus sinceros agradecimentos aos professores João Batista e Flávio Olímpio por terem aceitado o convite para compor a banca examinadora da minha qualificação e da dissertação. As correções e sugestões que me passaram foram de uma ajuda valiosíssima para a realização deste trabalho.

Resumo

Cromóforos orgânicos têm sido amplamente investigados para aplicações em células solares sensibilizadas por corante (DSSC's) como forma de geração de energia limpa e sustentável, com intuito de substituir as células fotovoltaicas com núcleos metálicos. O desempenho de uma DSSC é influenciado por uma série de parâmetros essenciais, incluindo o potencial de circuito aberto (V_{OC}), a eficiência de coleta de luz (LHE), as energias livres de Gibbs para injeção e regeneração de elétrons (ΔG_{inj} e ΔG_{reg} , respectivamente), o fator de preenchimento (FF) e a vida útil do estado excitado (τ). A pesquisa se concentrou em moléculas com uma arquitetura dipolar D- π -A, utilizando uma abordagem que inclui uma extensa busca conformacional com os programas CREST e CENSO, seguida por cálculos de estrutura eletrônica em nível TD-DFT, empregando a aproximação de Tamm-Dancoff. Inicialmente, 150 moléculas distintas foram selecionadas para uma triagem inicial no vácuo. A partir de um modelo de *Machine Learning* (ML) de classificação, as 10 moléculas mais promissoras foram selecionadas com base em parâmetros fotovoltaicos e descritores sobre a natureza transição eletrônica dos cromóforos. As moléculas selecionadas pelo ML foram então reavaliadas considerando o efeito da solvatação implícita, o que permitiu uma análise mais realista das propriedades eletrônicas em condições mais próximas às experimentais. Além disso, foram empregados três funcionais de troca-correlação (B3LYP, CAM-B3LYP e ω B97X-D4) para avaliar o impacto da escolha do funcional nos parâmetros calculados. Dentre eles, o funcional CAM-B3LYP demonstrou os resultados mais consistentes e confiáveis ao longo das comparações, destacando-se como o mais adequado para descrever as propriedades eletrônicas e fotofísicas dos cromóforos estudados. Este trabalho revelou a influência significativa do efeito do solvente nos parâmetros relacionados à natureza da transição eletrônica das moléculas. O estudo também sublinha a importância de levar em conta os efeitos conformacionais na otimização de fotossensibilizadores orgânicos, uma vez que os parâmetros eletroquímicos são derivados de cálculos TD-DFT que são fortemente dependentes da geometria, algo ainda pouco explorado na literatura. O protocolo desenvolvido realiza uma triagem molecular customizável para maximizar os parâmetros atrelados à eficiência fotovoltaica que pode ser estendido para corantes com arquiteturas moleculares mais complexas.

Palavras-chaves: DSSC's, conformações, TD-DFT, protocolo CRENSO, efeito do solvente.

Abstract

Organic chromophores have been extensively investigated for applications in dye-sensitized solar cells (DSSCs) as a means of generating clean and sustainable energy, aiming to replace metal-based photovoltaic cells. The performance of a DSSC is influenced by a series of essential parameters, including open-circuit potential (VOC), light-harvesting efficiency (LHE), Gibbs free energies for electron injection and regeneration (ΔG_{inj} and ΔG_{reg} , respectively), fill factor (FF), and excited-state lifetime (τ). This research focused on molecules with a dipolar D- π -A architecture, employing an approach that included an extensive conformational search using CREST and CENSO software, followed by electronic structure calculations at the TD-DFT level, applying the Tamm-Dancoff approximation. Initially, 150 distinct molecules were selected for preliminary screening in vacuum. A machine learning (ML) classification model was then applied, and the 10 most promising molecules were chosen based on photovoltaic parameters and descriptors related to the nature of the chromophores' electronic transition. The ML-selected molecules were subsequently reevaluated considering the effect of implicit solvation, enabling a more realistic analysis of electronic properties under conditions closer to experimental ones. Additionally, three exchange-correlation functionals (B3LYP, CAM-B3LYP, and ω B97X-D4) were employed to assess the impact of functional choice on the calculated parameters. Among them, the CAM-B3LYP functional demonstrated the most consistent and reliable results across comparisons, standing out as the most suitable for describing the electronic and photophysical properties of the studied chromophores. This work revealed the significant influence of solvent effects on parameters related to the nature of the molecules' electronic transition. The study also underscores the importance of accounting for conformational effects in the optimization of organic photosensitizers, given that electrochemical parameters are derived from TD-DFT calculations that are highly geometry-dependent—an aspect still underexplored in the literature. The developed protocol performs a customizable molecular screening to maximize photovoltaic efficiency-related parameters, which can be extended to dyes with more complex molecular architectures.

Keywords: DSSC's, conformations, TD-DFT, CRENDO protocol, solvent effect.

Lista de Figuras

Figura 1. 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. ¹³	2
Figura 2 - Definições de confórmeros e rotâmeros no exemplo da di-alanina. Adaptado de Pracht, P.; Bohle, F.; Grimme, S ⁴¹	10
Figura 3 - Estrutura molecular das unidades constituintes dos cromóforos do tipo D- π -A investigados neste trabalho.....	21
Figura 4 - Comparação entre o número de confórmeros gerados pelo CREST (verde) e pelo CENSO (alaranjado) nas moléculas do grupo Doador D1.....	25
Figura 5 - Comparação entre o número de confórmeros gerados pelo CREST (verde) e pelo CENSO (alaranjado) nas moléculas do grupo Doador D2.....	26
Figura 6 - Comparação entre o número de confórmeros gerados pelo CREST (verde) e pelo CENSO (alaranjado) nas moléculas do grupo Doador D3.....	27
Figura 7 - Comparação entre o número de confórmeros gerados pelo CREST (verde) e pelo CENSO (alaranjado) nas moléculas do grupo Doador D4.....	28
Figura 8 - Comparação entre o número de confórmeros gerados pelo CREST (verde) e pelo CENSO (alaranjado) nas moléculas do grupo Doador D5.....	29
Figura 9 - Moléculas com o maior número de conformações de cada grupo Doador geradas pelo CENSO na temperatura de 298,15K obtidas com o funcional r2-SCAN-3c.	30
Figura 10 - Índice S_r para as moléculas geradas. As moléculas estão ordenadas por cores com relação aos grupos Doadores. Em alaranjado , estão as moléculas do grupo doador D1 ; em verde , as moléculas do grupo doador D2 ; em ciano , as moléculas do grupo doador D3 ; em roxo , as moléculas do grupo doador D4 ; e em cinza , as moléculas do grupo doador D5	33
Figura 11 - Índice S_m para as moléculas geradas. As moléculas estão ordenadas por cores com relação aos grupos Doadores. Em alaranjado , estão as moléculas do grupo doador D1 ; em verde , as moléculas do grupo doador D2 ; em ciano , as moléculas do grupo doador D3 ; em roxo , as moléculas do grupo doador D4 ; e em cinza , as moléculas do grupo doador D5	33
Figura 12 - Índice D para as moléculas geradas. As moléculas estão ordenadas por cores com relação aos grupos Doadores. Em alaranjado , estão as moléculas do grupo doador D1 ; em verde , as moléculas do grupo doador D2 ; em ciano , as moléculas do grupo doador D3 ; em roxo , as moléculas do grupo doador D4 ; e em cinza , as moléculas do grupo doador D5	35
Figura 13 - Índice Δ_σ para as moléculas geradas. As moléculas estão ordenadas por cores com relação aos grupos Doadores. Em alaranjado , estão as moléculas do grupo doador D1 ; em verde , as moléculas do grupo doador D2 ; em ciano , as moléculas do grupo doador D3 ; em roxo , as moléculas do grupo doador D4 ; e em cinza , as moléculas do grupo doador D5	37
Figura 14 - Índice H para as moléculas geradas. As moléculas estão ordenadas por cores com relação aos grupos Doadores. Em alaranjado , estão as moléculas do grupo doador D1 ; em verde , as moléculas do grupo doador D2 ; em ciano , as moléculas do grupo doador D3 ; em roxo , as moléculas do grupo doador D4 ; e em cinza , as moléculas do grupo doador D5	39
Figura 15 - Índice t para as moléculas geradas. As moléculas estão ordenadas por cores com relação aos grupos Doadores. Em alaranjado , estão as moléculas do grupo doador D1 ; em verde , as moléculas do grupo doador D2 ; em ciano , as moléculas do grupo doador D3 ; em roxo , as moléculas do grupo doador D4 ; e em cinza , as moléculas do grupo doador D5	41
Figura 16 - Índice Δ_r para as moléculas geradas. As moléculas estão ordenadas por cores com relação aos grupos Doadores. Em alaranjado , estão as moléculas do grupo doador D1 ; em verde , as moléculas do grupo doador D2 ; em ciano , as moléculas do grupo doador D3 ; em roxo , as moléculas do grupo doador D4 ; e em cinza , as moléculas do grupo doador D5	41

Figura 17 - Índice Λ para as moléculas geradas. As moléculas estão ordenadas por cores com relação aos grupos Doadores. Em alaranjado , estão as moléculas do grupo doador D1 ; em verde , as moléculas do grupo doador D2 ; em ciano , as moléculas do grupo doador D3 ; em roxo , as moléculas do grupo doador D4 ; e em cinza , as moléculas do grupo doador D5	42
Figura 18 - Energias teóricas médias (298,15K) dos orbitais de fronteira para moléculas geradas. Em alaranjado , estão as moléculas do grupo doador D1 ; em verde , as moléculas do grupo doador D2 ; em ciano , as moléculas do grupo doador D3 ; em roxo , as moléculas do grupo doador D4 ; e em cinza , as moléculas do grupo doador D5	44
Figura 19 - Diferença entre o HOMO e o LUMO das moléculas geradas. Em alaranjado , estão as moléculas do grupo doador D1 ; em verde , as moléculas do grupo doador D2 ; em ciano , as moléculas do grupo doador D3 ; em roxo , as moléculas do grupo doador D4 ; e em cinza , as moléculas do grupo doador D5	46
Figura 20 - Comprimento de onda máximo associado com a transição $S_0 \rightarrow S_1$ para moléculas geradas. Em alaranjado , estão as moléculas do grupo doador D1 ; em verde , as moléculas do grupo doador D2 ; em ciano , as moléculas do grupo doador D3 ; em roxo , as moléculas do grupo doador D4 ; e em cinza , as moléculas do grupo doador D5	50
Figura 21 - Potenciais de Circuito Aberto para moléculas geradas. Em alaranjado , estão as moléculas do grupo doador D1 ; em verde , as moléculas do grupo doador D2 ; em ciano , as moléculas do grupo doador D3 ; em roxo , as moléculas do grupo doador D4 ; e em cinza , as moléculas do grupo doador D5	52
Figura 22 - Eficiência de coleta de luz (LHE) para moléculas geradas. Em alaranjado , estão as moléculas do grupo doador D1 ; em verde , as moléculas do grupo doador D2 ; em ciano , as moléculas do grupo doador D3 ; em roxo , as moléculas do grupo doador D4 ; e em cinza , as moléculas do grupo doador D5	54
Figura 23 - Energia livre de Gibbs de injeção das moléculas geradas. Em alaranjado , estão as moléculas do grupo doador D1 ; em verde , as moléculas do grupo doador D2 ; em ciano , as moléculas do grupo doador D3 ; em roxo , as moléculas do grupo doador D4 ; e em cinza , as moléculas do grupo doador D5	56
Figura 24 - Energia livre de Gibbs de regeneração das moléculas geradas. Em alaranjado , estão as moléculas do grupo doador D1 ; em verde , as moléculas do grupo doador D2 ; em ciano , as moléculas do grupo doador D3 ; em roxo , as moléculas do grupo doador D4 ; e em cinza , as moléculas do grupo doador D5	58
Figura 25 - Gráfico teórico de FF em função de V_{oc} (eV).	60
Figura 26 - Fator de Preenchimento (FF) para moléculas geradas. Em alaranjado , estão as moléculas do grupo doador D1 ; em verde , as moléculas do grupo doador D2 ; em ciano , as moléculas do grupo doador D3 ; em roxo , as moléculas do grupo doador D4 ; e em cinza , as moléculas do grupo doador D5	60
Figura 27 - Tempo de Vida do Estado Excitado para as moléculas geradas. Em alaranjado , estão as moléculas do grupo doador D1 ; em verde , as moléculas do grupo doador D2 ; em ciano , as moléculas do grupo doador D3 ; em roxo , as moléculas do grupo doador D4 ; e em cinza , as moléculas do grupo doador D5	62
Figura 28 - Cromóforos selecionados para a etapa de tratamento com solvente.	64
Figura 29 - Índice S_r para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de círculo são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo estrela estão os resultados com a molécula no vácuo. Em vermelho , estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em verde estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em azul estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em amarelo , estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.	66
Figura 30 - Índice S_m para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de círculo são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo estrela estão os resultados com a	

molécula no vácuo. Em vermelho , estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em verde estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em azul estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em amarelo , estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.	66
Figura 31 - Índice D para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de círculo são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo estrela estão os resultados com a molécula no vácuo. Em vermelho , estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em verde estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em azul estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em amarelo , estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.	67
Figura 32 - Índice $\Delta\sigma$ para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de círculo são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo estrela estão os resultados com a molécula no vácuo. Em vermelho , estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em verde estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em azul estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em amarelo , estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.	68
Figura 33 - Índice H para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de círculo são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo estrela estão os resultados com a molécula no vácuo. Em vermelho , estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em verde estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em azul estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em amarelo , estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.	68
Figura 34 - Índice t para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de círculo são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo estrela estão os resultados com a molécula no vácuo. Em vermelho , estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em verde estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em azul estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em amarelo , estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.	69
Figura 35 - Energias teóricas médias dos orbitais moleculares desocupados de menor energia (LUMO) para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de círculo são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo estrela estão os resultados com a molécula no vácuo. Em vermelho , estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em verde estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em azul estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em amarelo , estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.	70
Figura 36 - Energias teóricas médias dos orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO) para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de círculo são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo estrela estão os resultados com a molécula no vácuo. Em vermelho , estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em verde estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em azul estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em amarelo , estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.	70
Figura 37 - Comprimento de onda máximo associado com a transição $S_0 \rightarrow S_1$ para moléculas geradas. Os resultados com símbolo de círculo são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo estrela estão os resultados com a molécula no vácuo. Em vermelho , estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em verde estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em azul estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em amarelo , estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.	71
Figura 38 - Potenciais de Circuito Aberto para moléculas geradas. Os resultados com símbolo de círculo são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo estrela estão os	

resultados com a molécula no vácuo. Em vermelho , estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em verde estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em azul estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em amarelo , estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.	72
Figura 39 - Eficiência de coleta de luz (LHE) para moléculas geradas. Os resultados com símbolo de círculo são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo estrela estão os resultados com a molécula no vácuo. Em vermelho , estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em verde estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em azul estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em amarelo , estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.	73
Figura 40 - Energia livre de Gibbs de injeção das moléculas geradas. Os resultados com símbolo de círculo são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo estrela estão os resultados com a molécula no vácuo. Em vermelho , estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em verde estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em azul estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em amarelo , estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.	74
Figura 41 - Energia livre de Gibbs de regeneração das moléculas geradas. Os resultados com símbolo de círculo são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo estrela estão os resultados com a molécula no vácuo. Em vermelho , estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em verde estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em azul estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em amarelo , estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.	75
Figura 42 - Tempo de Vida do Estado Excitado para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de círculo são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo estrela estão os resultados com a molécula no vácuo. Em vermelho , estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em verde estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em azul estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em amarelo , estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.	76

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Número de confórmeros gerados para grupo de Doadores selecionados.....	24
Tabela 2. Contribuição orbitalar para a descrição da transição eletrônica para os diferentes sensibilizadores	47
Tabela 3 - Comparação entre o número de cromóforos gerados pelo CREST e pelo CENSO..	65
Tabela 4 – Valores médios calculados para constante de transferência de carga (k_{CT} está em s ⁻¹), as energias de reorganização (λ_e , λ_h , λ_i), potenciais de ionização (IP), afinidade eletrônica (EA) estão em (eV).	78

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Fundamentação Teórica	6
2.1 Parâmetros Fotovoltaicos	6
2.2 CREST	9
2.3 GFN2-xTB.....	14
2.4 GFN-FF	14
2.5 CENSO	16
2.6 Funcional de Troca-Correlação r^2-SCAN-3c.....	17
2.7 DFT/DFA	19
3. Metodologia	21
4. Resultados e Discussões	24
4.1 CREST vs. CENSO	24
4.2 Natureza da transição eletrônica entre o estado fundamental e primeiro estado excitado.....	31
4.3 Análise dos parâmetros fotovoltaicos	51
4.4 Classificação dos cromóforos	63
4.5 Protocolo CRENSO.....	64
4.6 Nova análise da natureza da transição eletrônica	65
4.6 Nova análise dos parâmetros fotovoltaicos	71
4.7 Constante de transferência de carga	76
5. Conclusões.....	79
6. Referências Bibliográficas	81

1. Introdução

Desde a demonstração pioneira do potencial das Células Solares Sensibilizadas por Cromóforos Orgânicos (em inglês *Dye-Sensitized Solar Cells* - DSSC) como uma tecnologia fotovoltaica econômica, pesquisas em larga escala e esforços intensos para o desenvolvimento de novos materiais vêm impulsionando o campo.¹ Beneficiadas por inovações contínuas em materiais e na engenharia de dispositivos, as células sensibilizadoras à base de rutênio alcançaram eficiências validadas de até 11,1%.² No entanto, a escassez de rutênio e a toxicidade de metais pesados impulsionaram a busca por alternativas livres de metais nos últimos anos. Cromóforos orgânicos se destacam por sua alta flexibilidade no design e síntese molecular, abrindo um universo de possibilidades para exploração científica.

As DSSC's são consideradas dispositivos de conversão de energia solar ambientalmente amigáveis e de baixo custo de produção.³⁻⁶ Em geral, os cromóforos orgânicos consistem em uma estrutura do tipo D- π -A, isto é, uma unidade doadora de elétrons D, π é uma unidade espaçadora π -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 fotoexcitados na banda de condução do semicondutor no anodo (geralmente baseados em óxido de titânio^{7,8} e também de outros óxidos do primeiro período dos elementos de transição na tabela periódica).

Os tipos mais comuns de cromóforos com arquitetura do tipo D- π -A consistem em um grupo amina terciária como doador, o grupo ácido ciano-acético comoceptor e um fragmento de tiofeno ou seus derivados como grupos π -espaçadores.⁹⁻¹³ 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%.¹⁴

A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático de uma DSSC baseado em um fotossensibilizante, em que o orbital molecular ocupado de maior energia HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o desocupado de menor energia LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) do corante correspondem formalmente aos potenciais de redução e oxidação no estado excitado, respectivamente¹⁵. Um processo de conversão de fótons em corrente tipicamente segue a sequência: (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 semiconductor, na maioria dos casos um eletrodo de TiO_2 . Esta injeção precisa ocorrer imediatamente provocando um efeito de “*quenching*” na fluorescência do corante por emissão. Esta injeção de elétron na banda de condução do 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 ($\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$). A capacidade de redução das espécies oxidadas é crucial para determinar o desempenho fotovoltaico da DSSC.¹⁶

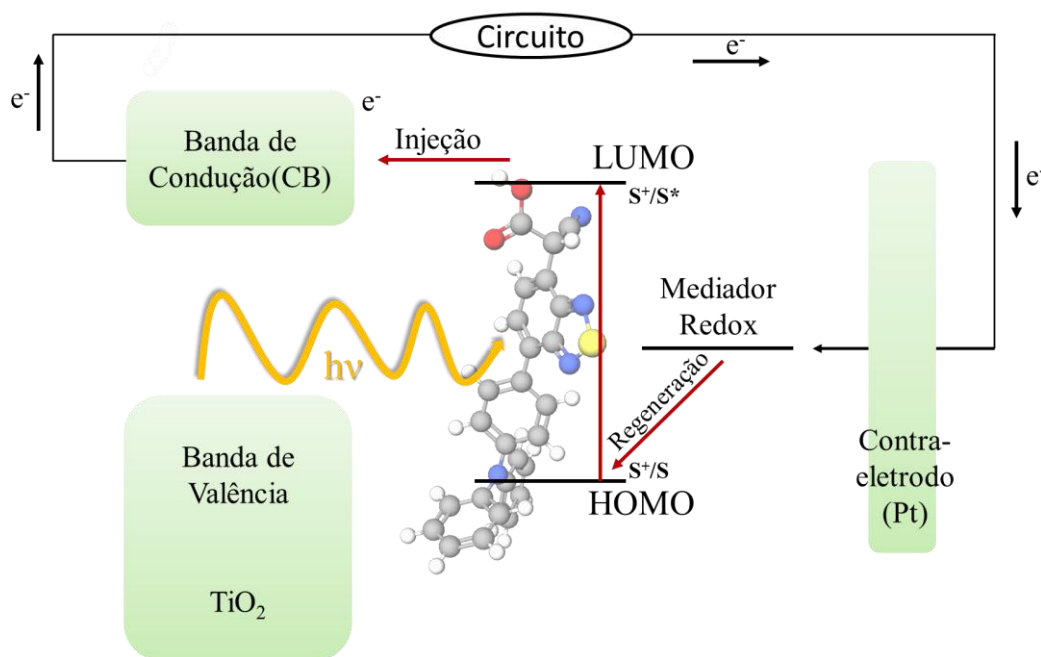


Figura 1. Diagrama de funcionamento de uma célula DSSC envolvendo um corante fotossensibilizador, um eletrólito I_3^-/I^- , um anodo de TiO_2 e um catodo de Pt. Modificado de Xu e colaboradores, 2008.¹⁶

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^{17,18} reportaram uma série de cromóforos baseados em TFA com a estrutura típica D- π -A, em que o grupo difenilnilina 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 semiconductor que merecem uma investigação detalhada. Neste contexto, a química computacional é uma ferramenta de extrema relevância, auxiliando estudos experimentais, tanto para 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) têm 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.^{19,20}

Comumente, a viabilidade de um cromóforo orgânico visando aplicações fotovoltaicas é analisada através do espectro de absorção Ultravioleta-visível (UV-vis). Esta análise é importante para caracterizar a eficiência do sensibilizador que deve apresentar altos coeficientes de extinção molar, que se relaciona com a força do oscilador. Valores elevados deste coeficiente aumentam a taxa de coleta dos fótons mais abundantes do espectro solar, que se encontram majoritariamente na região do visível e IV-próximo.²¹ O estudos experimentais destas propriedades fotofísicas de absorção são conduzidos em solventes majoritariamente polares, como metanol,^{16,22} e etanol¹⁹, embora solventes apolares como diclorometano também possam ser empregados.²³ Efeitos solvatocrômicos podem modificar drasticamente os espectros de absorção do cromóforo em estudo. Consequentemente, estes efeitos precisam ser incluídos de alguma forma em modelos teóricos de cálculos destas propriedades.

Após a injeção de um elétron na banda de condução do TiO₂, a taxa em que a injeção eletrônica ocorre está intimamente ligada ao estado energético do LUMO do sensibilizador.²⁴ Algumas propriedades fotofísicas são fundamentais para o funcionamento da DSSC. Por exemplo, um menor valor do gap de energia HOMO-

LUMO facilita a injeção de elétrons e a regeneração do cromóforo implicando em melhores conversões de energia.²⁵ A presença de bandas intensas que cobrem praticamente toda a região visível do espectro podem maximizar a eficiência de coleta de fótons, o que ocorre tipicamente em bandas de transferência de carga intramolecular (ICT). Estas características são condições necessárias para melhorar a eficiência de conversão de energia em uma DSSC.²⁶

Diversas combinações de grupos químicos têm sido empregadas com o intuito de maximizar a eficiência das DSSC's. Doadores como dialquilaminas, cumarinas, carbazóis, quinoxalinas dentre outros já foram descritos na literatura visando o aumento da posição da banda de absorção máxima o mais próximo possível do IR-próximo.²⁷ Todas estas estratégias buscam estreitar o gap HOMO-LUMO principalmente para melhorar o potencial de circuito aberto.²⁸ O ácido cianoacrílico é um exemplar de ancorador tipicamente utilizado em DSSC's devido a presença do fragmento ciano, um forte acceptor de elétrons.²⁶ Além disso, este doador mostrou alta afinidade para adsorver na superfície do TiO₂ facilitando o processo de injeção de carga.²⁹

Diversas propriedades eletroquímicas das DSSC's têm conexão íntima com os estados eletrônicos permitidos de um dado pigmento. Por exemplo, a variação de energia livre para injeção de carga (ΔG_{inj}), como será explicado adiante, é um parâmetro de relativa dificuldade para se determinar experimentalmente, principalmente devido à alta sensibilidade das condições da superfície e fatores químicos.³⁰ Por outro lado, este pode ser estimado através do cálculo do potencial de oxidação do pigmento, que pode ser rotineiramente calculado com métodos de estrutura eletrônica. Outros parâmetros fotovoltaicos, como o V_{OC} , o fator de preenchimento e a energia livre de Gibbs de regeneração também podem ser estimados com cálculos teóricos de estrutura eletrônica, sendo este o principal foco deste trabalho. Estas propriedades, por sua vez, podem ser afetadas pelas variações geométricas dos cromóforos, afetando a capacidade de ancoragem e/ou a comunicação eletrônica entre os fragmentos doares e aceptores. Desta forma, o conhecimento das conformações moleculares acessíveis em uma dada temperatura finita é um aspecto importante e pouco explorado na literatura. Efeitos térmicos tem impactos importantes na eficiência operacional da DSSC. Por exemplo, a energia fotovoltaica apresenta grandes variações devido a recombinação de carga entre o TiO₂ e o pigmento ou eletrólito e também pela posição energética da banda de condução do TiO₂ em relação ao nível redox do pigmento e do eletrólito.³¹

Raga e Santiago demonstraram que acima de 40°C a recombinação é acelerada diminuindo o valor de V_{oc} .^{32,33} Fatores térmicos indicam mudanças estruturais dos pigmentos e podem impactar na posição dos estados HOMO e LUMO, tendo forte impacto nos parâmetros eletroquímicos. Todavia, há uma evidente lacuna na literatura quanto à análise desses parâmetros para diferentes confórmeros de um mesmo corante, o que limita a compreensão sobre a real contribuição conformacional para o desempenho da DSSC. Estes impactos serão ainda mais importantes no caso das arquiteturas de pigmentos que apresentam mais ligações rotacionáveis na sua estrutura de modo que a modelagem tradicional de pigmentos DSSC's é consideravelmente limitada.

Desta forma, surgiu a principal motivação para esta dissertação: investigar teoricamente os efeitos conformacionais nas propriedades fotofísicas de diversos corantes orgânicos com arquiteturas dipolar simples, visando aplicações em DSSC. Mais precisamente, esta dissertação de mestrado objetiva realizar uma busca no espaço químico combinando diferentes grupos doadores, pontes espaçadores e aceptores comumente empregados na literatura para otimizar os parâmetros eletrônicos desejáveis bem como os parâmetros fotovoltaicos, incluindo ainda o efeito térmico nestas propriedades por intermédio das conformações acessíveis na temperatura de interesse. Neste primeiro momento do projeto, apenas resultados em fase gás serão apresentados, servindo como uma triagem para selecionar os melhores candidatos para aplicações em DSSC's, restringindo a cromóforos com arquitetura dipolar.

2. Fundamentação Teórica

2.1 Parâmetros Fotovoltaicos

Os parâmetros chave para caracterização de uma DSSC são: voltagem de circuito aberto (V_{OC}), eficiência de coleta de luz (LHE), forças motrizes para injeção e regeneração de elétron no corante (ΔG_{inj} e ΔG_{reg} respectivamente), fator de preenchimento (FF) e o tempo de vida do estado excitado (τ).

Os valores de potenciais de circuito aberto (do inglês *open-circuit voltage* (V_{OC})) podem ser estimados pela diferença entre a energia de LUMO do corante e o potencial redox da banda de condução (CB) do anodo. A voltagem de circuito aberto é expressa pela Equação (1):³⁴

$$V_{OC} = E_{LUMO} - E_{CB} \quad (1)$$

V_{OC} pode ser representado como a máxima tensão possível que a DSSC pode produzir sob iluminação, sem qualquer fluxo de corrente externa. Para maximização do parâmetro, espera-se que o valor de E_{LUMO} seja o maior possível, já que a energia da banda de condução de TiO_2 é tipicamente de -4,0 eV. Neste caso, quanto maior o valor de V_{OC} , maior a performance/eficiência da célula solar.

A eficiência de coleta de luz (do inglês *Light-Harvesting Efficiency* (LHE)) é a quantidade de luz absorvida pelo sensibilizador num determinado comprimento de onda, e f é a força de oscilador da molécula no seu comprimento de onda máximo λ_{max} . Ele é expresso pela Equação (2):³⁵

$$LHE(\lambda) \approx 1 - 10^{-f} \quad (2)$$

Para que a eficiência da célula seja maximizada, espera-se que o valor de LHE seja o mais alto possível. A eficiência de coleta de luz é diretamente associada com a força de oscilador.

A transferência de elétrons do corante excitado para a banda de condução de TiO_2 , também chamada de energia livre de Gibbs para injeção no elétron (ΔG_{inj}) pode ser representada pela diferença entre os potenciais de oxidação no estado excitado do corante (E_{dye}^*) e da banda de condução (CB), como representado pela Equação 3:³⁶

$$\Delta G_{inj} = E_{dye}^* - E_{CB} \quad (3)$$

Para que o processo numa DSSC seja espontâneo, esperamos que o valor de ΔG_{inj} seja negativo, já que o processo está associado com a transferência de um elétron do corante excitado para a banda de condução. O valor dessa energia livre é de suma importância para avaliar uma possível DSSC, porque se a diferença de energia entre o estado excitado do corante e a da banda de condução for mínima, a eficiência de injeção dos elétrons na CB pode ser baixa, o que ocasiona uma menor geração de corrente elétrica. Quanto maior for a diferença entre as duas energias; mais eficiente será a injeção de elétrons, e consequentemente, maior será o desempenho global da célula fotovoltaica. Uma conversão eficiente de energia solar é obtida quando E_{dye}^* é, minimamente, 0,5 eV maior que E_{CB} , enquanto E_{dye}^0 , no mínimo, 0,2 eV menor do que o potencial de oxidação do eletrólito.^{37,38} O potencial de oxidação do corante no estado excitado pode ser obtido através da diferença entre o potencial de oxidação da molécula no estado fundamental conforme a Equação 4.³⁰

$$E_{dye}^* = E_{dye}^0 - E_{ex} \quad (4)$$

Após a injeção do elétron do corante excitado para a banda de condução, o corante ficará oxidado. A energia livre de Gibbs para regeneração do elétron está associada com a mudança de energia ao processo de transferência de elétrons do mediador/eletrólito redox para o corante oxidado, fazendo com que ele volte ao seu estado fundamental e consequentemente, que novos processos de injeção de elétrons possam ocorrer. Essa força motriz pode ser representada pela Equação (5),³⁹

$$\Delta G_{reg} = E_{redox} - E_{dye} \quad (5),$$

onde E_{redox} é o potencial de redução do mediador de I^-/I_3^- . Em DSSC's, esse eletrólito redox é comumente Iodeto/Triiodeto (com valor de -4,80 eV).

Para que este processo de regeneração seja eficiente e espontâneo, essa energia deve ser positiva. Quanto mais próximo de zero, menos eficiente será esta regeneração. Em caso de valores negativos, a regeneração será incompleta.

Outro parâmetro chave para classificação do desempenho de uma DSSC é o chamado Fator de Preenchimento (em inglês, *Fill Factor*). O FF é definido de acordo com a Equação 6:⁴⁰

$$FF = \frac{V_{OC} - \ln(V_{OC} + 0.72)}{V_{OC} + 1} \quad (6)$$

O tempo de vida do estado excitado (τ) também é um outro parâmetro importante para verificar a viabilidade de uma célula fotovoltaica que utiliza moléculas orgânicas. Como seu nome sugere, ele está associado com o tempo que o corante se mantém no estado excitado após a absorção de um fóton antes de retornar ao estado fundamental. Seu valor pode ser obtido pela Equação 7:⁴¹

$$\tau = \frac{1,499}{f} \frac{1}{(\{E\}^*)^2}, \quad (7),$$

em que E^* é a energia de excitação (em cm^{-1}) de diferentes estados excitados. Se τ é pequeno, a injeção do elétron do pigmento fotoexcitado é rápida, podendo levar a um aumento de concentração de aceptores na superfície do TiO_2 aumentando a possibilidade de que a parte aceptora penetre na camada absorvida de corantes, levando a uma recombinação de elétrons, reduzindo a eficiência global.

Um outro parâmetro importante para classificar uma DSSC é a densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}). Este parâmetro é um indicador direto da quantidade de corrente elétrica gerada pela célula fotovoltaica quando exposta à luz e suas extremidades estão em curto-circuito. Essa densidade é definida como a corrente elétrica gerada pela célula por unidade de área sob condições de curto-circuito (quando a tensão aplicada é igual a zero). Sua unidade de medida no sistema internacional é expressa em miliamperes por centímetro quadrado (mA/cm^2). Para calcular esse parâmetro, é necessário utilizar a injeção eficiente de elétrons e eficiência dos elétrons coletados, termos que exigem uma derivação da teoria de Marcus⁴² para transferência de elétrons, algo que não é abordado neste trabalho. Dado que a densidade de corrente de curto-circuito é diretamente proporcional ao valor de LHE, então uma alta eficiência de coleta de elétrons aumentará o valor deste parâmetro.

$$J_{sc} = e \int I_0(\lambda) \Phi_{LHE}(\lambda) \Phi_{inject} \Phi_{coll} d\lambda \quad (8)$$

Como exemplo, quando a DSSC é iluminada, os fótons serão absorvidos pelo corante, o que os excitará até o estado excitado. Esses elétrons excitados serão injetados na banda de condução e uma corrente elétrica será gerada com o movimento dos elétrons dentro do circuito interno. A quantidade J_{sc} reflete a eficiência com que a célula solar

converte a energia solar em energia elétrica. Quando mais fótons convertidos em elétrons para geração de corrente, maior a J_{sc} .

Por fim, para calcular a eficiência de conversão de energia (η), são utilizados diversos parâmetros já discutidos. O η é calculado de acordo com a Equação 9:

$$\eta = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{inc}} \quad (9),$$

onde J_{sc} é a densidade de corrente de curto-circuito, V_{oc} é a tensão de circuito aberto, FF é o fator de preenchimento e P_{inc} é a potência da luz incidente (fator que depende das condições geográficas).

A eficiência de conversão de energia solar mede a capacidade de uma célula fotovoltaica transformar a luz solar em corrente elétrica. Essa capacidade é influenciada tanto pela geração de corrente e tensão quanto pela qualidade geral do dispositivo. Uma eficiência elevada significa que uma maior proporção da energia solar incidente é aproveitada, maximizando a produção de energia elétrica por unidade de área.

O valor de η é um indicador fundamental para indicar a viabilidade comercial de uma célula solar. DSSC's com maior eficiência requerem menor área para gerar a mesma quantidade de energia que uma célula fotovoltaica com η maior. Tal fator pode ser decisivo para locais com espaços limitados, como por exemplo prédios de residências.

2.2 CREST

Em química computacional, um dos maiores desafios encontrados é o de quantificar o espaço químico, que é a identificação das estruturas que melhor descrevem o sistema investigado dentro de uma certa condição. Embora não haja uma definição universal para esse universo molecular, no contexto da química teórica, é comum associá-lo à superfície de energia potencial de uma molécula. Essa visão intuitiva nos permite entender que o espaço molecular engloba todas as estruturas energeticamente favoráveis (mínimos na superfície de energia) que compartilham uma composição ou arranjo atômico similar. Em termos mais simples, esse arranjo se refere a todos os mínimos associados a uma única estrutura de Lewis bidimensional. Em sentido mais amplo, esse espaço molecular de baixa energia inclui isômeros muito similares. Os isômeros mais relevantes são os confórmeros.⁴³

Muitas propriedades físicas observáveis são obtidas como médias temporais das diferentes estruturas de baixa energia de uma molécula. O conjunto de estruturas de energia mínima, acessível termicamente, geralmente inclui conformêros e rotâmeros espaciais de uma molécula que possuem conectividade covalente e topologia idênticas. Segundo a hipótese ergódica, substituir a média temporal por uma média sobre o chamado conjunto de conformêros/rotâmeros (do inglês *Conformer/Rotamer Ensemble* (CRE)) deve, em princípio, produzir os mesmos resultados observáveis, transformando a complexa média temporal em um problema de amostragem mais manejável. Por isso, na química computacional, é muitas vezes importante realizar cálculos na conformação favorecida ou em um conjunto de conformações.^{43,44}

Por definição, os conformêros são os mínimos em uma superfície de energia potencial (do inglês *Potencial Energy Surface* (PES)) para uma dada topologia molecular. Diferentes rotâmeros de uma molécula são gerados a partir da rotação em torno de ligações químicas covalentes simples que trocam núcleos pertencentes ao mesmo grupo de núcleos. Um exemplo é a troca de posição de núcleos de hidrogênio em um grupo metil devido à sua rotação. Como os rotâmeros tem mínimos degenerados na PES, eles são indistinguíveis por qualquer observável quanto-mecânico independente do spin nuclear, calculado na respectiva geometria.^{43,44}

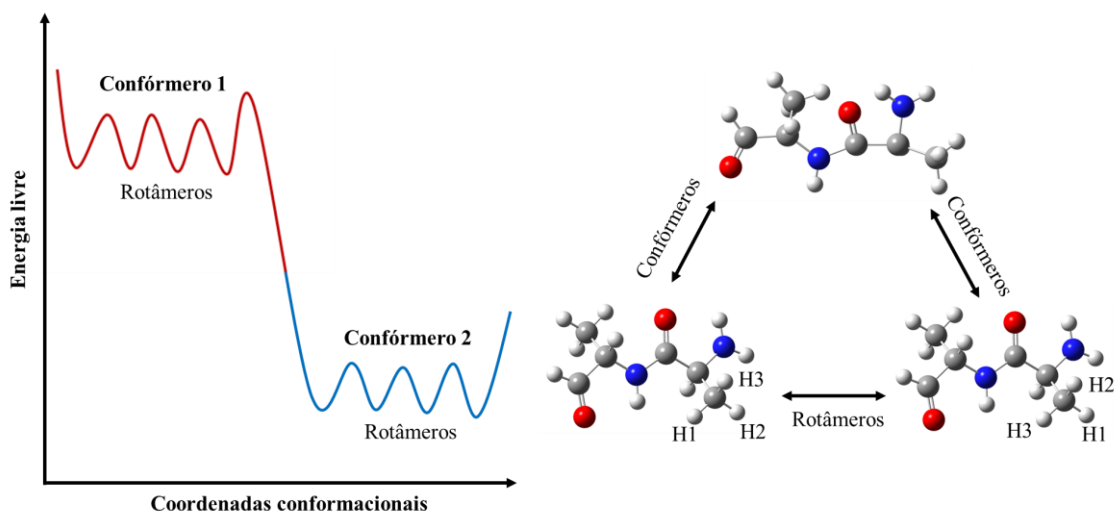


Figura 2 - Definições de conformêros e rotâmeros no exemplo da di-alanina. Adaptado de Pracht, P.; Bohle, F.; Grimme, S⁴⁴

Com base nestas ideias, o programa CREST (abreviação do inglês para *Conformer-Rotamer Ensemble Sampling Tool*)⁴³ foi criado para estudos de amostragem

conformacional. No programa, são utilizados três descritores para diferenciar um rotâmero de um confórmero:

- Energia total;
- Constantes rotacionais da molécula;
- O RMSD (do inglês, *Root Mean Square Deviation*) cartesiano entre duas moléculas.

Se duas estruturas têm energias completamente diferentes, elas são, por definição, diferentes confórmeros. Caso contrário, se possuem a mesma energia dentro de um limite escolhido, as estruturas podem ser dois confórmeros distintos com energias semelhantes, dois rotâmeros da mesma molécula, ou uma duplicata do mesmo rotâmero. No primeiro caso, o valor de RMSD será alto e a constante rotacional será diferente. No caso de dois rotâmeros, o valor de RMSD também será alto, mas neste caso a constante rotacional permanecerá igual – dentro de um critério estabelecido. Apenas para duplicatas do mesmo rotâmero (que precisam ser identificadas), a energia e as constantes rotacionais serão idênticas, enquanto o valor de RMSD será baixo.⁴³

A completude geral de um CRE pode ser avaliada pela entropia configuracional ou conformacional S_{conf} maximizada, que, de acordo com expressões termodinâmicas padrão, é proporcional ao número de estruturas no conjunto⁴⁴

$$S_{conf} \approx R \sum_i^{CRE} p_i \log p_i, \quad (10),$$

em que R é a constante dos gases reais e as somas dos conjuntos p_i de todas as espécies com energia ΔE_i numa determinada temperatura T, como sugere a Equação 10:⁴⁴

$$p_i = \frac{e^{-\Delta E_i/RT}}{\sum_j^{CRE} e^{-\Delta E_j/RT}} \quad (11),$$

O algoritmo de busca conformacional do programa CREST funciona através de uma combinação de diferentes técnicas que visam explorar o espaço conformacional de uma molécula de forma eficiente. Podemos dividir esse algoritmo em quatro partes diferentes, que são:

1. Amostragem inicial: o processo começa com a geração de um conjunto inicial de confórmeros e rotâmeros. O CREST utiliza diferentes métodos de geração, como

rotações em torno de ligações simples e distorções geométricas para explorar diferentes conformações da molécula.

2. Otimização e Refinamento:

- a. Otimização de geometria: cada conformação gerada passa por uma otimização de geometria utilizando o sistema GFNn-xtb (seção 2.3);
- b. Filtros de Energia: após a otimização, as conformações são avaliadas com base em sua energia relativa. As conformações que têm energia muito alta em relação ao estado mais baixo de energia (valor esse informado antes do início da amostragem inicial) serão descartadas.

3. Exploração do espaço conformacional:

- a. Metadinâmica: uma das técnicas chaves do CREST é o uso da metadinâmica, que é uma técnica de simulação que ajuda a superar barreiras de energia e a explorar regiões do espaço conformacional que poderiam não ser acessíveis em simulações tradicionais.

O algoritmo de metadinâmica começa a partir do *input* dado pelo usuário. O programa faz: um *setup* automático, contendo *thresholds* de energia, topologia enquanto a metadinâmica acontece. Um dos fatores chaves do CREST são as metadinâmicas paralelas que acontecem ao mesmo tempo com base em simulações NVT (onde o número de partículas, volume temperatura são mantidas constantes) para o conformero com energia mais baixa.

A principal diferença entre uma dinâmica convencional e o algoritmo empregado pelo programa é a adição de um termo no gradiente da função energia potencial. A equação de uma dinâmica convencional pode ser representada pela segunda lei de Newton:

$$m_i \ddot{r}_i = -\nabla_i(E) \quad (12),$$

Já na metadinâmica temos a adição do termo de potencial de viés dependente do histórico, onde as variáveis coletivas para a metadinâmica são mínimos anteriores na PES, agora expressos como RMSD entre as estruturas. A contribuição do viés é dada por:⁴⁴

$$V_{bias} = \sum_{i=1}^n k_i \exp(-\alpha \Delta_i^2) \quad (13),$$

onde o RMSD entra como variáveis coletivas Δ_i , n é o número de estruturas de referência, k_i são as forças de “*pushing*” e o parâmetro α determina a forma do potencial. A partir dessa expressão de energia, forças atômicas são derivadas que entram como forças adicionais nas simulações MTD (no contexto da metadinâmica, também chamadas de forças guias). A atualização contínua da lista de estruturas de referência, ao longo do tempo, permite cruzamentos de barreiras altas, que seriam improváveis em uma dinâmica molecular tradicional, onde todos os átomos exploram coletivamente grandes regiões da superfície de energia potencial.⁴³

Por fim, temos agora uma nova forma de escrever a equação de movimento, dada por:⁴³

$$m_i \ddot{r}_i = -\nabla_i (E + V_{bias}(\Delta, t)) \quad (14)$$

Ao mesmo tempo, também são realizados “cruzamentos genéticos” para uma geração de conformações mais eficientes. Esse cruzamento está relacionado ao conceito de algoritmos genéticos em que elementos estruturais presentes apenas em estruturas já geradas são projetados em referência para criar novas estruturas. Ao repetir os procedimentos de cruzamento, os elementos estruturais aparecem com mais frequência, sendo responsáveis por esse caráter “genético” desta abordagem. Coordenadas internas (Z-matriz, R) são utilizadas, e uma nova estrutura é gerada ao calcular as diferenças em relação à referência (R_{ref}) sobre todas as coordenadas internas (como comprimento de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torção), de acordo com a equação abaixo:⁴³

$$R_{new} = R_{ref} + R_i - R_j \quad (15)$$

onde R_i e R_j rotulam os pares e R_{new} é a nova estrutura gerada, que é então submetida a uma otimização completa de geometria. Assim, as diferenças estruturais, como a rotação de um grupo metil, relativas a R_{ref} , presentes apenas em R_i e R_j , são combinadas no novo conformeros/rotâmero.

- b. *Sampling Geometries*: além da metadinâmica, o CREST também pode utilizar técnicas de amostragem, como a amostragem sob alta temperatura (high-temperature sampling) para gerar diversas novas conformações.

4. Agrupamento e Análise:

- a. Agrupamento de Conformações (*Clustering*): depois que uma grande quantidade de conformações é gerada, o CREST aplica algoritmos de *clustering* para identificar conformações similares e organizar os dados de maneira mais eficiente.
- b. Seleção de Conjunto Representativo: um conjunto representativo de conformações é selecionado para análises posteriores.

2.3 GFN2-xTB

Para este trabalho, duas formas de cálculo foram empregadas para a busca conformacional dos cromóforos estudados, que são o GFN2-xTB e o GFN-FF.

O método semiempírico GFN2-xTB é composto por um conjunto de base mínima de valência de funções Gaussianas contraídas centradas no átomo, que aproximam funções Slater (STOG). Funções de polarização são usadas para a maioria dos elementos dos grupos principais (geralmente de segundo período ou mais), sendo especialmente relevantes para descrever estados de hipervalência.⁴⁵

O Hamiltoniano GFN2-xTB é bastante semelhante ao do conhecido método DFT(B3). Contudo, o GFN2-xTB é o primeiro método de *tight-binding* amplamente parametrizado a incluir interações eletrostáticas e efeito de troca-correlação até a segunda ordem na expansão multipolar. Além disso, o modelo de dispersão D4, dependente da densidade e desenvolvido simultaneamente, em uma formulação auto-consistente, é uma parte integral do método. Diferentemente do DFTB3, o GFN2-xTB não utiliza outras correções do tipo de campo de força clássico, para descrever ligações de hidrogênio ou halogênio. Essas interações são descritas de forma satisfatória dentro da eletrostática estendida com multipolos.

2.4 GFN-FF

O método GFN-FF é um método de campos de força (FF, do inglês, *force field*) “revivido” por Grimme e seus colaboradores⁴⁶ utilizando o framework GFN, já utilizado em outros estudos. Ele é um potencial genérico e totalmente automatizado para descrição precisa de uma ampla variedade de sistemas moleculares. O GFN-FF foi desenvolvido

para combinar a alta velocidade dos campos de força com a precisão dos métodos de QM (*Quantum Mechanics*), mantendo ainda sim uma certa robustez.

A ideia de um campo de força do tipo GFN foi inspirada pelos desenvolvimentos recentes na área dos métodos *Semiempirical Quantum Mechanical* (SQM), como os GFN2 e especialmente o GFN0-xTB. O avanço mais significativo foi a introdução de um modelo clássico de carga atômica de equilíbrio de eletronegatividade (EEQ) para descrever interações eletrostáticas entre átomos. Isso permitiu truncar a expansão fundamental da energia DFT em termo das flutuações de densidade eletrônica após o termo de primeira ordem, resultando em um método não auto consistente que utiliza cargas atômicas clássicas. O GFN-FF introduz aproximações para os termos quânticos remanescentes no GFN0-xTB, substituindo a maior parte da teoria estendida do tipo Hückel (EHT) para ligações covalentes por termos clássicos de ligação, ângulo e torção.

A energia total GFN-FF é dada pela Equação (11),⁴⁷

$$E_{\text{GFN-FF}} = E_{\text{cov}} + E_{\text{NCI}}, \quad (16)$$

onde E_{cov} se refere a energia dos campos de força relacionada às ligações e E_{NCI} descreve as interações não-covalentes (NCI) intra e intermoleculares. O termo E_{cov} é dado por um novo potencial do tipo Gaussiana que permite a quebra de ligações, transformando o GFN-FF em um campo de força dissociativo. Termos repulsivos são adicionados separadamente para diferentes interações. Não obstante, como uma nova correção de ligação de três corpos, que vai além da soma das interações entre pares foi incluída, como mostrado na Equação (12):⁴⁷

$$E_{\text{cov}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{bend}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{rep}}^{\text{bond}} + E_{\text{abc}}^{\text{bond}} \quad (17)$$

Na parte não covalente (NCI), as interações são descritas pelo modelo EEQ. Este modelo é utilizado para calcular toda a energia eletrostática e as cargas parciais atômicas isotrópicas, indo além do modelo de cargas fixas empregado em muitos campos de força utilizados. No geral, o GFN-FF utiliza dois conjuntos de cargas EEQ: um conjunto dependente da geometria molecular atual, enquanto outro baseia-se exclusivamente na topologia de ligação, introduzindo maior polarizabilidade ao campo de força e facilitando significativamente os cálculos de gradientes. As interações de dispersão são consideradas através de uma versão simplificada da correção D4, a mais precisa disponível, superior à correspondente descrição nos campos de força padrão. Sem informações detalhadas de

QM, a descrição precisa de importantes ligações de hidrogênio e halogênio não-covalentes é desafiadora. Portanto, são aplicadas correções HB/HX recém-desenvolvidas e dependentes de carga. Esses potenciais exclusivos incluem informações sobre a localização de pares de elétrons não ligantes através de um princípio de exclusão em átomos vizinhos. A energia é descrita pela Equação (13):⁴⁷

$$E_{\text{NCI}} = E_{\text{IES}} + E_{\text{disp}} + E_{\text{HB}} + E_{\text{XB}} + E_{\text{rep}}^{\text{NCI}} \quad (18),$$

onde E_{NCI} é a energia total das interações não covalentes, E_{IES} é a energia eletrostática, E_{disp} é a energia de dispersão, E_{HB} é a energia de ligação de hidrogênio, E_{XB} é a energia de interações de ligações de halogênio e $E_{\text{rep}}^{\text{NCI}}$ é a energia de repulsão entre átomos.

2.5 CENSO

O programa CENSO (do inglês *Commandline Energetic Sorting*)⁴⁸ é um algoritmo de classificação que vem para completar a falta de precisão de cálculo do CREST (seção 2.2) para validações de estruturas de ensemble (*Structure Ensembles* (SE)). O input desse *ensemble* e/ou molécula é originado do CREST e suas geometrias podem ser otimizadas usando cálculos de nível DFT. Essa classificação é feita com os chamados *thresholds* de energia. O protocolo CENSO é estruturado em várias partes. Para este estudo, utilizamos as partes zero, um e dois do programa.

A parte zero (*Part0*) é chamada de “*cheap preescreening*”. Moléculas flexíveis e/ou de grande porte podem ter muitos conformeros (ou seja, várias centenas), e identificar rapidamente os conformeros de alta energia é crucial para a eficiência. Esse é o objetivo da *Part0*. Aqui, a descrição da energia eletrônica é aprimorada em relação à energia inicial SQM/FF, realizando cálculos *single-point* B97-D3(0)/def2-SV(P)+gcp de forma extremamente rápida. A classificação é baseada em um *threshold*, que deve ser relativamente alto.⁴⁸

Na parte um (*Part1*), os conformeros acima do limite especificado na *Part0* são descartados. Após a classificação, as contribuições termoestatísticas são calculadas no nível GFN2-xTB usando cálculos de hessianas *single-point* (SPH). As energias livres completas são calculadas e a classificação é realizada com base num novo *threshold* especificado pelo usuário.⁴⁸

Já na segunda parte (*Part2*), os confórmeros/estruturas relevantes precisam ser otimizados no nível DFT (r²-scan-3c) e se desejado, com solvatação implícita (DCOSMO-RS)^{49,50}. Um otimizador de conjunto conformacional eficiente foi implementado, onde todos os confórmeros passam por oito iterações (customizável) de otimização. Em seguida, um coeficiente de correlação de Spearman é calculado para verificar o paralelismo das superfícies de energia potencial. Se o paralelismo puder ser assumido, o novo *threshold* é reduzido, e os confórmeros que excederem esse limite são descartados, caso a norma do gradiente esteja abaixo de um valor predefinido. Para grandes conjuntos, isso reduz rapidamente o número de confórmeros de alta energia, a otimização em lotes é repetida até que todos os confórmeros dentro da janela de energia sejam totalmente otimizados. Nas geometrias otimizadas pelo DFT, as energias livres são calculadas como na *Part1*. Os pesos de Boltzmann são calculados e uma energia livre média do conjunto pode ser obtida.⁴⁸

2.6 Funcional de Troca-Correlação r²-SCAN-3c.

O funcional SCAN (do inglês *Strongly Constrained and Appropriately Normed*) é um funcional meta-*Generalized Gradient Approximation* (mGGA), que foi desenvolvido para cumprir rigorosamente todas as restrições exatas conhecidos para funcionais de densidade. Ele melhora a precisão em diversos sistemas, corrigindo algumas deficiências de funcionais anteriores, como o PBE. O SCAN é capaz de descrever adequadamente diferentes interações, incluindo ligações covalentes, interações de van der Waals e ligações de hidrogênio (HB), o que o torna bastante versátil.⁵¹

Já o r²-SCAN é uma versão refinada do SCAN, e nesse caso o termo “r²” se refere a regularização do funcional. No SCAN, a flexibilidade do funcional pode, em alguns casos, gerar instabilidades numéricas, principalmente em cálculos envolvendo gradientes de densidade eletrônica pequenos. O r²-SCAN foi projetado para corrigir isso, aplicando uma regularização que suaviza o comportamento do funcional, resultado em cálculos mais estáveis e robustos, sem comprometer a precisão das previsões.⁵²

O r²-SCAN-3c é uma versão ainda mais avançada, que integra o r²-SCAN com correções específicas de dispersão e de outras interações intermoleculares fracas. O nome “3c” vem de correção com três componentes. As correções são (i): correção de dispersão

de Grimme, onde é adicionado um termo de dispersão empírico, algo essencial para correta descrição de interações de van der Waals; (ii): correção de sobreposição de base (BSSE), que resolve o problema de erros resultantes de incompletude de conjunto de base e (iii): correção de interação de curto alcance, algo que melhora a descrição de interações intermoleculares próximas. Essas três correções foram desenvolvidas para permitir que o r²-SCAN-3c alcance uma precisão próxima de métodos que tem um custo computacional muito maior, (como o CCSD(T)), em uma ampla gama de sistemas e interações moleculares, especialmente em casos onde há interações fracas ou de dispersão.⁵³

A energia total do funcional r²-SCAN-3c é dada por:⁵³

$$E_{\text{tot}}^{\text{r}^2\text{SCAN-3c}} = E_{\text{tot}}^{\text{r}^2\text{SCAN}} + E_{\text{disp}}^{\text{D4}} + E_{\text{gCP}}, \quad (19),$$

onde $E_{\text{tot}}^{\text{r}^2\text{SCAN-3c}}$ representa a energia total do r²SCAN na função de base mTZVPP, e o termo $E_{\text{disp}}^{\text{D4}}$ denota a energia de dispersão modificada de um esquema D4⁵⁴, dado por:⁵³

$$E_{\text{disp}}^{\text{D4}} = \frac{1}{2} \sum_{n=6,8} \sum_{A,B}^{\text{atoms}} S_n \frac{C_n^{\text{AB}}}{R_{AB}^n} \cdot f_n^d(R_{AB}) - \frac{1}{6} \sum_{A,B,C}^{\text{atoms}} S_9 \frac{C_9^{\text{ABC}}}{R_{ABC}^9} \cdot f_9^d(R_{ABC}, \theta_{ABC}) \quad (20),$$

com R_{AB} representando distância atômica, R_{ABC} sendo distância média geométrica, θ_{ABC} ângulos do triângulo de átomos ABC, C_n indicando os coeficientes de dispersão, S_n denotando parâmetros de escalonamento e f_n^d representando funções de amortecimento de Becke-Johnson.⁵⁵⁻⁵⁷

No esquema D4, as polarizabilidades dinâmicas de sistemas moleculares de referência, calculadas através de DFT dependente do tempo (TD-DFT), são escalonadas em função da carga atômica semi-clássica antes de serem submetidas a uma integração de Casimir-Polder modificada para obter os valores de C_6^{AB} para pares atômicos. Os termos tridimensionais do tipo Axilrod–Teller–Muto (ATM)⁵⁸ são calculados usando a média geométrica dos coeficientes C_6 ⁵⁸ correspondentes. Devido a esse tratamento aproximado do termo tridimensional no esquema D4, ele pode também ser utilizado para contabilizar contribuições de ordem superior que foram negligenciadas.

No termo de correção E_{gCP} , dado por:

$$E_{\text{gCP}} = f_{\text{gCP}}^{\text{rd}}(R_{AB}) \sum_A^{\text{atoms}} \sum_{A \neq B}^{\text{atoms}} E_A^{\text{miss}} \frac{\exp(-\alpha(R_{AB})^\beta)}{\sqrt{S_{AB} N_B^{\text{virt}}}} \quad (21)$$

os parâmetros livres de ajuste são ajustados manualmente em *benchmarks* NCI típicos. S_{AB} é uma integral de sobreposição do tipo Slater, avaliado com expoentes padrão valência-média escalados. No esquema gCP, elementos com $Z > 36$ são, em geral, tratados como seus homólogos mais leves. O termo E_A^{miss} é multiplicado por uma função de decaimento que depende das distâncias interatômicas R_{AB} , que pode ser visto como um amortecimento adicional. A soma sobre todos os pares de átomos é dada por $\alpha = 0,941$ e $\beta = 1.4636$, que são parâmetros globais de ajuste. N_B^{virt} foi definindo como o número de orbitais virtuais no átomo B no conjunto de base alvo. Para o r²SCAN-3c, ele é ignorado ou tratado como um parâmetro de ajuste para C, N e O, onde teve uma influência significativa.

2.7 DFT/DFA

Com base na teoria de resposta linear, as energias de transição (ω) e os vetores ($|XY\rangle$) podem ser obtidos por meio de equações de autovalores não-Hermitianos:⁵⁹

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \quad (22)$$

No contexto de um funcional híbrido global (GH) de troca-correlação (xc), os elementos das matrizes A e B são dados por:

$$A_{ir,js} = \delta_{ij}\delta_{rs}(\epsilon_r - \epsilon_i) + \langle jr|r_{12}^{-1}|is\rangle - \alpha\langle jl|r_{12}^{-1}|rs\rangle + (1 - \alpha)\langle jr|f_{xc}|is\rangle \quad (23)$$

$$B_{ir,js} = \langle jr|r_{12}^{-1}|si\rangle - \alpha\langle js|r_{12}^{-1}|ri\rangle + (1 - \alpha)\langle jr|f_{xc}|si\rangle \quad (24)$$

onde i, j e r, s representam os orbitais moleculares ocupados e desocupados no estado fundamental, respectivamente; δ_{rs} é a delta de Kronecker (igual a 1 se $r = s$; igual a 0 se $r \neq s$); ϵ indica a energia dos orbitais moleculares; α refere-se à fração da troca Hartree-Fock (HF); e f_{xc} é o núcleo de troca-correlação. A notação $\langle ab | O | cd \rangle$ corresponde à integral de dois elétrons, que é expresso por:

$$\langle ab | O | cd \rangle = \int d^3 r_1 d^3 r_2 \phi_a^*(r_1, \phi_1) \phi_b(r_1) O \phi_c^*(r_2, \phi_2) \phi_d(r_2) \quad (25)$$

A matriz B contém os termos de de-excitação, conferindo à TD-HF e TD-DFT características de "excitação dupla". Quando comparada à matriz A, a magnitude da matriz B é significativamente menor. Na aproximação de Tamm-Dancoff (TDA), a equação pode ser simplificada, assumindo $B = 0$:

$$AX = \omega X \quad (26)$$

Ao aplicar um modelo de dois níveis, considerando apenas a excitação HOMO → LUMO, a energia de excitação S1 é expressa como:

$$\omega^{\text{TDA}} = (\varepsilon_L - \varepsilon_H) + 2\langle LH|r_{12}^{-1}|LH\rangle - \alpha\langle LL|r_{12}^{-1}|HH\rangle + \alpha\langle LH|f_{\{\text{xc}\}}|LH\rangle \quad (27)$$

onde H e L representam o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO), respectivamente. O primeiro termo à direita representa a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO. O segundo termo é a integral de troca entre o HOMO e o LUMO. O terceiro termo refere-se   integral de Coulomb entre o HOMO e o LUMO, que surge da troca Hartree-Fock devido à equação de resposta linear. O quarto termo envolve a resposta do núcleo xc, expresso como um integral do tipo troca.

3. Metodologia

Inicialmente, foram geradas cento e cinquenta moléculas a partir de cinco doadores de elétrons; dez espaçadores π -conjugados e três doadores de elétrons. Os fragmentos de DSSC's estão ilustrados na Figura 3.

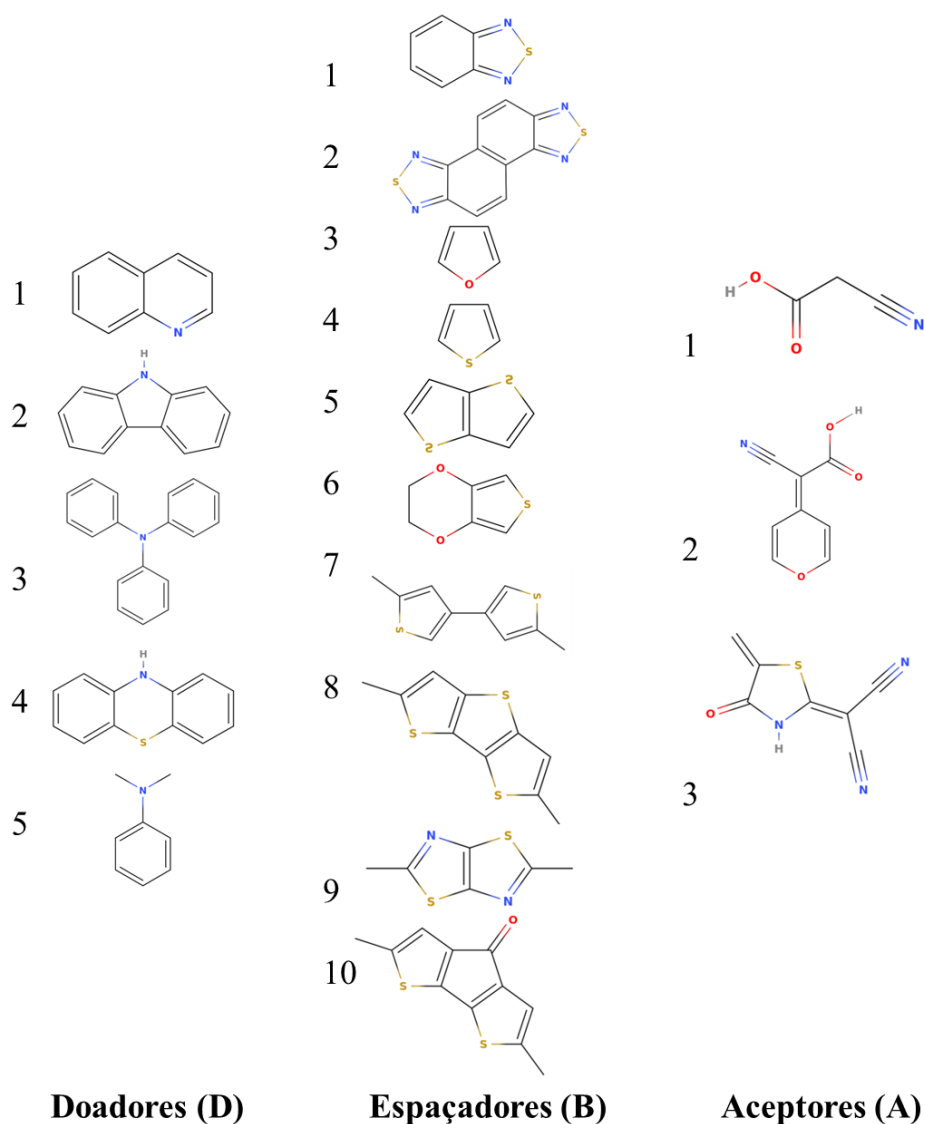


Figura 3- Estrutura molecular das unidades constituintes dos cromóforos do tipo D- π -A investigados neste trabalho.

Com as moléculas já formadas, utilizamos o programa CREST para uma otimização inicial para uma primeira busca conformacional, na temperatura de 298,15K. Efeitos de solvente não foram incluídos nesta etapa. Os cálculos foram realizados em computador local, com quatro núcleos físicos e oito núcleos lógicos de 2,5GHz, 16GB de memória RAM. Para a performance dos cálculos, por conta de capacidade computacional,

utilizamos uma busca que otimiza o tempo e ainda mantém uma qualidade nas geometrias, que é o método composto GFN2-xTB//GFN-FF. Neste método, a amostragem e otimizações são feitas no nível GFN-FF (Mecânica Clássica), que são anexadas por um cálculo de *single-point* no nível GFN2-xTB.

Com o arquivo de saída do CREST, fizemos uso do CENSO, onde as conformações geradas com o CREST foram reotimizadas em nível DFT. Todos os cálculos desta etapa foram conduzidos utilizando o programa ORCA 5.0⁶⁰, no vácuo, e com temperatura de 298,15 K. Nesta etapa cálculos de frequência, foram realizados para atestar que as conformações individualmente são mínimos locais na superfície de energia potencial.

Para a *Part0*, foi utilizado o funcional/função de base B97(D3)/def2-SV(P) em nível GFN2-xTB. O *threshold* de energia escolhido para esta parte foi de 4,0 kcal/mol. Para a *Part1*, o nível GFN2-xTB foi mantido, mas agora utilizando o funcional r²-SCAN-3c e com uma base pré-definida pelo programa, com um *threshold* de energia de 3,5 kcal/mol. Para a *Part2*, deixamos os mesmos funcionais e funções de base, com um *threshold* de 2,5 kcal/mol.

Para investigar as propriedades fotofísicas e derivar os parâmetros fotovoltaicos, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foi empregada como o formalismo matemático para a resolução da Equação de Schrödinger para obter as energias eletrônicas e cálculos TDDFT para simular as excitações com o funcional de troca-correlação CAM-B3LYP, que é um dos funcionais comumente utilizados para aplicações semelhantes.^{61,62} O conjunto de funções de base foi do tipo de valência dividida de Pople com funções de polarização, nominalmente, 6-31G(d,p), que são conhecidas por oferecerem uma blenda eficiente entre acurácia e o tamanho molecular no caso de moléculas conjugadas relativamente grandes.^{63–65} Os cálculos de excitação levaram em conta 12 estados excitados sem inclusão de nenhum solvente empregando a aproximação Tamm-Dancoff para minimizar o custo computacional levando em conta a quantidade elevada de conformémeros para cada sensibilizador elaborado. Estes cálculos foram realizados através do pacote de química teórica Gaussian16.⁶⁶

Com as estruturas das moléculas otimizadas, utilizamos o Multiwfn⁶⁷ para captação de parâmetros para análises sobre a natureza da transição CT (do inglês, Charge-Transfer) de cada cromóforo via análise da densidade *hole-electron* focando na transição

eletrônica $S_0 \rightarrow S_1$. Os parâmetros derivados da densidade *hole-electron* extraídos foram: S_r , S_m , D , Δ_σ , H , t , Δ_r e Λ .

Após obtenção dos parâmetros que envolvem a natureza da transição eletrônica e parâmetros fotovoltaicos, utilizamos um algoritmo para identificar moléculas que atendem a critérios específicos baseados em propriedades físico-químicas relevantes para aplicações em fotossensibilizadores. Para isso, foi utilizado um modelo de *machine learning* (Random Forest) para determinar quais características têm maior influência na classificação dessas moléculas. Uma variável alvo binária (**Target**) foi criada com base nos seguintes critérios:

- **Sr index $\leq$ percentil 25** (moléculas com os menores valores de Sr index)
- **D index $\geq$ percentil 75** (moléculas com os maiores valores de D index)
- **t index > 0** (apenas valores positivos)
- **$\Delta G_{inj} < 0$** (energia de injeção negativa, indicando termodinamicamente favorável)
- **Comprimento de onda > 300 nm** (faixa desejável de absorção de luz)

Em seguida, as moléculas que atenderam aos critérios (**Target = 1**) foram identificadas e listadas para posterior validação. Para prever quais moléculas atendem aos critérios definidos, foi utilizado um algoritmo de *Random Forest Classifier*, devido à sua capacidade de lidar com relações não lineares e fornecer medidas de importância das variáveis. Os dados foram divididos em conjunto de treinamento (80%) – usado para ajustar o modelo e conjunto de teste (20%) – usado para avaliar o desempenho. O modelo foi avaliado usando relatório de classificação (*precision*, *recall* e *F1-score*), matriz de confusão (para verificar acertos e erros nas previsões) e importância das features (para identificar quais variáveis mais influenciam a classificação).

Para entender como as variáveis contribuem para as previsões, foi utilizada a técnica SHAP (*SHapley Additive exPlanations*), que permite uma interpretação mais robusta do modelo.⁶⁸ Os resultados mostraram quais features têm maior impacto na decisão do modelo e se cada variável aumenta ou diminui a probabilidade de uma molécula ser classificada como **Target = 1**.

A partir dessa seleção, iremos prosseguir com o mesmo protocolo CRENSO já utilizado nas moléculas no vácuo, mas agora com a adição do solvente acetonitrila. Para que a primeira busca conformacional (CREST) seja mais precisa, utilizamos o método GFN2-xTB. Para o CENSO, mantivemos o mesmo funcional r^2 -SCAN-3c e fizemos uso das mesmas *Part's* 0, 1 e 2 do programa, mas agora seguindo *threshold* padrão. Após o término do protocolo CRENSO, fizemos para cada conformero gerado um cálculo TD-DFT utilizando os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e ω B97X-D4 e função de base 6-31G(d,p) com os primeiros doze estados excitados. Para o cálculo das energias de reorganização de *hole* e *electron*, foram realizados cálculos *single-point* das moléculas em sua geometria neutra, aniônica e catiônica com energias neutra, aniônica e catiônica.

4. Resultados e Discussões

4.1 CREST vs. CENSO

Na Tabela 1 temos a comparação geral entre o número de conformações geradas ao término da execução das etapas CREST e CENSO. Nas Figuras 4, 5, 6, 7 e 8; temos a comparação entre o número de conformações geradas pelo CREST e pelo CENSO para cada tipo de Grupo Doador investigado.

É de se esperar que o CENSO nos forneça uma quantidade inferior de estruturas, já que utiliza um nível de cálculo mais refinado e também com uma janela de busca energética inferior. Em moléculas com maior liberdade conformacional, – que consequentemente geraram mais conformações – como as que utilizam o Espaçador B7, verificamos uma redução mais acentuada em relação aos outros grupos espaçadores.

Tabela 1 - Número de confórmers gerados para grupo de Doadores selecionados.

Grupo Doador	n° de Conf. CREST	n° de Conf. CENSO
D1_Espaçador_Aceptor	769	553
D2_Espaçador_Aceptor	1070	517
D3_Espaçador_Aceptor	1172	865
D4_Espaçador_Aceptor	1297	573
D5_Espaçador_Aceptor	583	452

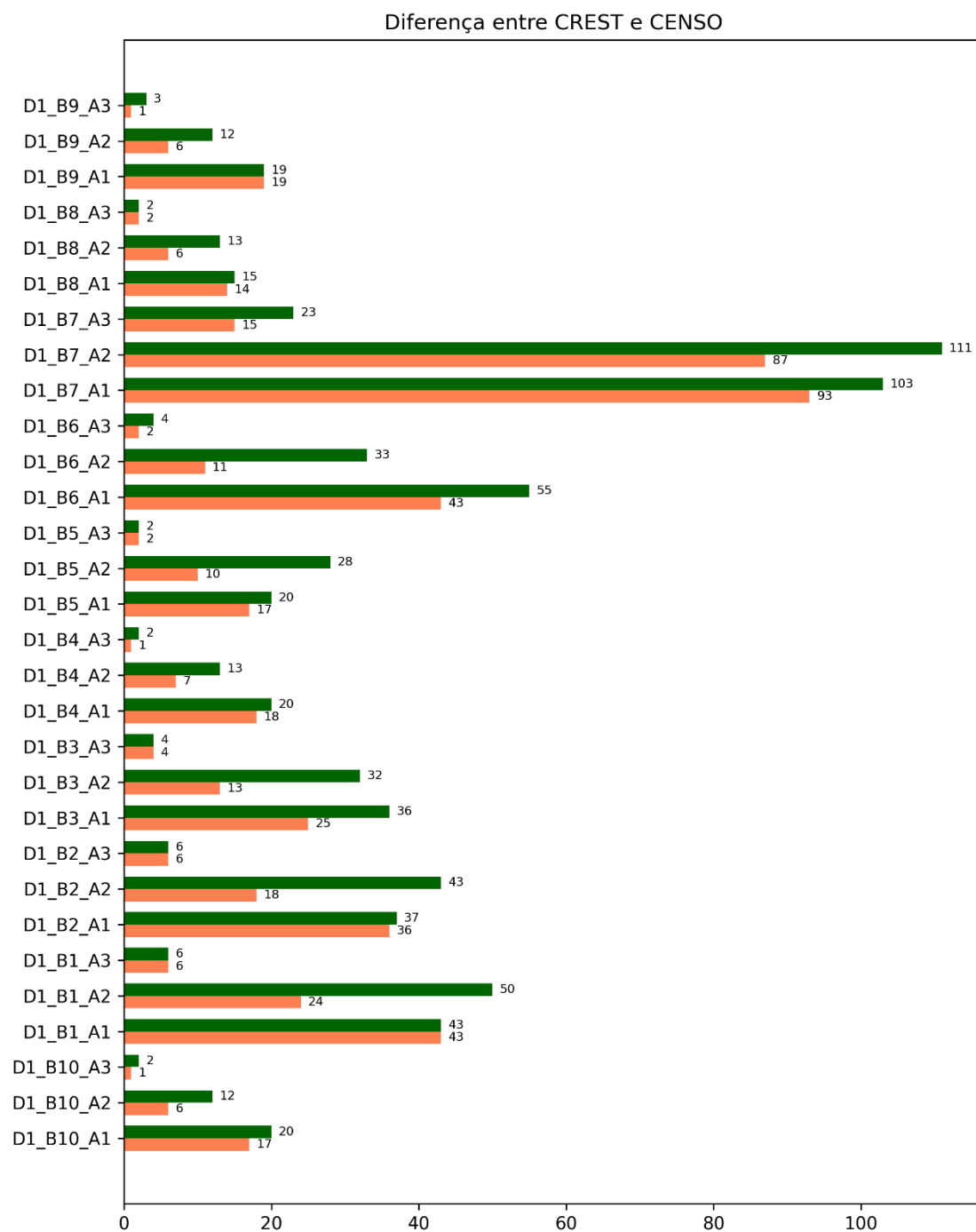


Figura 4 - Comparação entre o número de conformeros gerados pelo CREST (verde) e pelo CENSO (alaranjado) nas moléculas do grupo Doador D1.

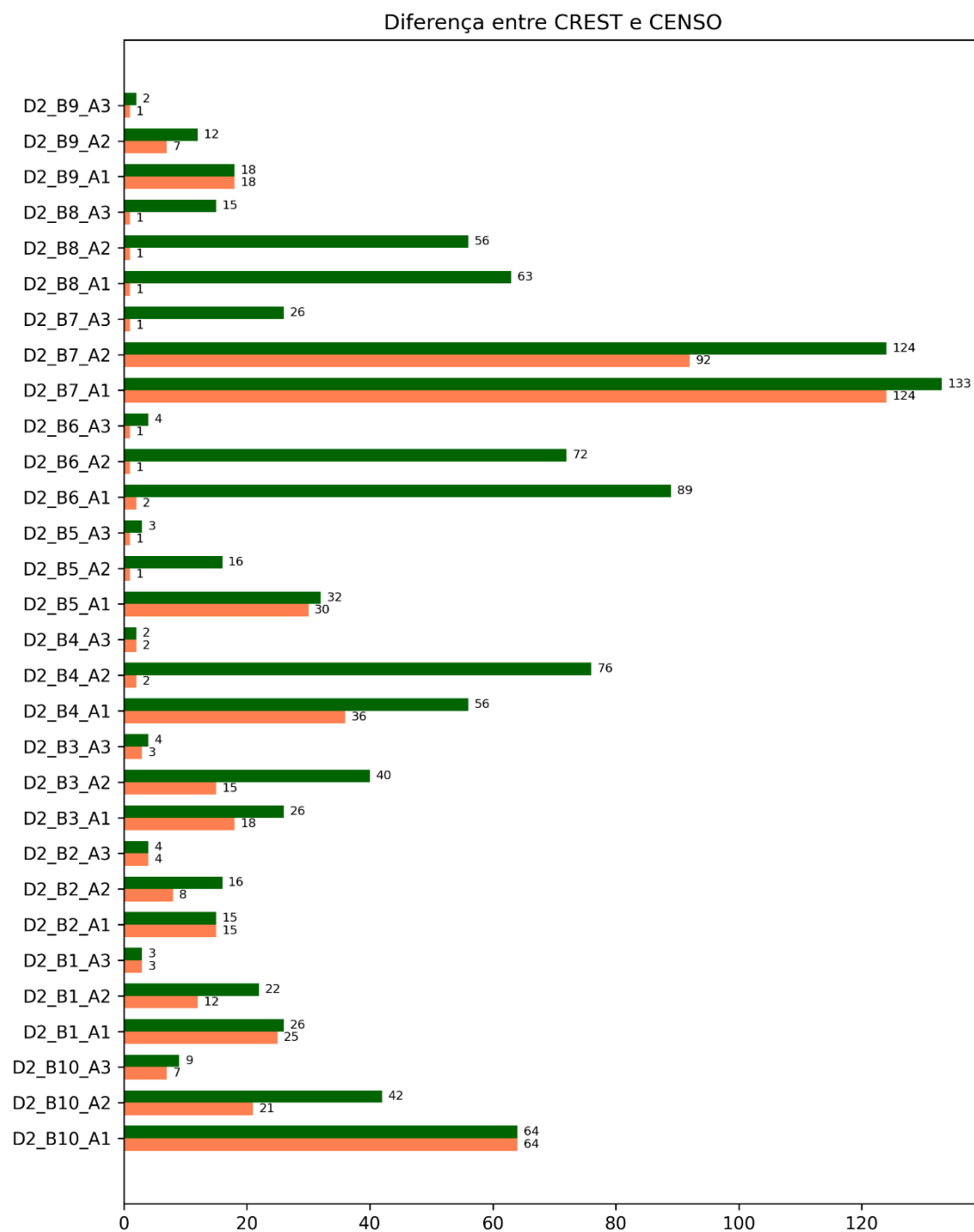


Figura 5 - Comparação entre o número de conformeros gerados pelo CREST (verde) e pelo CENSO (alaranjado) nas moléculas do grupo Doador D2.

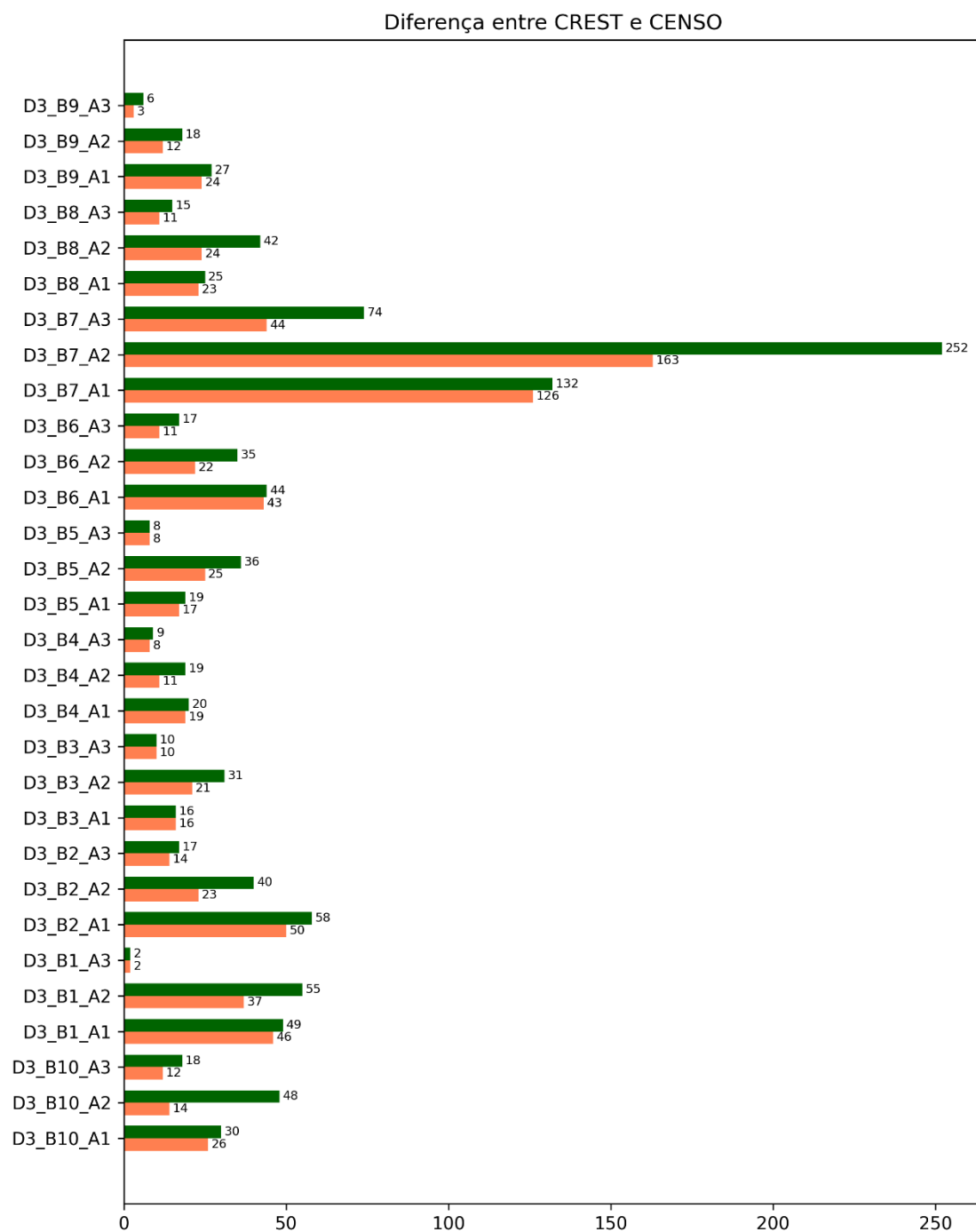


Figura 6 - Comparação entre o número de conformeros gerados pelo CREST (verde) e pelo CENSO (alaranjado) nas moléculas do grupo Doador D3.

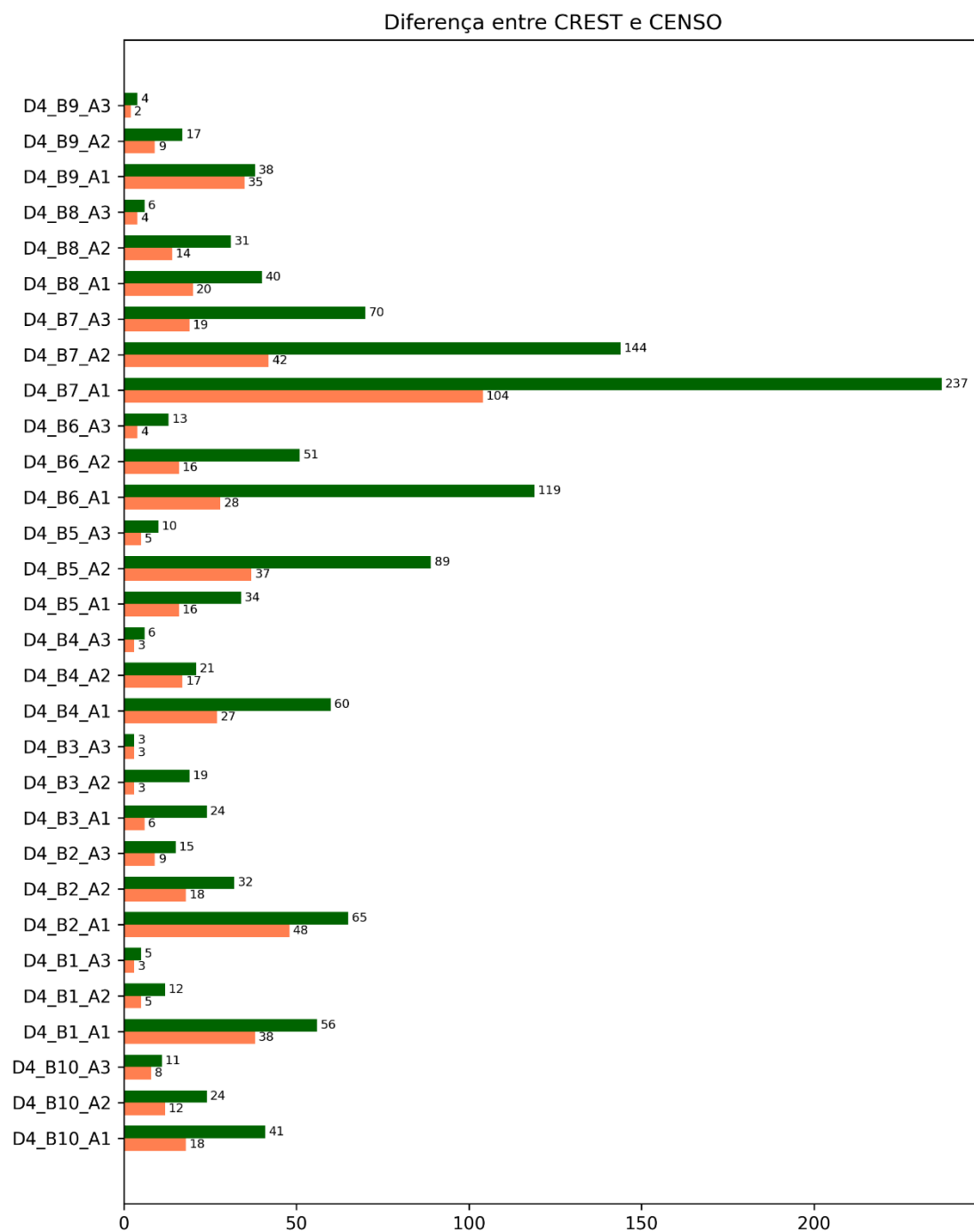


Figura 7 - Comparação entre o número de conformeros gerados pelo CREST (verde) e pelo CENSO (alaranjado) nas moléculas do grupo Doador D4.

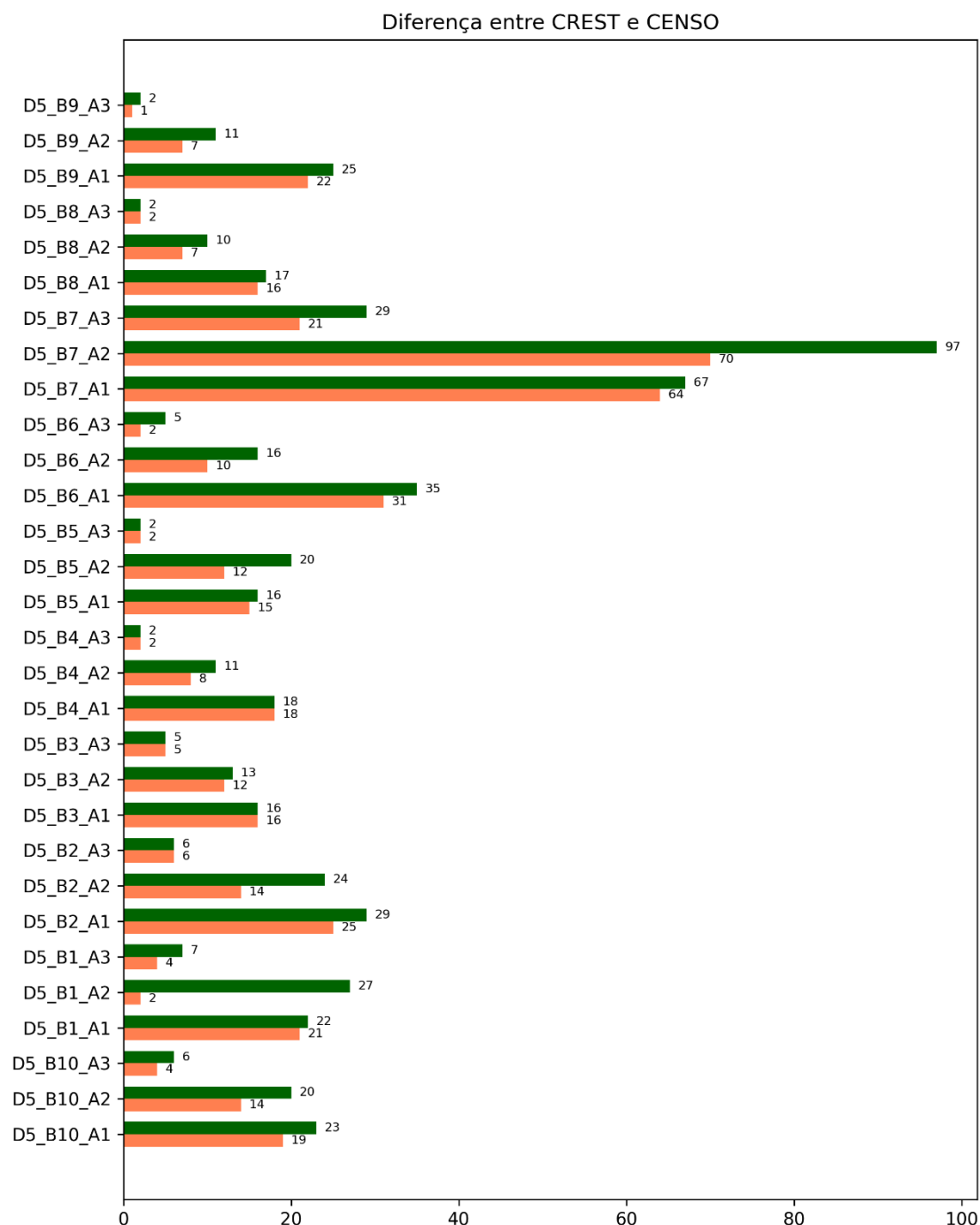


Figura 8 - Comparação entre o número de conformeros gerados pelo CREST (verde) e pelo CENSO (alaranjado) nas moléculas do grupo Doador D5.

Na Figura 9 são apresentadas as moléculas de cada grupo doador com o maior número de conformações geradas após o refinamento com o CENSO. Percebemos que todas as moléculas tem algo em comum; que é o Espaçador B7. Esse espaçador é o único que possui uma ligação rotacionável no próprio fragmento, gerando assim um número muito maior de conformações em relação aos outros Espaçadores utilizados. Utilizando a mesma lógica, podemos ver que esse efeito de rotação livre também influencia os

Doadores, como por exemplo quando comparamos as moléculas D3B7A2 com a D5B7A2; a única diferença entre elas é o fragmento doador. Enquanto a molécula com início D3 tem uma trifenilamina (TFA) a molécula com início D5 consiste de uma dimetilaniлина (DMA), a primeira apresenta muito mais conformações justamente por ter mais liberdade conformacional, devido aos anéis fenílicos presentes neste caso.

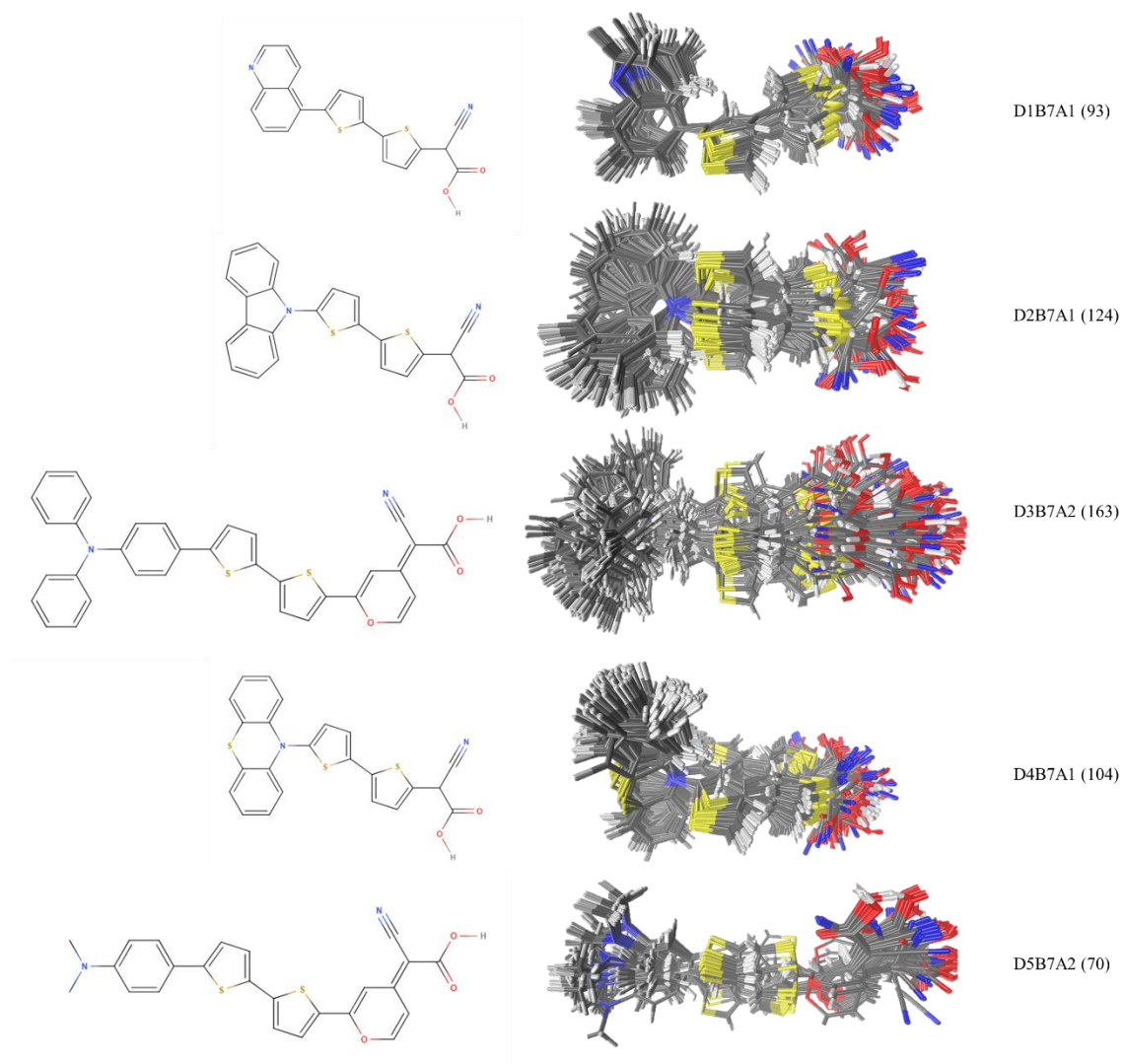


Figura 9 - Moléculas com o maior número de conformações de cada grupo Doador geradas pelo CENSO na temperatura de 298,15K obtidas com o funcional r2-SCAN-3c.

4.2 Natureza da transição eletrônica entre o estado fundamental e primeiro estado excitado

Durante a excitação da molécula a partir do Estado Fundamental (S_0) para o seu primeiro Estado Excitado (S_1), esperamos que o tipo da transição seja de transferência de carga (do inglês, *Charge-Transfer* (CT)). Sem uma transição desta natureza, a injeção do elétron gerado pela excitação da molécula pode não migrar para a CB do eletrodo. Desta forma, utilizamos alguns parâmetros derivados de análises de densidade *hole-electron* para verificar se a transição apresentava caráter CT. Nas Figuras 10-14, serão apresentados os diversos parâmetros utilizados para inferir sobre o tipo de transição eletrônica. Cada um dos índices de caracterização da transição eletrônica $S_0 \rightarrow S_1$ calculados com o Multiwfn que apresentaremos nesta seção, tiveram seus valores ponderados para gerar uma média que obedece à estatística de Boltzmann na temperatura de 298,15K. Isto significa que o valor de cada índice para cada conformero foi multiplicada pelo seu respectivo peso de Boltzmann, $p_i = \exp\left\{\frac{G_i}{RT}\right\} / \sum \exp\left\{\frac{G_i}{RT}\right\}$ e então, teve seu valor médio determinado de acordo com a equação,

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^t p_i x_i \quad (28)$$

em que, x_i é o valor da propriedade x associado ao i -ésimo conformero dentre os t conformeros encontrados pela metodologia CRENSO. Estas médias de Boltzmann conformacionais foram consideradas sobre cada propriedade calculada e apresentaremos aqui, somente as médias resultantes, isto é, elas levam em consideração os efeitos térmicos na temperatura de 298,15K.

O índice S_r essencialmente mede o grau de superposição (*overlap*) da densidade *hole-electron*. Estas densidades, por sua vez, representam a densidade de carga anterior a absorção de luz e após a fotoexcitação, respectivamente. Quanto maior o valor de S_r (o limite teórico para esse parâmetro é 1,0), mais sobreposto estarão as densidades *hole-electron*, indicando um caráter de excitação local (LE) e não de transferência de carga (CT). Como nota-se pelas Figuras 10-14, a maioria das moléculas formadas apresentaram valores médios de $S_r > 0,5$, indicando uma considerável sobreposição das densidades *hole-electron*. Porém, em quase todas as famílias de doadores, existem exceções que podem ser os candidatos com maior potencial à apresentar uma banda CT. Por exemplo, a

molécula D4B5A2 apresentou valor médio de índice S_r de 0,17, indicando que apenas cerca de 17% do *hole-electron* não estão sobrepostos, logo há um forte caráter CT. O índice S_m é simplesmente a porcentagem mínima de combinação que cada conformero pode chegar. A mesma molécula D4B5A2 apresenta apenas 5% de *overlap* pelo índice S_m .

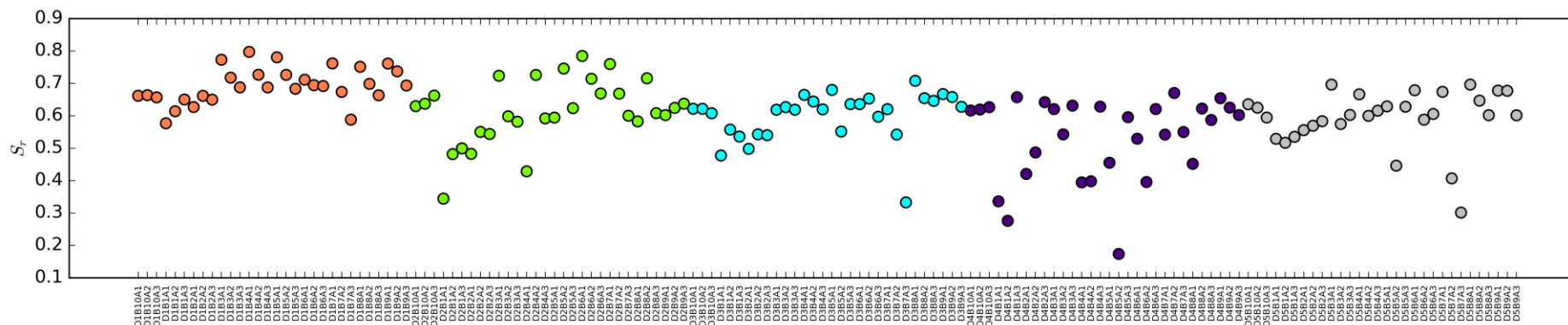


Figura 10 - Índice S_r para as moléculas geradas. As moléculas estão ordenadas por cores com relação aos grupos Doadores. Em **alaranjado**, estão as moléculas do grupo doador **D1**; em **verde**, as moléculas do grupo doador **D2**; em **ciano**, as moléculas do grupo doador **D3**; em **roxo**, as moléculas do grupo doador **D4**; e em **cinza**, as moléculas do grupo doador **D5**.

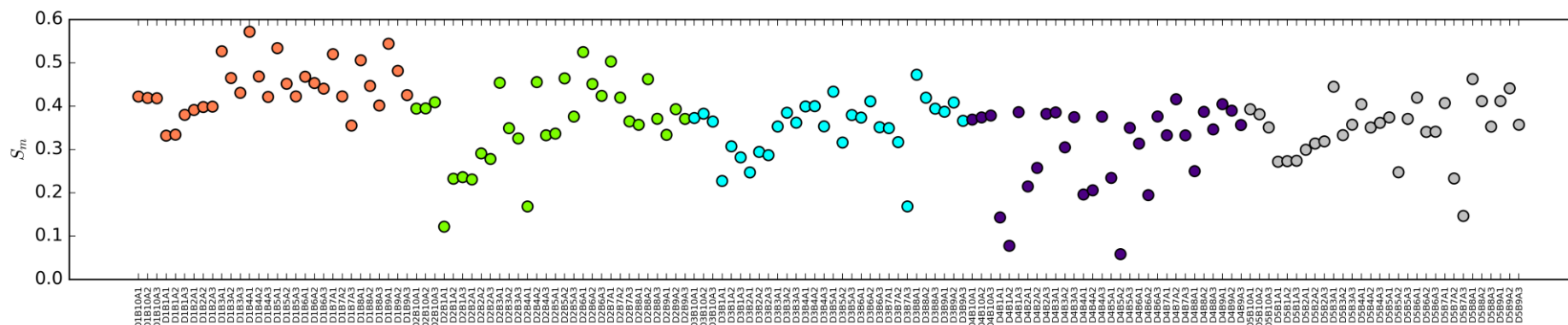


Figura 11 - Índice S_m para as moléculas geradas. As moléculas estão ordenadas por cores com relação aos grupos Doadores. Em **alaranjado**, estão as moléculas do grupo doador **D1**; em **verde**, as moléculas do grupo doador **D2**; em **ciano**, as moléculas do grupo doador **D3**; em **roxo**, as moléculas do grupo doador **D4**; e em **cinza**, as moléculas do grupo doador **D5**.

O índice D representa a magnitude total do comprimento da transição CT, medindo a distância entre os centroides das densidades *hole* e *electron*, e sua unidade de medida é em Angstrom. Se alguma molécula apresentar um valor D igual a zero, implica que a transição é absolutamente de natureza local. Consequentemente, é natural inferir que quanto maior for este índice, mais longa é a distância entre os centroides *hole* e o *electron*. Para exemplificar, uma ligação C-C tem comprimento de 1,54Å, então valores semelhantes a esse de índice D mostram que a molécula não tem uma separação muito grande entre seus centroides. As moléculas D3B7A3, D4B5A2 e D5B7A3 são as que apresentaram maior índice D , todas com valores acima de 6,0Å, sendo exatamente os casos com os menores valores de S_r . Vemos assim, que os índices de *hole* e *electron* carregam a mesma informação física de modo que apenas alguns deles seriam suficientes para uma assinatura definitiva de uma banda CT. Portanto, em relação aos outros índices, nem todos serão explorados em mais detalhe.

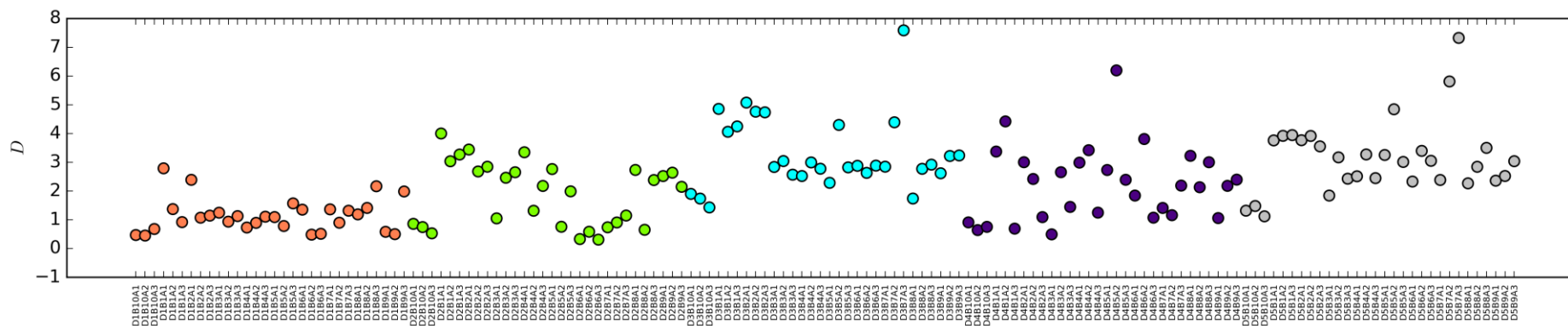


Figura 12 - Índice D para as moléculas geradas. As moléculas estão ordenadas por cores com relação aos grupos Doadores. Em **alaranjado**, estão as moléculas do grupo doador **D1**; em **verde**, as moléculas do grupo doador **D2**; em **ciano**, as moléculas do grupo doador **D3**; em **roxo**, as moléculas do grupo doador **D4**; e em **cinza**, as moléculas do grupo doador **D5**.

O parâmetro $\Delta\sigma$ é outro índice que pode auxiliar na compreensão da magnitude da transição CT nas moléculas. Ele é essencialmente a diferença entre os módulos RMSD dos índices de *hole* e *electron*. Valores menores do que zero indica acúmulo de carga, ou seja, uma região aceptora de elétrons. Por sua vez, valores positivos indicam moléculas doadoras de elétrons. Contudo, é importante também analisar o módulo desse valor, já que $|\Delta\sigma|$ altos indicam uma transferência de carga mais pronunciada.

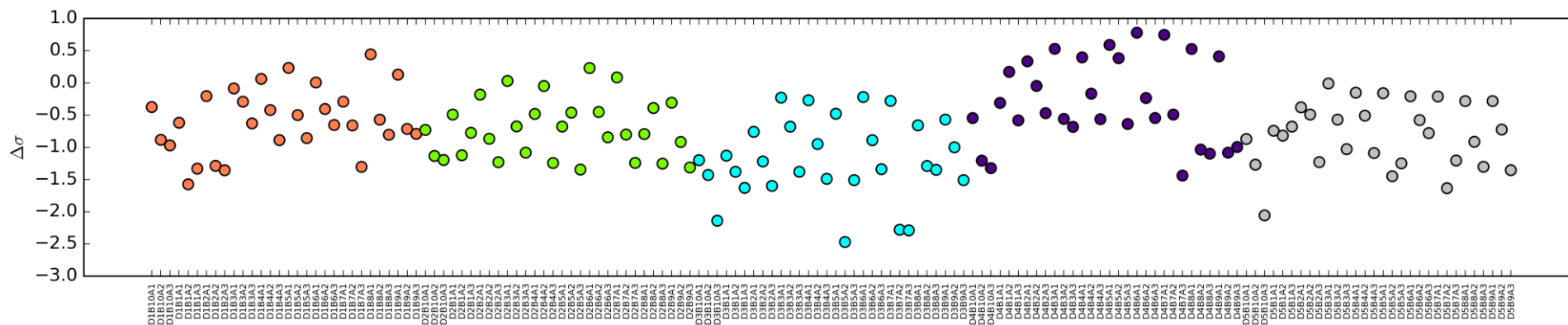


Figura 13 - Índice $\Delta\sigma$ para as moléculas geradas. As moléculas estão ordenadas por cores com relação aos grupos Doadores. Em **alaranjado**, estão as moléculas do grupo doador **D1**; em **verde**, as moléculas do grupo doador **D2**; em **ciano**, as moléculas do grupo doador **D3**; em **roxo**, as moléculas do grupo doador **D4**; e em **cinza**, as moléculas do grupo doador **D5**.

O índice H é a média entre os módulos RMSD dos índices de *hole* e *electron*. Ele também é medido em Angstrom, e fornece o tamanho médio das regiões de densidade eletrônica, que pode ser usado para caracterizar melhor o tipo de transição envolvida com essa região. A Figura 14 mostra os índices H extraídos do Multiwfn para as moléculas estudadas. Quanto maior o valor deste índice, maior o tamanho médio das regiões de densidade eletrônica, indicando maior possibilidade de caráter de excitação local.

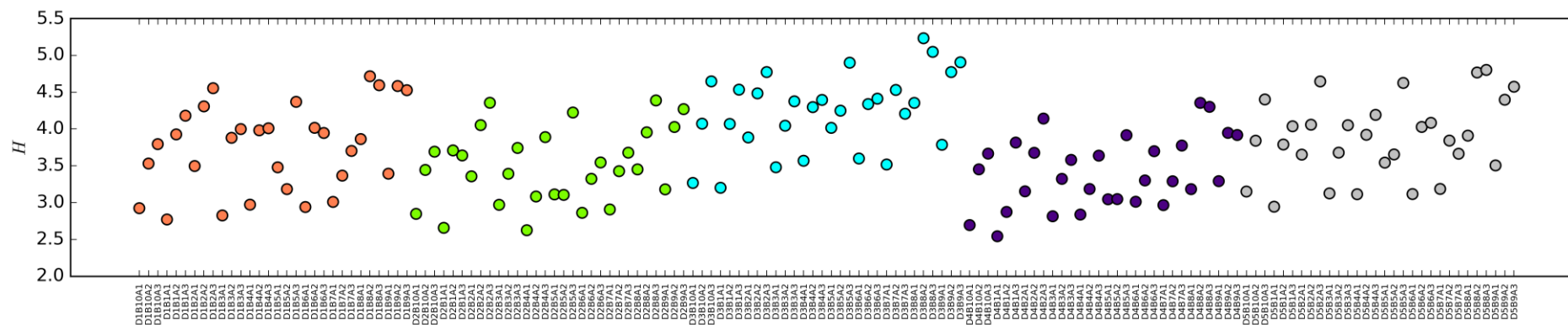


Figura 14 - Índice H para as moléculas geradas. As moléculas estão ordenadas por cores com relação aos grupos Doadores. Em **alaranjado**, estão as moléculas do grupo doador **D1**; em **verde**, as moléculas do grupo doador **D2**; em **ciano**, as moléculas do grupo doador **D3**; em **roxo**, as moléculas do grupo doador **D4**; e em **cinza**, as moléculas do grupo doador **D5**.

O índice t é feito para medir o grau de separação entre o *hole* e *electron* na transição CT. Se $t > 0$, podemos inferir que o *hole* e *electron* não estarão muito separados um do outro. Essa separação será clara quando encontrarmos valores positivos de t . Percebe-se que o emprego do doador D1 levou a maioria das combinações a assumir valores negativos de t , sendo consequência da grande sobreposição entre as densidades *hole* e *electron*, S_r . Portanto, a quinolina (doador D1) não induz a formação de estados CT nítidos, apresentando o pior desempenho da família de doadores selecionados. Os índices Δr e Λ reportam características semelhantes aos outros parâmetros e não serão discutidos.

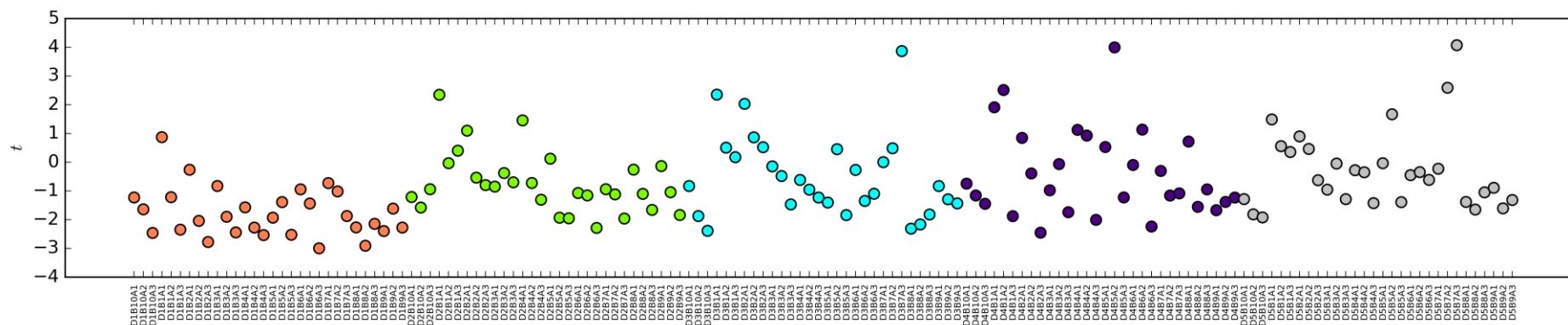


Figura 15 - Índice t para as moléculas geradas. As moléculas estão ordenadas por cores com relação aos grupos Doadores. Em **alaranjado**, estão as moléculas do grupo doador **D1**; em **verde**, as moléculas do grupo doador **D2**; em **ciano**, as moléculas do grupo doador **D3**; em **roxo**, as moléculas do grupo doador **D4**; e em **cinza**, as moléculas do grupo doador **D5**.

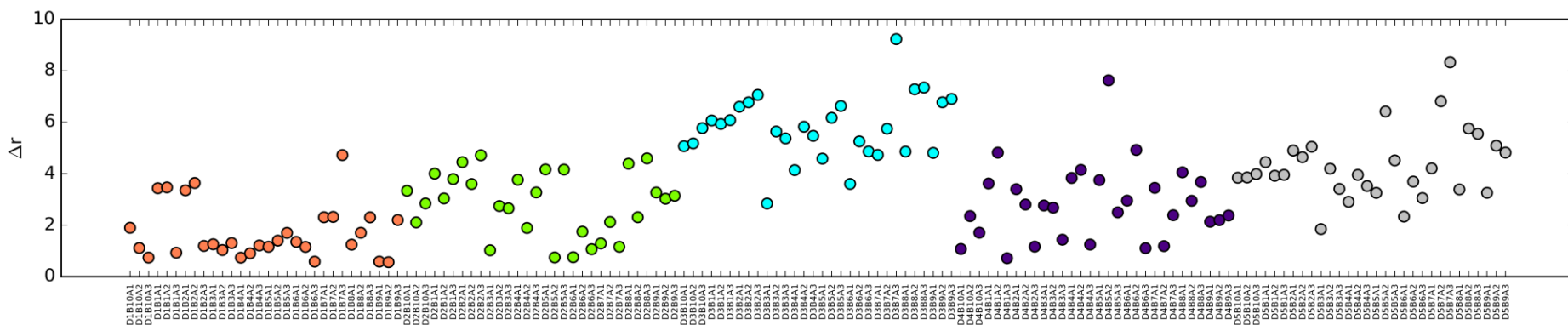


Figura 16 - Índice Δ_r para as moléculas geradas. As moléculas estão ordenadas por cores com relação aos grupos Doadores. Em **alaranjado**, estão as moléculas do grupo doador **D1**; em **verde**, as moléculas do grupo doador **D2**; em **ciano**, as moléculas do grupo doador **D3**; em **roxo**, as moléculas do grupo doador **D4**; e em **cinza**, as moléculas do grupo doador **D5**.

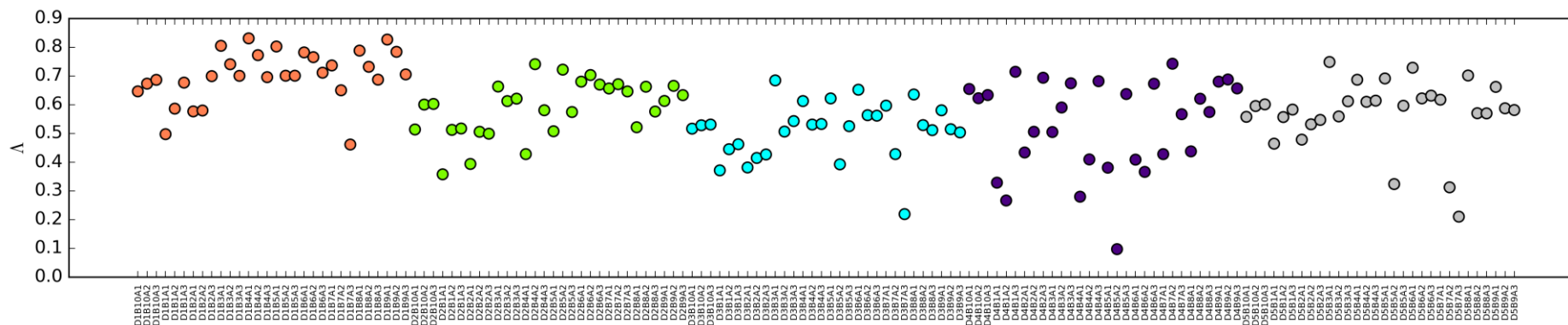


Figura 17 - Índice Δ para as moléculas geradas. As moléculas estão ordenadas por cores com relação aos grupos Doadores. Em **alaranjado**, estão as moléculas do grupo doador **D1**; em **verde**, as moléculas do grupo doador **D2**; em **ciano**, as moléculas do grupo doador **D3**; em **roxo**, as moléculas do grupo doador **D4**; e em **cinza**, as moléculas do grupo doador **D5**.

A natureza da transição eletrônica é um aspecto importante, mas não único para o bom desempenho de uma DSSC. Para que um dos pigmentos seja classificado como viável, precisamos que sua energia de HOMO seja inferior à do eletrólito de iodeto/triiodeto e que sua energia de LUMO seja maior do que a da CB de TiO_2 . A Figura 18 apresentam graficamente as energias dos orbitais ocupados de nível mais alto e dos orbitais desocupados de nível mais baixo. Em todos os casos, identificamos que a condições para a viabilidade mínima da possível DSSC são cumpridas. As energias de HOMO de todas as moléculas ficaram numa faixa entre -6,0 e -7,0 eV. Quando analisamos os valores de LUMO, verificamos uma tendência para todas as moléculas com os mesmos conjuntos de Doadores e Espaçadores: os Aceptores com final “A1” apresentam energia de LUMO maior do que Aceptores com final “A2”, que por sua vez tem energias maiores do que moléculas com final “A3”.

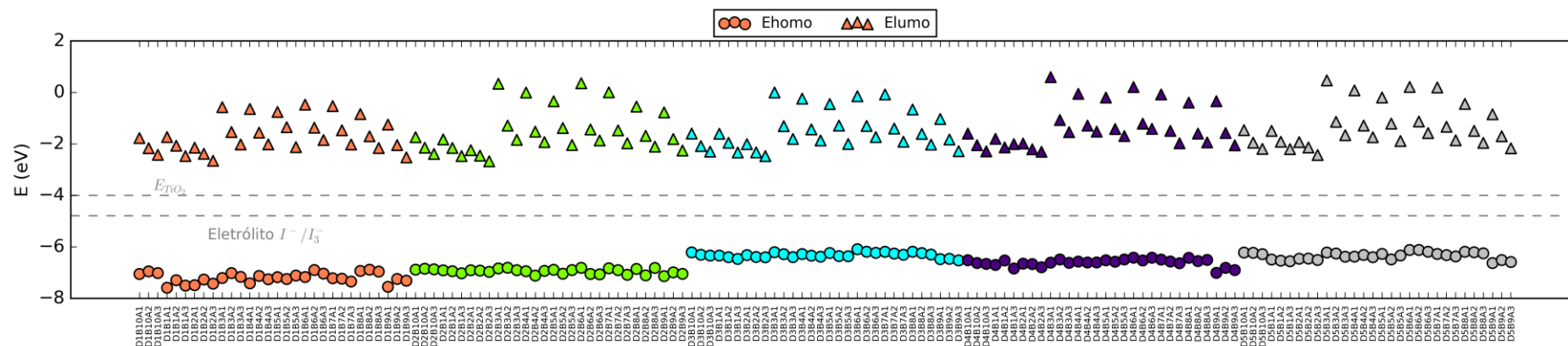


Figura 18 - Energias teóricas médias (298,15K) dos orbitais de fronteira para moléculas geradas. Em **alaranjado**, estão as moléculas do grupo doador **D1**; em **verde**, as moléculas do grupo doador **D2**; em **ciano**, as moléculas do grupo doador **D3**; em **roxo**, as moléculas do grupo doador **D4**; e em **cinza**, as moléculas do grupo doador **D5**.

Na Figura 19 apresentamos os valores dos *gap*'s de energia HOMO-LUMO (H-L) das moléculas elaboradas. É importante lembrar que esses valores não representam necessariamente o par de orbitais envolvidos na transição $S_0 \rightarrow S_1$ para todas as moléculas, já que na maioria delas temos mais de um par de orbitais envolvidos no processo de excitação. Na Tabela 2 abaixo é mostrado o número de pares de orbitais empregados para descrever a transição característica dentro da aproximação TDA. A partir da Tabela 2, nota-se que uma quantidade minoritária de pigmentos tem a transição $S_0 \rightarrow S_1$ caracterizada pelo par de orbitais H-L, revelando a natureza multireferência da maioria dos casos. A principal implicação, é que não podemos de maneira indiscriminada, associar os valores de λ_{max} com o gap H-L.

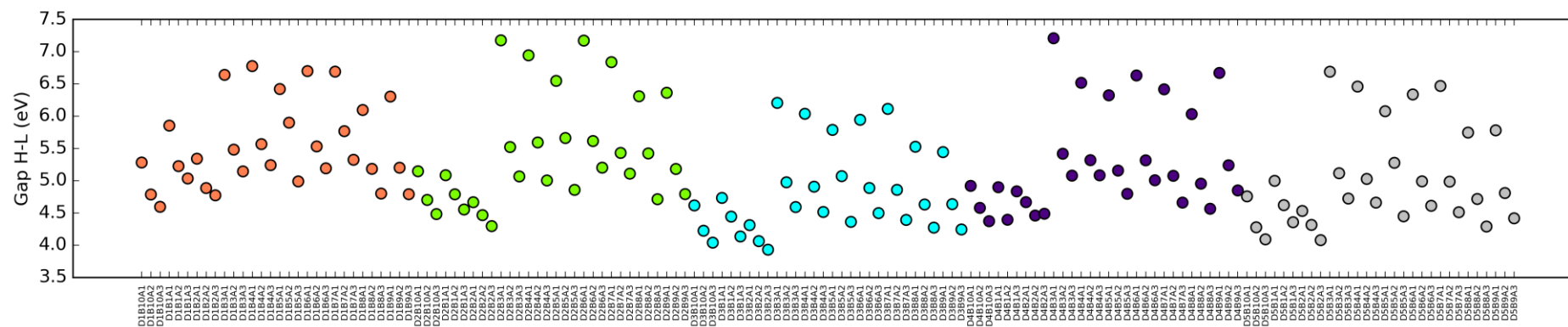


Figura 19 - Diferença entre o HOMO e o LUMO das moléculas geradas. Em **alaranjado**, estão as moléculas do grupo doador **D1**; em **verde**, as moléculas do grupo doador **D2**; em **ciano**, as moléculas do grupo doador **D3**; em **roxo**, as moléculas do grupo doador **D4**; e em **cinza**, as moléculas do grupo doador **D5**

Tabela 2. Contribuição orbitalar para a descrição da transição eletrônica para os diferentes sensibilizadores

Molécula	Par OM	Molécula	Par OM	Molécula	Par OM	Molécula	Par OM	Molécula	Par OM
D1_B10_A1	2	D2_B10_A1	2	D3_B10_A1	3	D4_B10_A1	2	D5_B10_A1	2
D1_B10_A2	5	D2_B10_A2	3	D3_B10_A2	4	D4_B10_A2	4	D5_B10_A2	4
D1_B10_A3	3	D2_B10_A3	5	D3_B10_A3	4	D4_B10_A3	2	D5_B10_A3	3
D1_B1_A1	1	D2_B1_A1	1	D3_B1_A1	2	D4_B1_A1	2	D5_B1_A1	2
D1_B1_A2	2	D2_B1_A2	1	D3_B1_A2	3	D4_B1_A2	3	D5_B1_A2	1
D1_B1_A3	2	D2_B1_A3	2	D3_B1_A3	2	D4_B1_A3	1	D5_B1_A3	1
D1_B2_A1	2	D2_B2_A1	3	D3_B2_A1	2	D4_B2_A1	3	D5_B2_A1	3
D1_B2_A2	3	D2_B2_A2	3	D3_B2_A2	3	D4_B2_A2	2	D5_B2_A2	2
D1_B2_A3	1	D2_B2_A3	3	D3_B2_A3	2	D4_B2_A3	1	D5_B2_A3	2
D1_B3_A1	2	D2_B3_A1	2	D3_B3_A1	1	D4_B3_A1	3	D5_B3_A1	1
D1_B3_A2	2	D2_B3_A2	2	D3_B3_A2	4	D4_B3_A2	1	D5_B3_A2	3
D1_B3_A3	2	D2_B3_A3	1	D3_B3_A3	3	D4_B3_A3	1	D5_B3_A3	2
D1_B4_A1	1	D2_B4_A1	3	D3_B4_A1	3	D4_B4_A1	3	D5_B4_A1	1
D1_B4_A2	1	D2_B4_A2	2	D3_B4_A2	4	D4_B4_A2	1	D5_B4_A2	2
D1_B4_A3	2	D2_B4_A3	2	D3_B4_A3	3	D4_B4_A3	1	D5_B4_A3	2
D1_B5_A1	2	D2_B5_A1	4	D3_B5_A1	3	D4_B5_A1	4	D5_B5_A1	1
D1_B5_A2	2	D2_B5_A2	2	D3_B5_A2	4	D4_B5_A2	3	D5_B5_A2	4
D1_B5_A3	2	D2_B5_A3	2	D3_B5_A3	3	D4_B5_A3	1	D5_B5_A3	3
D1_B6_A1	1	D2_B6_A1	2	D3_B6_A1	2	D4_B6_A1	3	D5_B6_A1	1
D1_B6_A2	2	D2_B6_A2	3	D3_B6_A2	4	D4_B6_A2	4	D5_B6_A2	2
D1_B6_A3	2	D2_B6_A3	2	D3_B6_A3	2	D4_B6_A3	1	D5_B6_A3	2
D1_B7_A1	3	D2_B7_A1	5	D3_B7_A1	3	D4_B7_A1	2	D5_B7_A1	3
D1_B7_A2	3	D2_B7_A2	3	D3_B7_A2	3	D4_B7_A2	1	D5_B7_A2	4
D1_B7_A3	2	D2_B7_A3	1	D3_B7_A3	2	D4_B7_A3	1	D5_B7_A3	3
D1_B8_A1	2	D2_B8_A1	3	D3_B8_A1	3	D4_B8_A1	4	D5_B8_A1	2
D1_B8_A2	2	D2_B8_A2	2	D3_B8_A2	3	D4_B8_A2	1	D5_B8_A2	4
D1_B8_A3	2	D2_B8_A3	2	D3_B8_A3	3	D4_B8_A3	1	D5_B8_A3	3
D1_B9_A1	1	D2_B9_A1	2	D3_B9_A1	3	D4_B9_A1	3	D5_B9_A1	2
D1_B9_A2	2	D2_B9_A2	2	D3_B9_A2	4	D4_B9_A2	1	D5_B9_A2	4
D1_B9_A3	2	D2_B9_A3	3	D3_B9_A3	3	D4_B9_A3	1	D5_B9_A3	2

Outro parâmetro de suma importância para verificar a viabilidade de uma possível DSSC é o comprimento de onda máximo associado à transição do Estado Fundamental

para o primeiro Estado Excitado, afinal, é preciso que esta esteja entre o limite do visível e infravermelho-próximo, região onde é absorvida mais energia Solar. A Figura 20 mostram este comprimento de onda teórico procurado. Importante ressaltar que esse valor pode não descrever o valor exato de uma medida experimental. Primeiramente, por que os cálculos não incluem nenhum efeito do ambiente químico (solvente, superfície do anodo, e etc) e é bem sabido da alta sensibilidade solvatocrômica nos espectros de absorção. Em segundo lugar, o valor de λ é fortemente dependente a aproximação DFT empregado, i.e. o funcional de troca-correlação utilizado nos cálculos TDA-DFT. Em um fluoróforo dipolar, uma quantidade substancial de carga pode ser transferida do fragmento doador (D) para o aceptor (A) durante a fotoexcitação. A energia de transferência de carga (CT) é dada aproximadamente por⁶⁹

$$E_{CT} = IP^D - EA^A - 1/R, \quad (29)$$

em que IP^D denota potencial de ionização do doador, EA^A a afinidade eletrônica do aceptor e R denota a distância entre os centroides dos grupos doador e aceptor.

O gap H-L calculado com um funcional puro é geralmente uma aproximação muito ruim para o termo $IP^D - EA^A$ (Eq.(29)), pois estes sofrem do chamado erro de auto-interação dos elétrons (SIE – *Self Interaction Error*) que resulta em uma diminuição espúria do gap HOMO-LUMO e conseqüentemente da energia de excitação. Desta forma, funcionais puros aumentariam excessivamente os valores de λ_{max} e, por outro lado, funcionais com 100% de troca Hartree-Fock produzem um aumento excessivo do gap H-L e na energia E_{CT} , o que pode deslocar λ_{max} demasiadamente para o azul. Portanto, um cálculo de excitação CT confiável depende principalmente de uma proporção razoável da troca Hartree-Fock. Como na prática, nenhum funcional é universal, um estudo de *benchmarking* talvez fosse necessário para selecionar a melhor aproximação DFT para modelar os estados excitados de cromóforos dipolares. Como não dispomos de dados experimentais para todas as moléculas deste estudo, este benchmarking não foi conduzido. O funcional híbrido CAM-B3LYP possui correção de longo-alcance (RSH – *Range-Separated Hybrid*) que busca mitigar o erro SIE. Desta forma, embora o funcional selecionado apresente características desejáveis para modelar o estado excitado dos cromóforos, é bem possível que as moléculas que tiveram λ_{max} pouco abaixo de 400 nm na Figura 20, possam estar na realidade dentro do visível.

Na Figura 20, por exemplo, vemos que a maioria dos pigmentos com o doador D1, quinolina, apresentam $\lambda_{max} < 400 \text{ nm}$ em direto alinhamento com o baixo caráter CT das transições quando este doador é empregado.

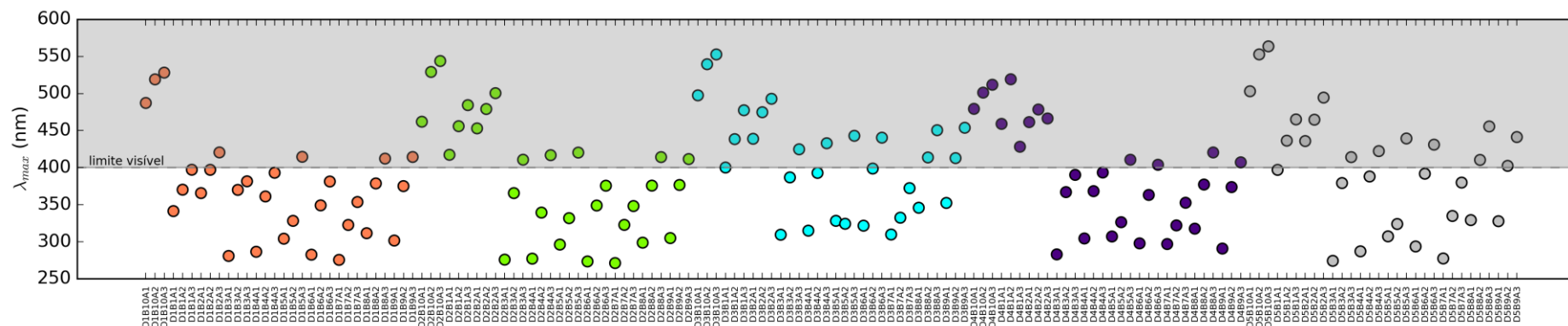


Figura 20 - Comprimento de onda máximo associado com a transição $S_0 \rightarrow S_1$ para moléculas geradas. Em **alaranjado**, estão as moléculas do grupo doador **D1**; em **verde**, as moléculas do grupo doador **D2**; em **ciano**, as moléculas do grupo doador **D3**; em **roxo**, as moléculas do grupo doador **D4**; e em **cinza**, as moléculas do grupo doador **D5**.

4.3 Análise dos parâmetros fotovoltaicos

Voltando agora a atenção para os parâmetros fotovoltaicos, começaremos com o potencial de circuito aberto, V_{oc} . Na Figura 21, podemos verificar que os valores desta propriedade estão no intervalo entre 1,4 e 4,6 eV. Nenhuma das moléculas geradas apresentou valor teórico de V_{oc} próximo de zero, indicando que para esta propriedade eletroquímica, todas as combinações estruturais são viáveis. Aqui notamos um padrão interessante nos gráficos; quando comparando moléculas similares, as nove primeiras moléculas de cada grupo doador apresentar menores valores de V_{oc} do que os demais. Estas ocorrem com a presença do espaçador D10, ciclopenta-ditiofenona. Além disso, o valor de V_{oc} de uma molécula com ancorador “A1” será maior do que o ancorador “A2”, que por sua vez, será maior do que a de uma molécula com ancorador “A3”. Portanto, o ancorador ácido cianoacrílico (A1) sempre atua com efeito de maximização de V_{oc} , devido ao aumento de energia do orbital LUMO que este aceptor de elétrons provoca.

O quanto a molécula pode absorver luz de maneira eficiente também é outro parâmetro fundamental para classificação de possíveis cromóforos. A Figura 22 indica os valores de LHE das moléculas geradas. As moléculas D4B3A1, D4B4A1, D4B6A1 e D4B7A1 apresentaram forças de osciladores próximas de zero, o que acaba levando o valor de LHE para próximo de zero também, tornando-as praticamente inviáveis para estudos futuros. Note nas moléculas em alaranjado que a utilização do doador D1 retornou valores elevados de LHE, mostrando que as transições são intensas. Porém, recordando da discussão acerca dos índices S_r e t , esta transição tem caráter majoritariamente LE nos sensibilizadores contendo a quinolina, de modo que mesmo que esta absorva muitos fótons, a distribuição de carga é muito baixa no estado excitado o que impactará em uma menor eficiência de conversão de energia. Ainda assim, o LHE associado com os parâmetros D , S_r e t nos permite selecionar os cromóforos com as características mais desejáveis para aplicações DSSC.

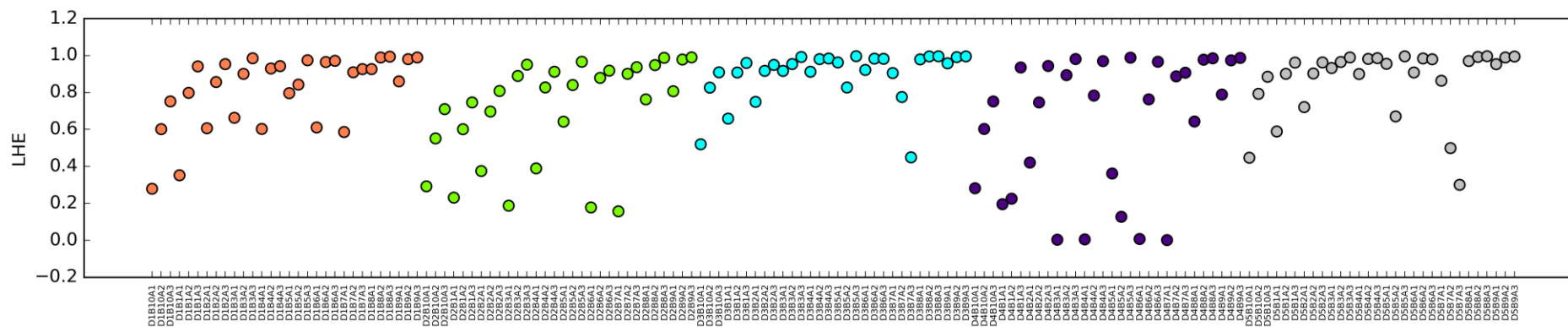


Figura 22 - Eficiência de coleta de luz (LHE) para moléculas geradas. Em **alaranjado**, estão as moléculas do grupo doador **D1**; em **verde**, as moléculas do grupo doador **D2**; em **ciano**, as moléculas do grupo doador **D3**; em **roxo**, as moléculas do grupo doador **D4**; e em **cinza**, as moléculas do grupo doador **D5**.

Com relação à energia livre de Gibbs de injeção, os resultados médios estão apresentados na Figura 23. Sabemos que para selecionar os melhores candidatos, precisamos de moléculas que apresentaram ΔG_{inj} com valores negativos, para que o processo de injeção seja espontâneo. Notamos aqui que as mesmas moléculas contendo o espaçador B10 (que apresentaram valores de V_{oc} menores), apresentaram ΔG_{inj} maior do que os demais e mostram que a transferência de elétron para banda de condução é inibida termodinamicamente. Neste caso, moléculas que tem ΔG_{inj} maior do que zero já estarão descartados para estudos futuros. As moléculas do grupo doador D5 – D5B3A1, D5B6A1 e D5B7A1 – apresentaram os menores valores de ΔG_{inj} .

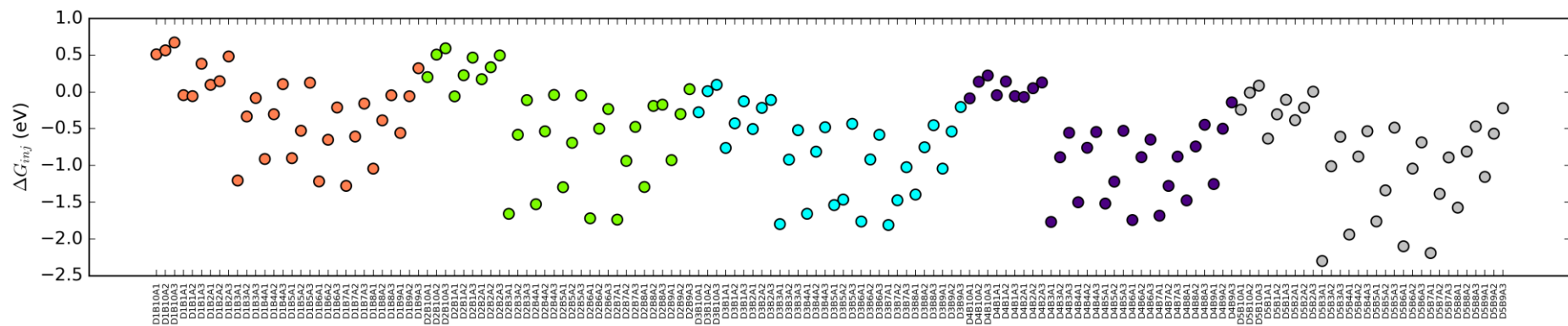


Figura 23 - Energia livre de Gibbs de injeção das moléculas geradas. Em **alaranjado**, estão as moléculas do grupo doador **D1**; em **verde**, as moléculas do grupo doador **D2**; em **ciano**, as moléculas do grupo doador **D3**; em **roxo**, as moléculas do grupo doador **D4**; e em **cinza**, as moléculas do grupo doador **D5**.

Para regenerar o sensibilizador oxidado é preciso que ocorra o processo inverso da injeção, e estes são mostrados na Figura 24, apresentando as energias livres de Gibbs de regeneração para as moléculas geradas. Diferentemente do sinal de ΔG_{inj} , o parâmetro ΔG_{reg} precisa ser positivo, e quanto mais positivo for esse índice, mais fácil será a regressão do corante no S_1 para o S_0 . Para este parâmetro, as moléculas do grupo Doador D1 – D1B1A1, D1B9A1 e D1B1A3 – apresentaram os maiores valores, ou seja, terão mais facilidade para migrar de voltar para o Estado Fundamental. Ainda assim, obtivemos valores médios de $\Delta G_{inj} > 0$ para todos os casos.

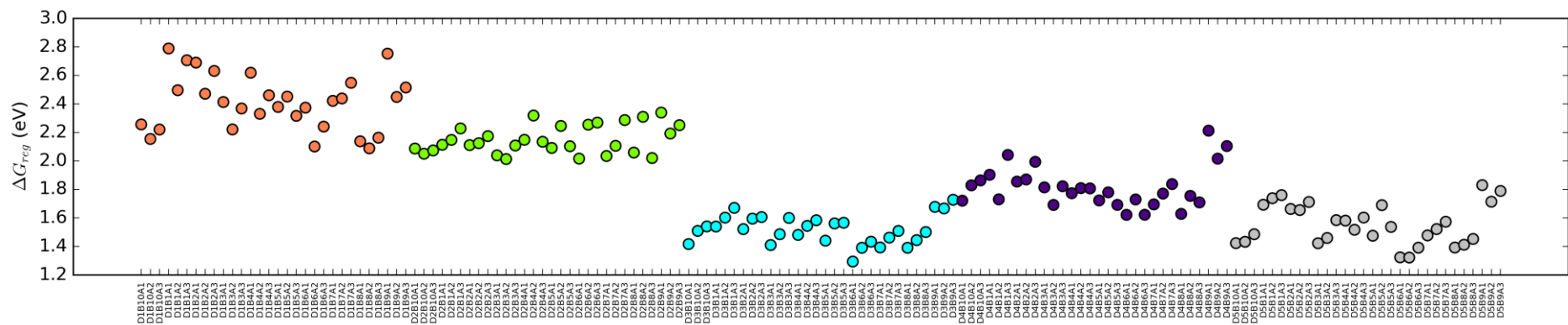


Figura 24 - Energia livre de Gibbs de regeneração das moléculas geradas. Em **alaranjado**, estão as moléculas do grupo doador **D1**; em **verde**, as moléculas do grupo doador **D2**; em **ciano**, as moléculas do grupo doador **D3**; em **roxo**, as moléculas do grupo doador **D4**; e em **cinza**, as moléculas do grupo doador **D5**.

O Fator de Preenchimento (FF) também é outro descritor importante para selecionar um bom sensibilizador para DSSC. Para facilitar sua interpretação, apresentamos na Figura 25 um gráfico de FF em função de V_{oc} . Quando o valor de V_{oc} aumenta, o FF também aumenta, mas existe uma saturação desta curva. Podemos ver que as moléculas criadas apresentaram valor máximo de V_{oc} próximo de 4.6 eV, e consequentemente geraram um FF entre 0,50 e 0,55. Portanto, vemos pela Fig. 25 que uma molécula com V_{oc} bastante elevado de 25 eV teria um FF de aproximadamente 0,8, mostrando que os valores encontrados para alguns cromóforos em cada doador são relativamente satisfatórios como podemos notar pela Figuras 26. Notamos que, para maximizar FF, é preciso i) do ancorador A1 e ii) dos espaçadores B3-B8. O emprego dos ancoradores A2 e A3 e dos espaçadores B1, B9 e B10, invariavelmente diminui a magnitude de FF.

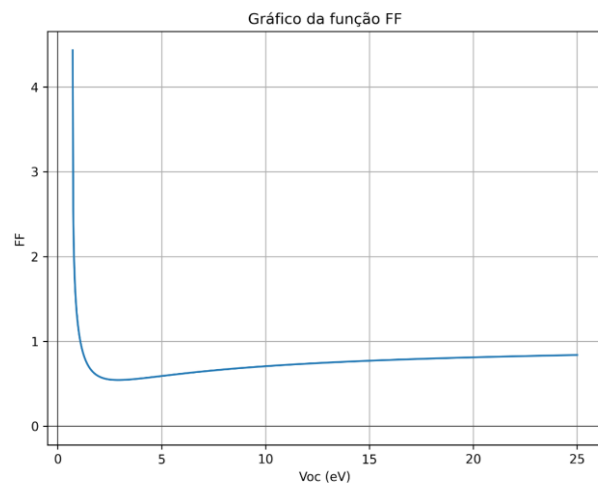


Figura 25 - Gráfico teórico de FF em função de V_{oc} (eV).

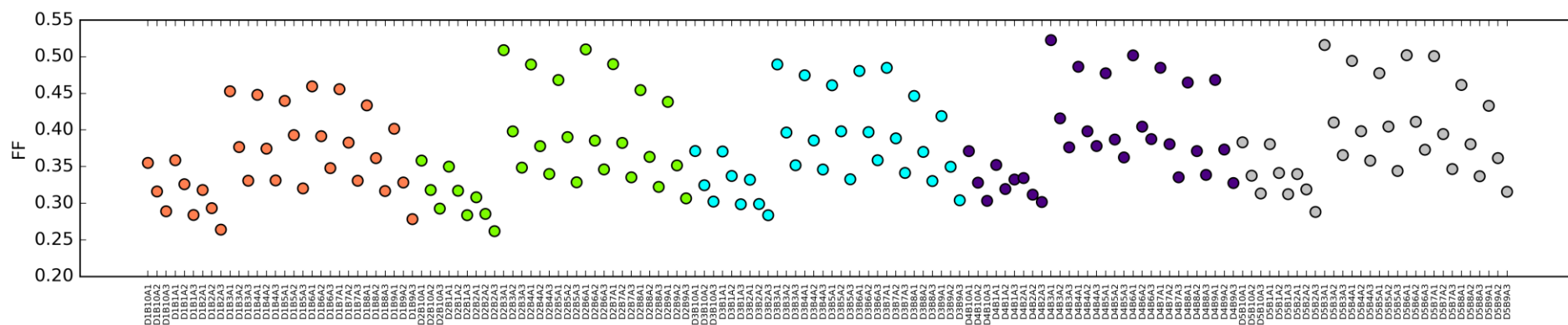


Figura 26 - Fator de Preenchimento (FF) para moléculas geradas. Em **alaranjado**, estão as moléculas do grupo doador **D1**; em **verde**, as moléculas do grupo doador **D2**; em **ciano**, as moléculas do grupo doador **D3**; em **roxo**, as moléculas do grupo doador **D4**; e em **cinza**, as moléculas do grupo doador **D5**.

O tempo de vida do estado excitado foi calculado e apresentado na Figura 27. Percebemos que a maioria das moléculas não apresentou um τ alto. Os melhores τ encontrados em cada grupo Doador foram as das moléculas D1B10A1, D2B1A1, D3B10A1 e D5B10A1. Podemos perceber quatro tempos de vida do estado excitado estranhamente altos na Figura 27, referentes as moléculas D4_B3_A1, D4_B4_A1, D4_B6_A1 e D4_B7_A1. Isso se deve a forças de osciladores encontradas nessas moléculas, com valores próximos de zero. Desta forma a transição para estes casos são *dark states*, um estado onde a molécula não emite e nem absorve luz.

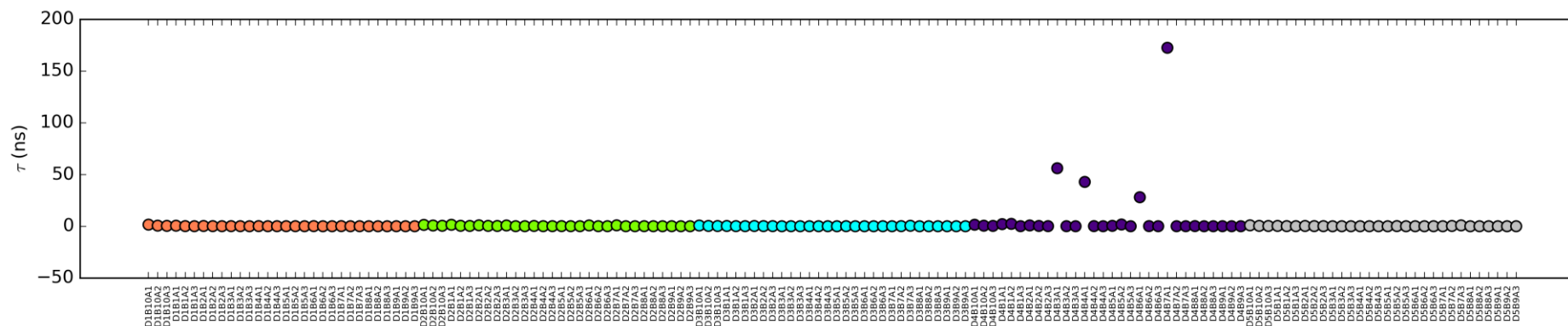


Figura 27 - Tempo de Vida do Estado Excitado para as moléculas geradas. Em **alaranjado**, estão as moléculas do grupo doador **D1**; em **verde**, as moléculas do grupo doador **D2**; em **ciano**, as moléculas do grupo doador **D3**; em **roxo**, as moléculas do grupo doador **D4**; e em **cinza**, as moléculas do grupo doador **D5**.

4.4 Classificação dos cromóforos

Com o objetivo de identificar quais das 150 moléculas geradas que atendiam a critérios específicos baseados em propriedades físico-químicas relevantes para aplicações em fotossensibilizadores, um estudo de *Machine Learning* de classificação foi empregado. As moléculas que atenderam aos critérios foram listadas com seus respectivos valores das variáveis preditoras, permitindo uma análise mais detalhada das propriedades que as tornam mais promissoras. Além disso, a importância das features revelou quais parâmetros são mais relevantes para a classificação, fornecendo insights valiosos para o design racional de novas moléculas com propriedades desejáveis. Esta análise com o programa SHAP é mostrado na Figura 28. Notamos que o modelo de ML utilizado identificou que os parâmetros associados a natureza da transição eletrônica foram mais importantes que os valores associados aos níveis de energia dos cromóforos.

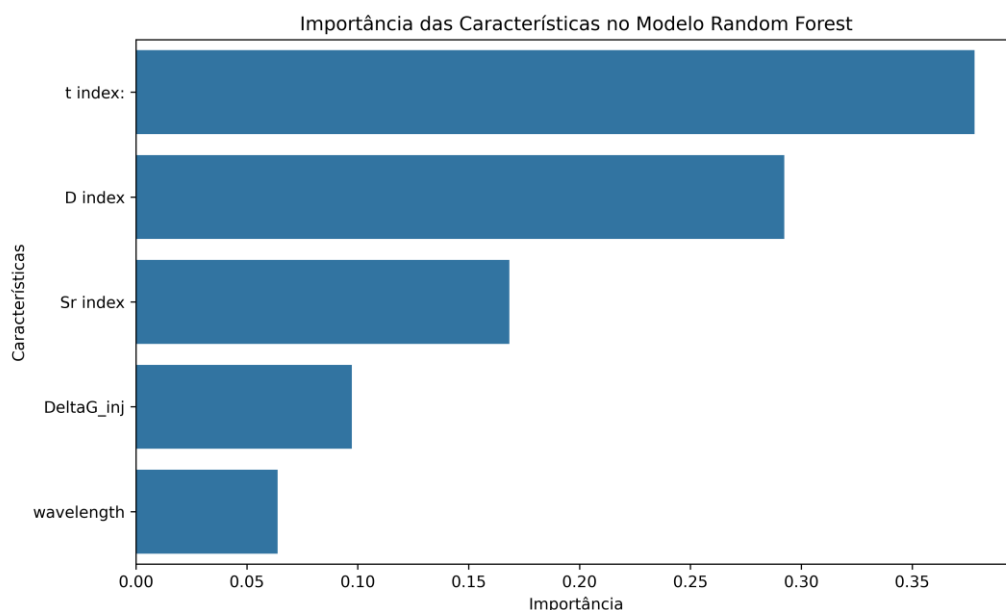


Figura 28. Importância dos parametros optoeletronicos que impactaram na selecao dos melhores cromforos com caracteristicas desejaveis para aplicacoes em DSSC detemrinados por Machine Learning usando a ferramenta SHAP.

Após a aplicação do modelo de *Machine Learning*, as moléculas escolhidas para essa nova fase foram: D5B7A3, D3B7A3, D4B1A2, D4B5A2, D2B1A1, D4B1A1, D3B1A1, D3B2A1, D3B2A3 e D5B7A2.

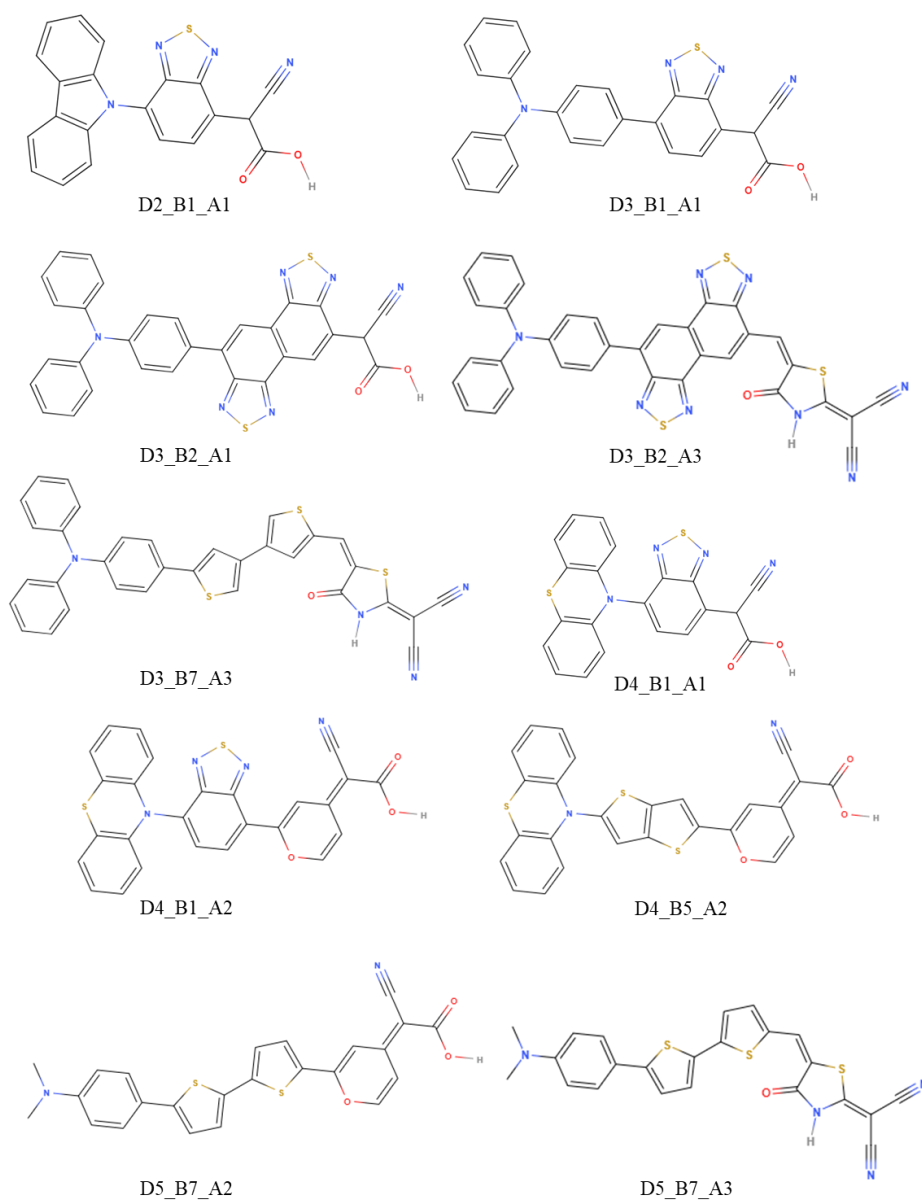


Figura 29 – Cromóforos selecionados para a etapa de tratamento com solvente.

4.5 Protocolo CRENSO

Quanto ao protocolo CRENSO, notamos uma redução considerável no número de conformações geradas nesta etapa do processo. Utilizar o método GFN2-xTB e a adição de solvatação implícita corroboraram para que esse número fosse menor do que quando realizamos a primeira busca conformacional com as moléculas no vácuo e um método composto.

Tabela 3 - Comparação entre o número de cromóforos gerados pelo CREST e pelo CENSO.

Molécula	n° de Conf. CREST	n° de Conf. CENSO
D2_B1_A1	6	3
D3_B1_A1	7	7
D3_B2_A1	9	8
D3_B2_A3	4	2
D3_B7_A3	9	9
D4_B1_A1	7	7
D4_B1_A2	4	3
D4_B5_A2	10	8
D5_B7_A2	6	6
D5_B7_A3	5	5

4.6 Nova análise da natureza da transição eletrônica

Conforme já mencionado na seção de Metodologia, agora fizemos uma nova análise dos parâmetros já discutidos, que envolvem tanto a natureza da transição eletrônica quanto os parâmetros fotovoltaicos.

O índice S_r e S_m estão apresentados nas Figuras 30 e 31, respectivamente. Aqui notamos um comportamento que se estende para outros parâmetros analisados, que é o impacto do funcional utilizado. Quando comparamos os funcionais usados com o modelo de solvatação implícita temos o funcional B3LYP apresentando resultados menores de S_r/S_m , seguido pelo CAM-B3LYP e por fim, o funcional ω B97X-D4.

Quando comparamos o impacto entre funcionais iguais, onde em uma das simulações apresenta a solvatação implícita, vemos que a adição de acetonitrila aumentaram os valores dos índices S_r/S_m , algo que reduz a natureza CT da ligação. Contudo, para a molécula D4B1A1 essa última informação não é real, já que com a adição da solvatação implícita, o nível de sobreposição entre a região de *hole* e *electron* foi menor.

A Figura 30 mostra o quanto o impacto do funcional pode afetar a natureza da transição eletrônica da molécula. A depender o funcional utilizado, uma molécula que apresentou índice S_r baixo, pode ter altos níveis de sobreposição, o que muda um caráter CT para uma excitação local.

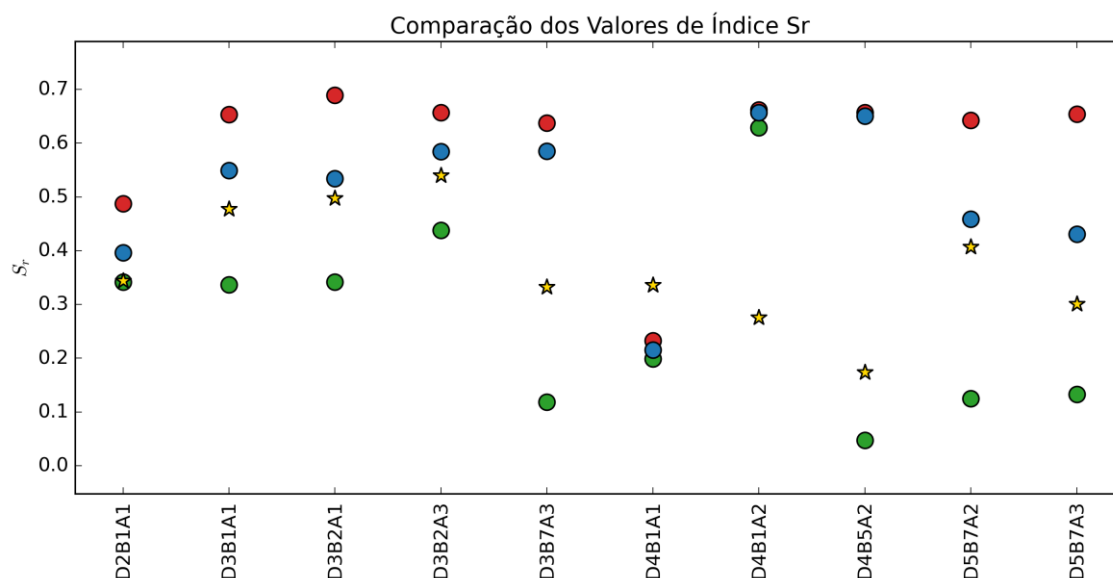


Figura 30 - Índice S_r para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de **círculo** são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo **estrela** estão os resultados com a molécula no vácuo. Em **vermelho**, estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em **verde** estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em **azul** estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em **amarelo**, estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.

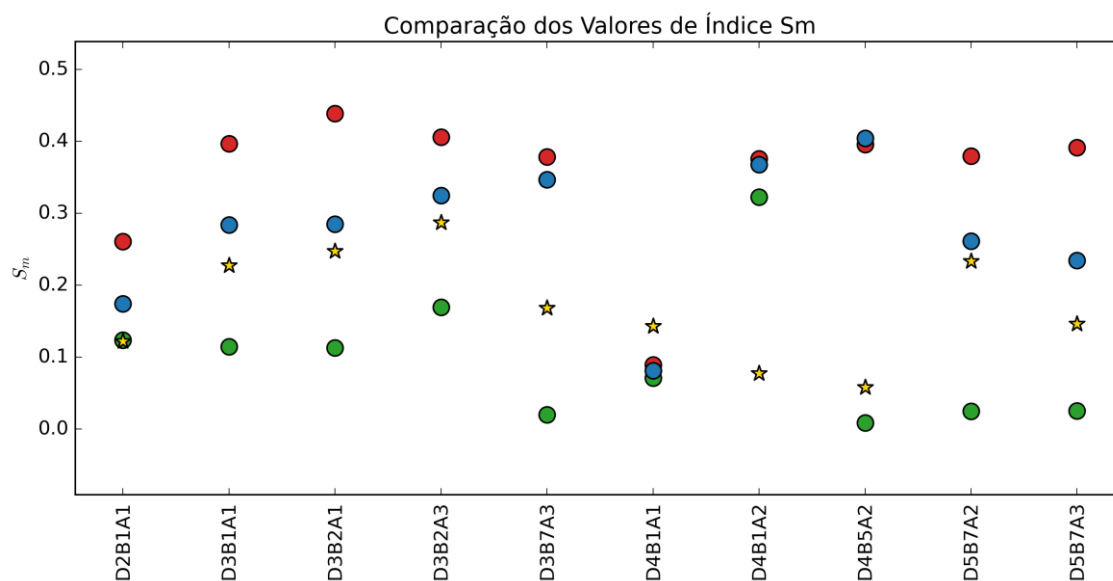


Figura 31 - Índice S_m para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de **círculo** são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo **estrela** estão os resultados com a molécula no vácuo. Em **vermelho**, estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em **verde** estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em **azul** estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em **amarelo**, estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.

O índice D também teve impactos significativos com a troca de funcional. O funcional sem correções de longo alcance apresentou valores maiores de índice D quando

comparado com o CAM-B3LYP (que apresentou resultados intermediários) e o ω B97X-D4, que apresentou os menores valores de índice D .

Quando comparamos o funcional CAM-B3LYP com a molécula no vácuo e com o modelo de solvatação implícita temos agora uma característica intrínseca de cada molécula. A Figura 32 apresenta casos onde a adição de solvente aumenta ou diminui a distância dos centroides *hole* e *electron*, mas também existem casos onde o modelo de solvatação teve um impacto menos significativo.

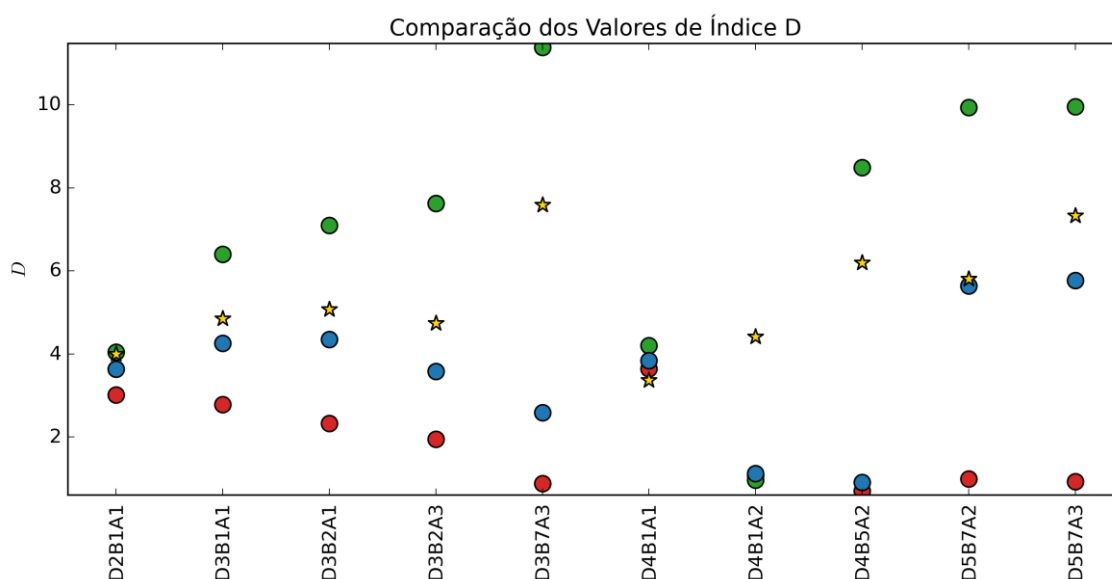


Figura 32 - Índice D para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de **círculo** são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo **estrela** estão os resultados com a molécula no vácuo. Em **vermelho**, estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em **verde** estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em **azul** estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em **amarelo**, estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.

Quanto ao índice $\Delta\sigma$, temos resultados que fogem do padrão já discutido nos outros parâmetros acima. O funcional B3LYP, que antes previa os melhores resultados (menor índice S_r e maior índice D) agora apresenta valores de $\Delta\sigma$ maiores do que os outros funcionais para algumas moléculas.

Algo que nos chamou a atenção foram as moléculas D4B1A2 e D4B5A2; a depender do funcional utilizado, podemos ter uma molécula com tendências diferentes. Valores maiores que zero indicam moléculas com tendência a receber densidade de carga, e valores negativos indicam tendência a doar densidade de carga.

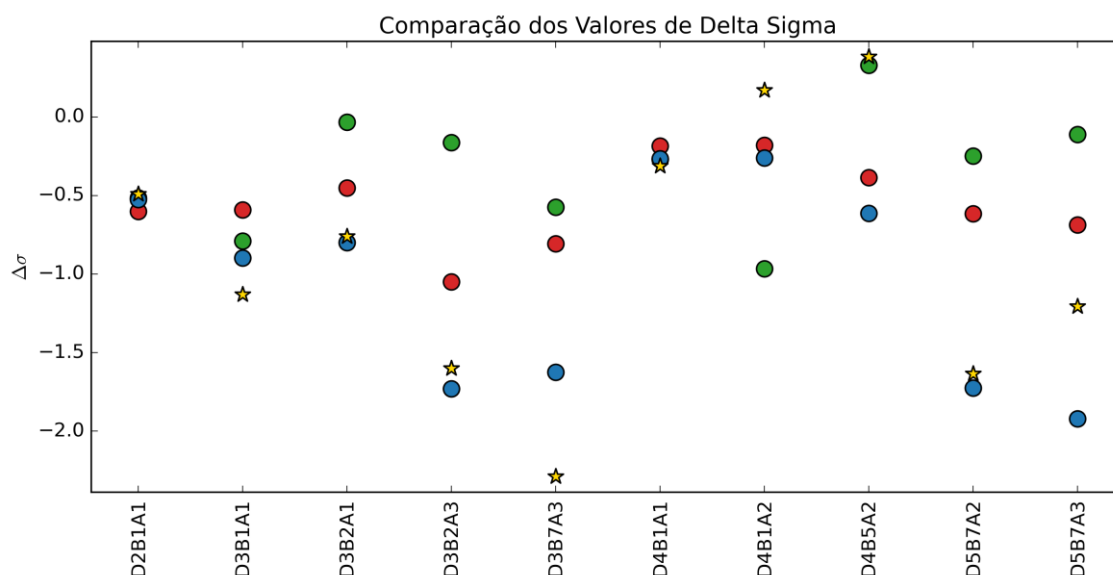


Figura 33 - Índice $\Delta\sigma$ para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de **círculo** são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo **estrela** estão os resultados com a molécula no vácuo. Em **vermelho**, estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em **verde** estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em **azul** estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em **amarelo**, estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.

O índice H, usado para dar uma dimensão do tamanho das regiões de *hole* e *electron* teve uma variação de até 1,0 Å com as trocas de funcional. A comparação entre a mesma molécula com CAM-B3LYP no gás e no modelo de solvatação implícita indica que a adição do solvente aumenta esse parâmetro. Contudo, assim como no parâmetro anterior, uma molécula foi exceção dessa regra; a D3B7A3 teve redução nesse índice com a adição do solvente.

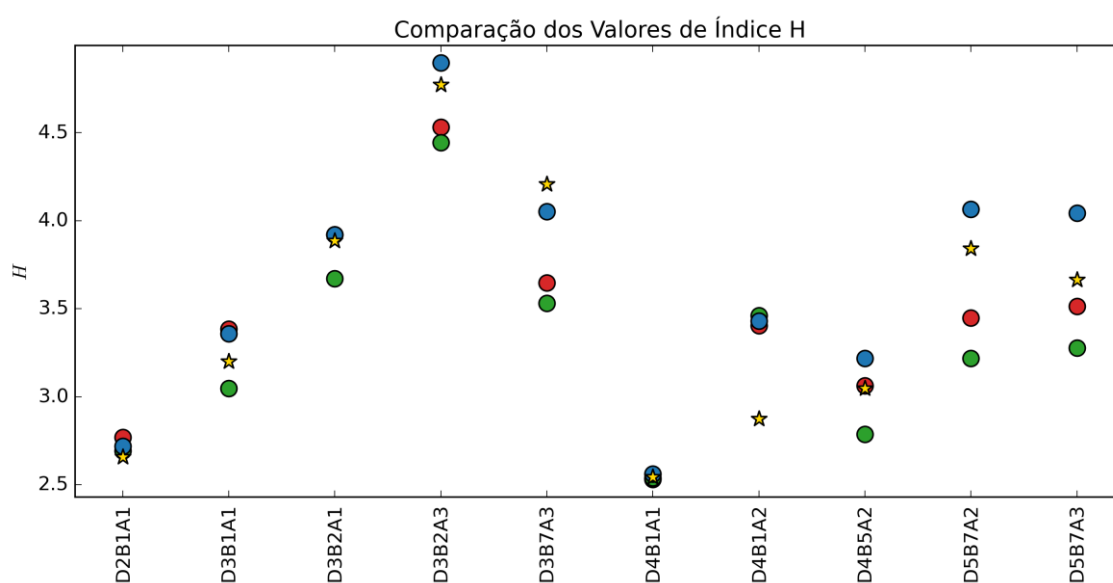


Figura 34 - Índice H para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de **círculo** são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo **estrela** estão os

resultados com a molécula no vácuo. Em **vermelho**, estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em **verde** estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em **azul** estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em **amarelo**, estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.

Para a seleção de cromóforos, é imprescindível a presença do caráter CT no que envolve a transição $S_0 \rightarrow S_1$, e o índice t nos ajuda a prever sobre a unidirecionalidade da molécula. A Figura 35 apresenta a comparação dos valores desse índice, e para a maioria das moléculas com solvente, o funcional B3LYP apresentou os maiores resultados, seguido pelos funcionais CAM-B3LYP e ω B97X-D4, respectivamente. Além disso, quando comparamos o funcional CAM-B3LYP no vácuo e com a adição da solvatação implícita, verificamos uma redução no valor de t .

A exceção é a molécula D4B1A2, onde os três funcionais com modelo de solvatação implícita apresentaram valor de índice t menores do que quando comparada com o funcional testado no vácuo. Existem casos onde a depender do funcional utilizado, uma molécula pode perder sua unidirecionalidade, como é o exemplo da molécula D3B7A3.

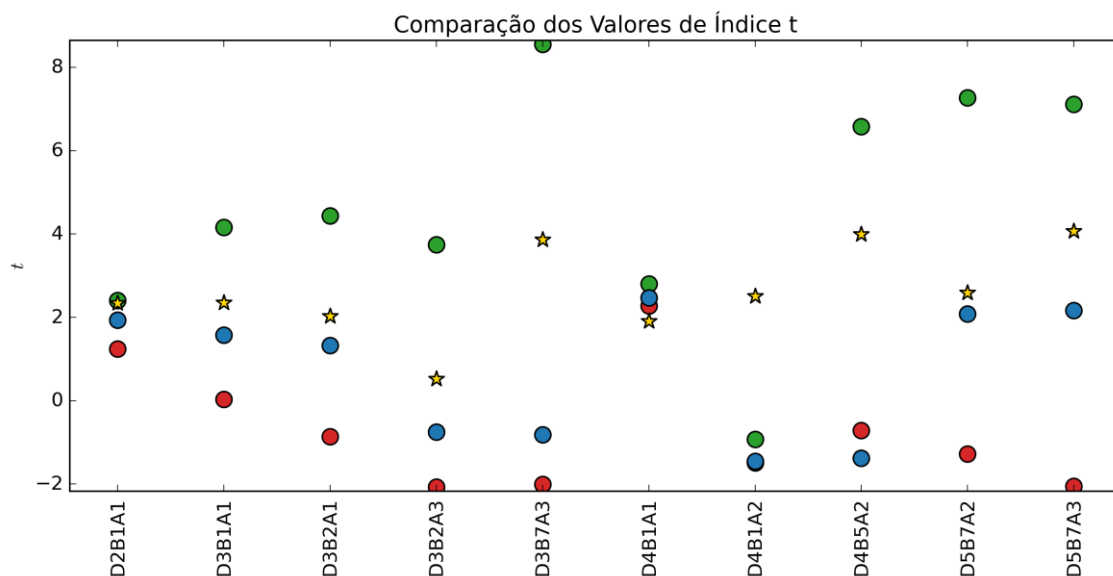


Figura 35 - Índice t para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de **círculo** são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo **estrela** estão os resultados com a molécula no vácuo. Em **vermelho**, estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em **verde** estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em **azul** estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em **amarelo**, estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.

Antes de tratarmos dos parâmetros fotovoltaicos, é importante verificar alguns parâmetros cruciais para a seleção de um potencial DSSC. As Figuras 36 e 37 mostram as energias médias teóricas de LUMO e HOMO, respectivamente. Independentemente do

funcional, as moléculas apresentaram valores de LUMO maiores do que o do óxido de titânio e valores de HOMO menores do que o potencial do mediador redox. É importante analisar que a escolha do funcional afeta de maneira considerável o resultado. As moléculas D5B7A2 e D7B7A3 (com o funcional B3LYP) apresentaram energia de HOMO muito similares ao do mediador de I^-/I_3^- .

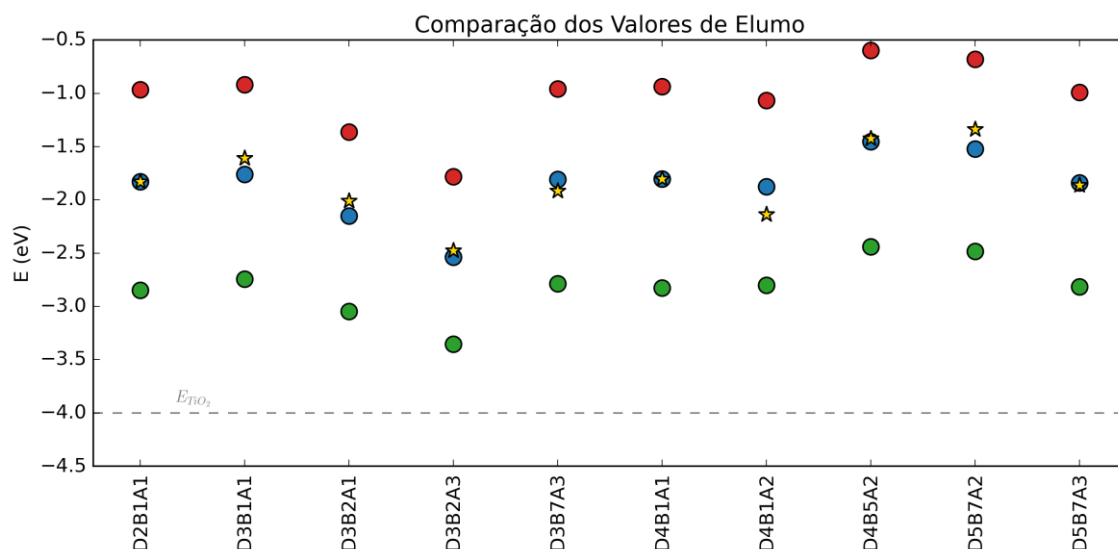


Figura 36 - Energias teóricas médias dos orbitais moleculares desocupados de menor energia (LUMO) para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de **círculo** são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo **estrela** estão os resultados com a molécula no vácuo. Em **vermelho**, estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em **verde** estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em **azul** estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em **amarelo**, estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.

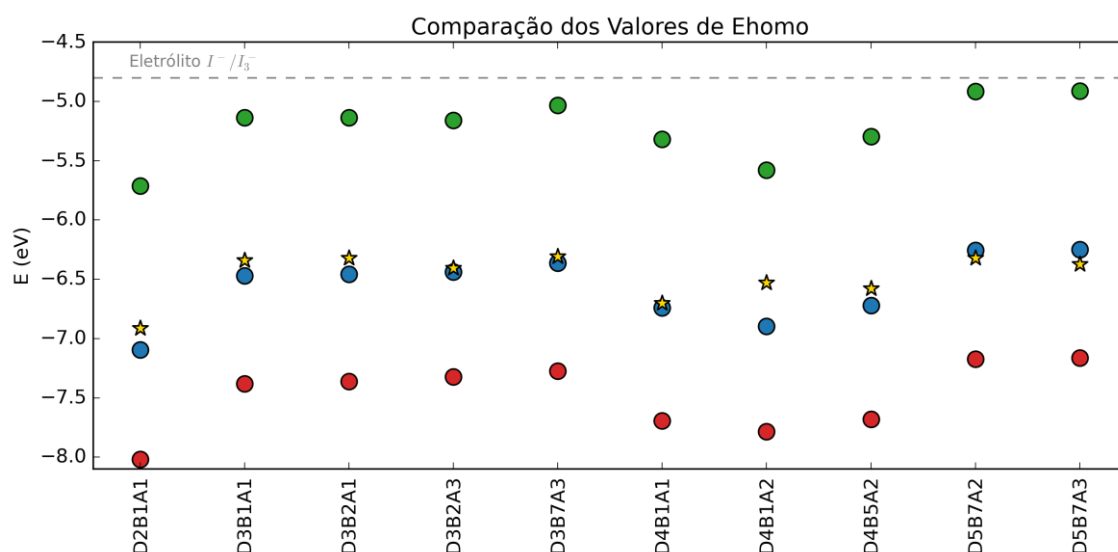


Figura 37 - Energias teóricas médias dos orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO) para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de **círculo** são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo **estrela** estão os resultados

com a molécula no vácuo. Em **vermelho**, estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em **verde** estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em **azul** estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em **amarelo**, estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.

Além dos resultados dos orbitais de fronteira, o comprimento de onda máximo associado à transição do Estado Fundamental para o primeiro Estado Excitado é outro parâmetro crucial para classificação de um cromóforo. Conforme já comentado, aqui verificamos o que foi discutido na seção 4.2. A Figura 38 mostra os comprimentos de onda máximos associados com a transição $S_0 \rightarrow S_1$. Quando utilizado um funcional HF puro (B3LYP), temos elevados valores de $\lambda_{\max}$. A adição do efeito do solvente reduziu o $\lambda_{\max}$ para a maioria das moléculas, contudo, as moléculas D2B1A1, D4B1A1 e D4B1A2 apresentaram valores maiores desse comprimento de onda.

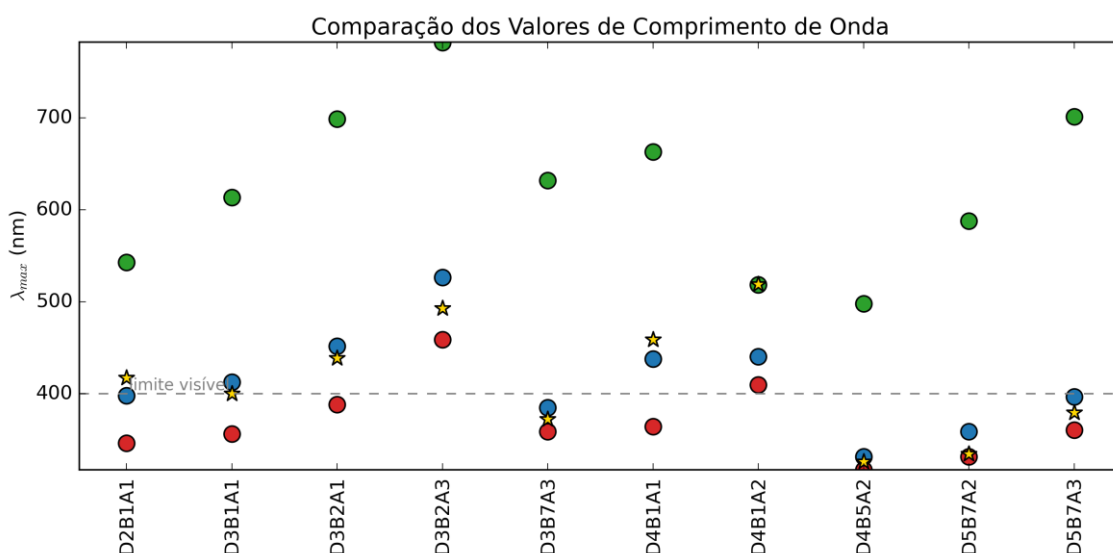


Figura 38 - Comprimento de onda máximo associado com a transição $S_0 \rightarrow S_1$ para moléculas geradas. Os resultados com símbolo de **círculo** são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo **estrela** estão os resultados com a molécula no vácuo. Em **vermelho**, estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em **verde** estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em **azul** estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em **amarelo**, estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.

4.6 Nova análise dos parâmetros fotovoltaicos

Além de verificar as mudanças causadas pela troca de funcional e pela adição de solvente na natureza da transição eletrônica, verificamos também os parâmetros fotovoltaicos nas moléculas selecionadas. Começaremos pela tensão de circuito aberto, que independente do funcional utilizado, apresentou valores teóricos positivos. Ao

comparar as moléculas com o efeito do solvente verificamos uma tendência que se estendeu para todas as moléculas. O funcional ω B97X-D4 retornou as maiores V_{OC} , seguido pelo CAM-B3LYP e B3LYP, respectivamente. A diferença de tensões entre o funcional ω B97X-D4 e B3LYP foi de quase 2,0 eV. A comparação entre os mesmos funcionais (CAM-B3LYP) no vácuo e com o modelo de solvatação implícita indicam uma mesma tendência sendo observada por todas as moléculas.

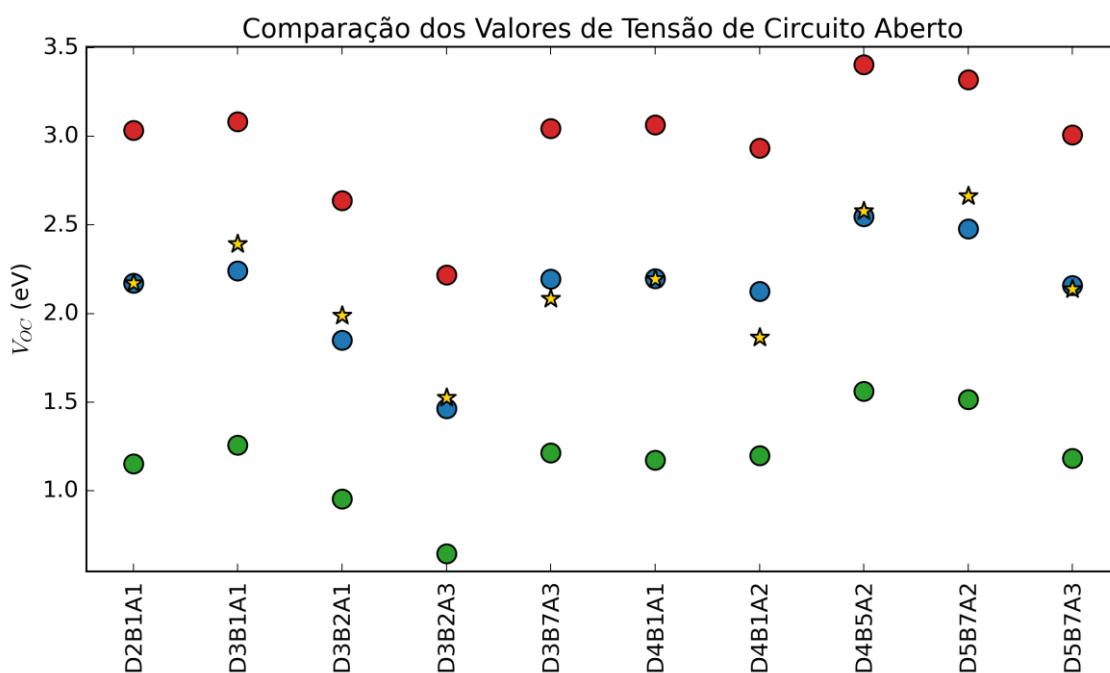


Figura 39 - Potenciais de Circuito Aberto para moléculas geradas. Os resultados com símbolo de **círculo** são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo **estrela** estão os resultados com a molécula no vácuo. Em **vermelho**, estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em **verde** estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em **azul** estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em **amarelo**, estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.

A eficiência de coleta de luz média das moléculas selecionadas está disposta na Figura 40. Aqui verificamos variações consideráveis para este parâmetro. Mas uma molécula que nos chamou atenção foi a D4B5A2; os funcionais ω B97X-D4 e CAM-B3LYP retornaram valores de LHE próximos de 0,9, enquanto o funcional B3LYP retornou valor próximo de zero. Outra molécula que apresentou comportamento diferente das demais foi a D4B1A1. Nela, ao incluirmos o efeito do solvente de maneira implícita temos uma redução nos valores de LHE, e nas demais moléculas esse efeito não é observado quando comparamos o resultado obtido anteriormente no vácuo com o funcional CAM-B3LYP. Lembrando que esse parâmetro depende da força de oscilador,

e que por sua vez, depende de λ_{max} , então é de se esperar que o funcional B3LYP retorne os menores valores de eficiência de coleta de luz.

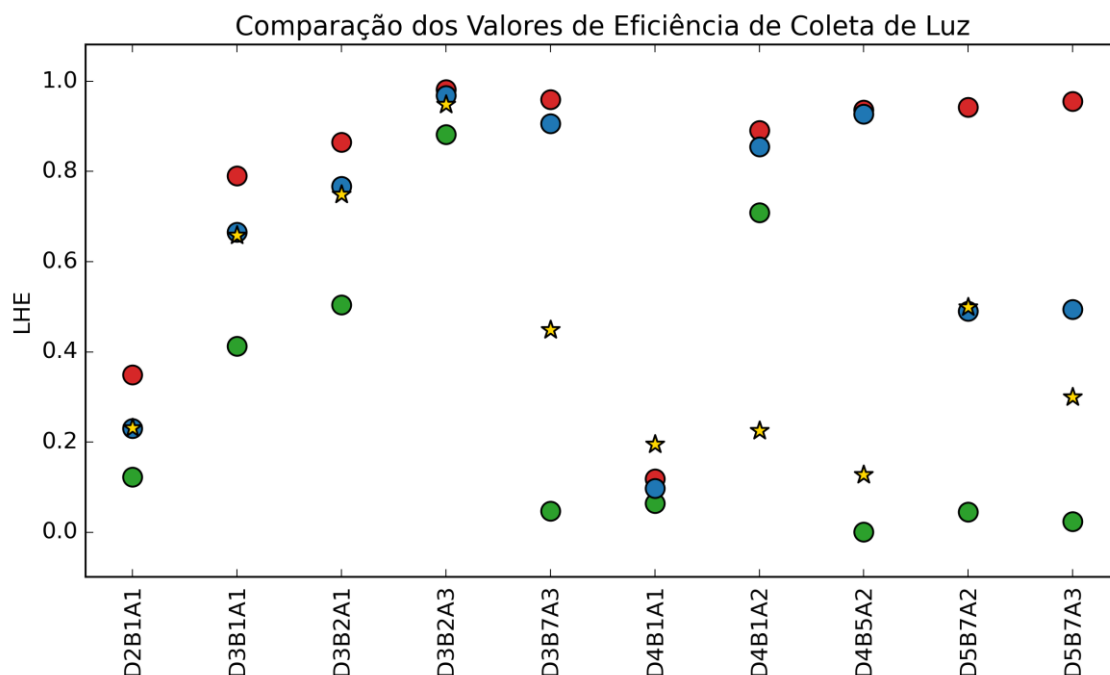


Figura 40 - Eficiência de coleta de luz (LHE) para moléculas geradas. Os resultados com símbolo de **círculo** são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo **estrela** estão os resultados com a molécula no vácuo. Em **vermelho**, estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em **verde** estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em **azul** estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em **amarelo**, estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.

Para que a injeção dos elétrons da molécula excitada para a banda de condução ocorra de maneira espontânea, estamos em busca de valores negativos. A Figura 41 mostra os valores médios obtidos para as moléculas testadas. O funcional ω B97X-D4 retornou os maiores valores de ΔG_{inj} , e em alguns dos casos (como as moléculas D2B1A1, D3B2A1, D3B2A3, D4B1A1 e D4B1A2) o resultado foi positivo, fazendo com que o processo de injeção não seja espontâneo. A comparação entre o mesmo funcional (CAM-B3LYP), mas com o efeito do solvente e a molécula no vácuo gerou resultados distintos para cada molécula. Para a maioria das moléculas verificamos um aumento do valor de energia livre de injeção, mas para as moléculas D4B1A1 e D4B1A2 temos uma redução.

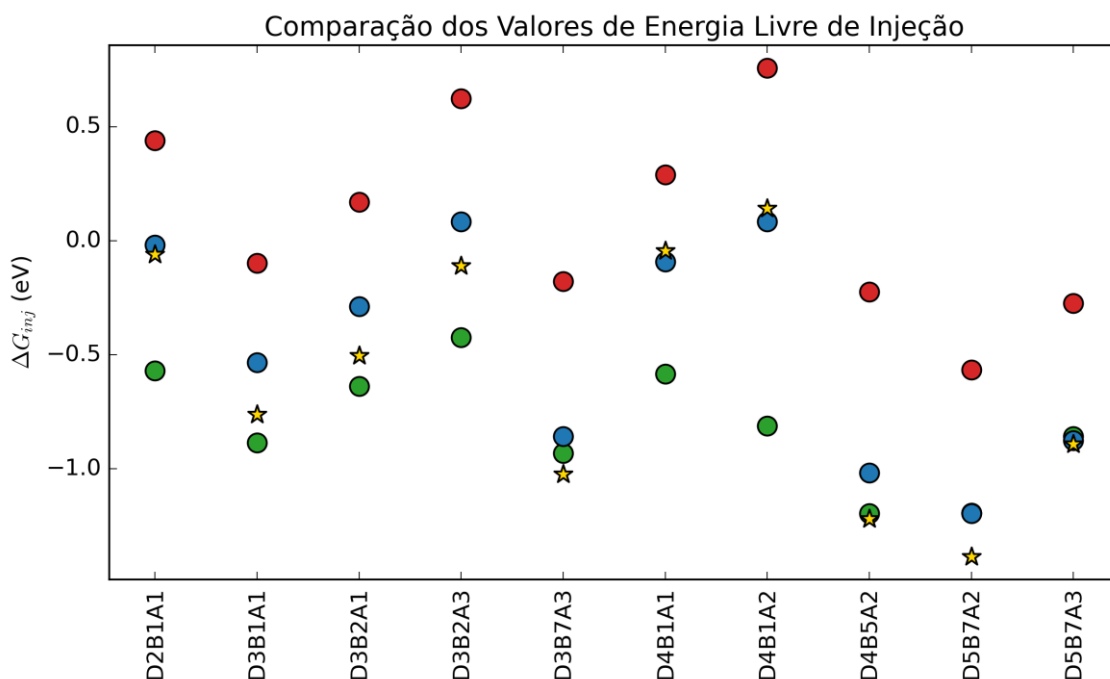


Figura 41 - Energia livre de Gibbs de injeção das moléculas geradas. Os resultados com símbolo de **círculo** são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo **estrela** estão os resultados com a molécula no vácuo. Em **vermelho**, estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em **verde** estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em **azul** estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em **amarelo**, estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.

Assim como a injeção, o processo de regeneração de elétrons do mediador redox para a molécula também precisa ser espontâneo, e neste caso, com valores positivos. A Figura 42 mostra que todas as moléculas, independente do funcional utilizado, retornaram valores maiores do que zero. Aqui verificamos a mesma tendência já observada em alguns outros parâmetros analisados, as ΔG_{reg} com o funcional ω B97X-D4 foram as maiores, seguidas pelo funcional CAM-B3LYP e B3LYP, respectivamente.

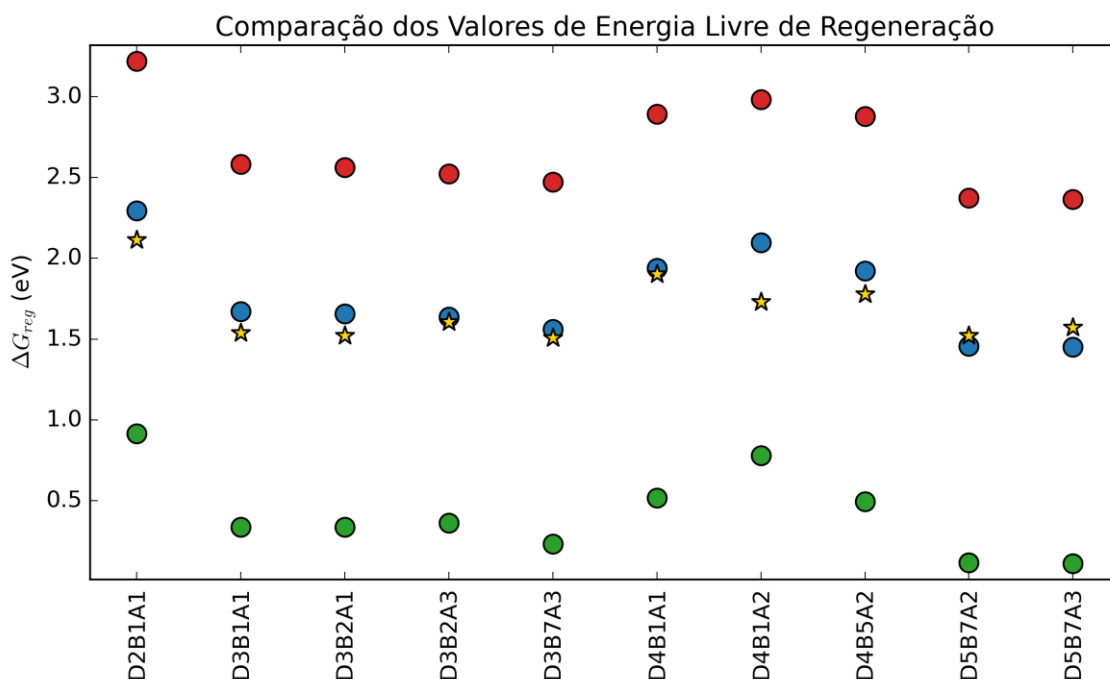


Figura 42 - Energia livre de Gibbs de regeneração das moléculas geradas. Os resultados com símbolo de **círculo** são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo **estrela** estão os resultados com a molécula no vácuo. Em **vermelho**, estão os resultados obtidos com o funcional ω B97X-D4; em **verde** estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em **azul** estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em **amarelo**, estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.

Os tempos de vida do estado excitado estão dispostos na Figura 4. Aqui verificamos que o uso do funcional B3LYP previu valores altos, acima de 10.0 ns para as moléculas D3B7A3, D4B1A1, D4B5A2, D5B7A2 e D5B7A3, indicando que essas moléculas, quando nesse funcional, não absorvem nem emitem luz. Para a maioria das moléculas, adicionar o efeito do solvente retornou τ menor, mas para as moléculas D4B1A1 e D5B7A2 tivemos um valor maior de tempo de vida do estado excitado.

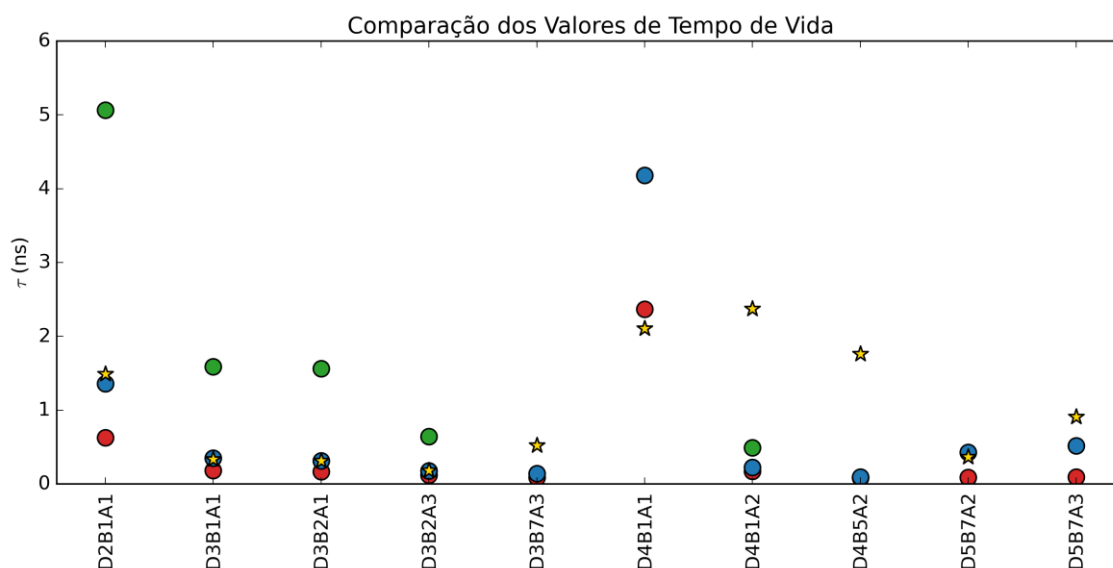


Figura 43 - Tempo de Vida do Estado Excitado para as moléculas geradas. Os resultados com símbolo de **círculo** são de cálculos com modelo de solvatação implícita, e com o símbolo **estrela** estão os resultados com a molécula no vácuo. Em **vermelho**, estão os resultados obtidos com o funcional ωB97X-D4; em **verde** estão os resultados obtidos com o funcional B3LYP; em **azul** estão os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Em **amarelo**, estão os resultados obtidos anteriormente com o funcional CAM-B3LYP.

4.7 Constante cinética de transferência de carga

A constante cinética de transferência de carga (k_{CT}) também é um parâmetro utilizado para verificar a viabilidade de um candidato a DSSC. Ele é dependente de λ_i , que é a energia de reorganização intramolecular. A energia de reorganização intermolecular (λ_o) tem valores significativamente menores do que λ_i e por isso ela é geralmente negligenciada.⁷⁰ A energia de reorganização intramolecular é caracterizada pelo relaxamento da vizinhança (restante da molécula) onde a transferência de carga ocorre.⁷¹

λ_i pode ser dividido em energias de reorganização de *hole* e *electron* ($\lambda_h + \lambda_e$) e pode ser calculado da seguinte forma:⁷¹

$$\lambda_e = [E^-(M) - E^-(M^-)] + [E(M^-) - E(M)] \quad (30)$$

$$\lambda_h = [E^+(M) - E^+(M^+)] + [E(M^+) - E(M)] \quad (31)$$

$$\lambda_i = (\lambda_h + \lambda_e) \quad (32)$$

em que, $E(M^+)/E(M^-)$ são as energias da molécula neutra com geometrias das formas catiônicas/aniônicas, $E^+(M)/E^-(M)$ são as energias da molécula catiônica/aniônica na

geometria neutra e finalmente, $E^+(M^+)/E^-(M^-)$ são as energias da molécula catiônica/aniônica com geometrias catiônicas/aniônicas. $E(M)$ é a energia da molécula neutra na sua geometria eletricamente neutra.

O parâmetro k_{CT} pode ser calculado da seguinte forma⁷²:

$$k_{CT} = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda_i k_B T}} \cdot \frac{|V_{12}|^2}{\hbar} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_i}{4k_B T}\right), \quad (33)$$

onde V_{12} é uma constante de acoplamento entre as curvas de potencial do cromóforo antes e depois da excitação. Ele pode ser determinado usando uma generalização do formalismo de Mulliken-Hush⁷³ como:

$$V_{12} = \frac{|\mu_{12}| \cdot \Delta E_{12}}{\sqrt{(\mu_1 - \mu_2)^2 + 4(\mu_{12})^2}}, \quad (34)$$

onde μ_{12} representa o momento dipolo de transição, ΔE_{12} é a diferença de energia e μ_1 e μ_2 são os momentos de dipolo adiabáticos.

Além do k_{CT} , o potencial de ionização (IP) e a afinidade eletrônica (EA) também são usados para determinar o potencial de um fotossensibilizador para DSSC's. Eles são calculados da seguinte maneira:

$$IP = E^+(M^+) + E(M) \quad (35)$$

$$EA = E(M) + E^-(M^-) \quad (36)$$

A Tabela 4 apresenta os resultados dos parâmetros citados acima. A mudança de funcional impactou diversos parâmetros, mas o V_{12} e k_{CT} da molécula D4B5A2 chama atenção pela diferença de seus valores. Utilizar o funcional B3LYP implica em baixas constantes de transferência de carga, contudo; a molécula D2B1A1 foi exceção dessa regra, já que apresentou menor valor quando empregamos o funcional ω B97X-D4.

Tabela 4 – Valores médios calculados para constante de transferência de carga (k_{CT} está em s^{-1}), as energias de reorganização (λ_e , λ_h , λ_i), potenciais de ionização (IP), afinidade eletrônica (EA) estão em (eV).

Molécula	Funcional	$\langle\lambda_e\rangle$	$\langle\lambda_h\rangle$	$\langle\lambda_i\rangle$	$\langle IP \rangle$	$\langle EA \rangle$	$\langle V_{12} \rangle$	$\langle k_{CT} (x10^{13}) \rangle$
D2_B1_A1	B3LYP	0.325541	0.096210	0.421752	5.441715	3.066093	0.159909	1.089884
	CAM-B3LYP	0.356489	0.104637	0.461126	5.707098	3.176655	0.219800	1.342254
	ω B97X-D4	0.341667	0.108232	0.449900	5.896811	3.235727	0.090245	0.255529
D3_B1_A1	B3LYP	0.266542	0.100613	0.367154	4.876738	2.943736	0.093006	0.672345
	CAM-B3LYP	0.295753	0.109834	0.405586	5.117621	3.058170	0.213001	2.307959
	ω B97X-D4	0.310320	0.113440	0.423760	5.304032	3.157762	0.252077	2.649575
D3_B2_A1	B3LYP	0.164532	0.098040	0.262572	4.880437	3.202183	0.097186	2.402962
	CAM-B3LYP	0.192073	0.107589	0.299662	5.119138	3.232272	0.192254	6.134544
	ω B97X-D4	0.207425	0.111177	0.318602	5.304973	3.295057	0.215632	6.223995
D3_B2_A3	B3LYP	0.175554	0.101110	0.276663	4.902569	3.591507	0.067979	0.998515
	CAM-B3LYP	0.229542	0.106806	0.336348	5.110151	3.662237	0.159599	2.791944
	ω B97X-D4	0.257863	0.109243	0.367106	5.266632	3.732854	0.130391	1.322196
D3_B7_A3	B3LYP	0.257564	0.149545	0.407109	4.757796	3.091489	0.011224	0.006303
	CAM-B3LYP	0.312703	0.159332	0.472035	5.042804	3.189400	0.095986	0.227506
	ω B97X-D4	0.339247	0.162362	0.501609	5.250217	3.259013	0.312531	1.754412
D4_B1_A1	B3LYP	0.362918	0.455945	0.818863	4.805290	3.087017	0.041122	0.001083
	CAM-B3LYP	0.390118	0.491117	0.881235	5.058410	3.188894	0.052278	0.000920
	ω B97X-D4	0.638909	0.136371	0.775279	5.736567	3.513380	0.185436	0.034604
D4_B1_A2	B3LYP	0.592441	0.147818	0.740258	5.301888	3.403317	0.134617	0.026244
	CAM-B3LYP	0.625945	0.142121	0.768066	5.562339	3.479185	0.172171	0.032150
	ω B97X-D4	0.638909	0.136371	0.775279	5.736567	3.513380	0.185436	0.034604
D4_B5_A2	B3LYP	0.304410	0.497717	0.802127	4.742377	2.768097	0.000463	0.000000
	CAM-B3LYP	0.345253	0.545044	0.890297	4.986446	2.873538	0.610693	0.114302
	ω B97X-D4	0.365017	0.564488	0.929505	5.206534	2.948496	0.468034	0.044858
D5_B7_A2	B3LYP	0.281051	0.165308	0.446359	4.610165	2.805862	0.057154	0.106507
	CAM-B3LYP	0.326805	0.184098	0.510903	4.817924	2.913536	0.259235	1.092573
	ω B97X-D4	0.350204	0.193399	0.543603	4.987606	2.988445	0.400838	1.841949
D5_B7_A3	B3LYP	0.267528	0.159371	0.426899	4.614090	3.125623	0.028135	0.031895
	CAM-B3LYP	0.323422	0.177292	0.500714	4.817958	3.235218	0.226238	0.928212
	ω B97X-D4	0.349859	0.186255	0.536115	4.984421	3.308982	0.278685	0.964357

5. Conclusões e Perspectivas

Nesta dissertação de mestrado, finalizamos a triagem inicial de alguns potenciais fotossensibilizadores orgânicos para aplicações em tecnologias fotovoltaicas, especialmente as DSSC's. Até o momento, o estudo focou nas possíveis combinações de grupos doadores, pontes espaçadoras e ancoradores amplamente utilizados para este fim após uma revisão bibliográfica de artigos sobre o tema. A seleção destes fragmentos nos levou a elaborar um total de 150 moléculas orgânicas com estrutura do tipo mais simples, $D - \pi - A$.

Não é comum na literatura a investigação de efeitos conformacionais (por conseguinte, efeitos térmicos) nas propriedades fotofísicas visando aplicações em DSSC's. Desta forma, uma busca do espaço químico de todas as 150 moléculas foi realizada usando dois níveis de precisão teórica. Primeiramente, em nível clássico/semi-empírico, determinamos os conjuntos conformacionais das 150 moléculas com o programa CREST. Depois, estas conformações foram refinadas em nível DFT empregando o funcional r^2 -SCAN-3c com o código CENSO. Observamos que para as estruturas mais flexíveis houve uma maior diferença de número de confórmeros encontrados com a etapa CREST em relação com a etapa CENSO. Estas conformações e sua respectiva distribuição de Boltzmann foi então empregada nos cálculos das médias estatísticas do *ensemble* sobre cada propriedade eletrônica e eletroquímica a ser investigado na etapa seguinte do projeto.

A viabilidade teórica de cada uma destas 150 candidatas foi aferida através de cálculos de estrutura eletrônica de estado excitado a partir dos quais, parâmetros eletroquímicos associados com a eficiência fotovoltaica das DSSC's puderam ser determinados. Aqui investigamos o potencial de circuito aberto, a eficiência de coleta de luz, a força motriz de injeção de carga no semicondutor, a força motriz de regeneração do pigmento orgânico, o fator de preenchimento e o tempo de vida do estado excitado. Todos estes, dentro de certas aproximações, podem ser simulados a partir de cálculos de estado excitado. Escolhemos o método TD-DFT empregando a aproximação de Tamm-Dancoff para minimizar os custos computacionais para tornar esta fase do trabalho exequível durante o primeiro ano de mestrado. Análises de índices de caracterização da natureza da transição eletrônica foram realizados com maior ênfase nos parâmetros D , S_r e t .

Após as análises notamos que dentre os ancoradores, o tipo A1, ácido cianoacrílico retornou os valores teóricos mais interessantes das propriedades eletroquímicas. Com relação aos doadores apenas o tipo D1, apresentou na maioria dos casos, transições com baixo caráter CT. As pontes espaçadoras, em geral, tiveram um impacto menor, não sendo possível eleger nitidamente qual seria a melhor escolha.

Com as dez melhores moléculas selecionadas a partir de uma PCA, realizamos uma nova análise dos parâmetros fotovoltaicos e os que tem relação com a natureza da transição eletrônica da molécula, agora com o efeito da solvatação implícita. Dentre os três funcionais utilizados, o B3LYP apresentou os resultados mais otimistas para a maioria dos parâmetros (S_r , S_m , D , t , λ_{max} , $\Delta\sigma$ e ΔG_{inj}). No entanto, esse funcional retornou as menores constantes de transferência de carga para a maioria das moléculas, com exceção dos pigmentos D2B1A1 e D4B1A1. Por outro lado, o funcional ω B97X-D4 previu os melhores valores para V_{oc} , LHE, ΔG_{reg} e τ , além de ter apresentado os maiores resultados de k_{CT} para a maioria das moléculas, exceto as moléculas D2B1A1, D3B2A3 e D4B5A2.

O funcional CAM-B3LYP, por sua vez, previu resultados intermediários para a maioria dos parâmetros, inclusive a constante de transferência de carga. Devido à consistência e constância de seus resultados, este funcional será o escolhido para a próxima fase de ancoragem com o aglomerado de titânia. Ao comparar o impacto do solvente em relação aos cálculos realizados no vácuo, observamos que a inclusão da solvatação implícita teve maior influência nos parâmetros relacionados à natureza da transição eletrônica das moléculas, como os índices S_m/S_r , D e t . Por outro lado, nos parâmetros fotovoltaicos, o efeito do solvente não foi tão significativo. Como perspectivas futuras, além dos cálculos envolvendo o aglomerado de TiO_2 , planeja-se testar a adição explícita de solvente para avaliar o impacto do efeito solvatocrômico nas propriedades das moléculas estudadas. Destacamos também que o protocolo adotado pode ser totalmente customizável (aproximação TD, funcional de troca-correlação, método de solvatação explícita/implícita e etc) para outras moléculas de interesse incluindo sensibilizadores que não seguem a arquitetura tradicional $D - \pi - A$.

6. Referências Bibliográficas

- (1) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, 353 (6346), 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>.
- (2) Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%. *Jpn J Appl Phys* **2006**, 45 (7L), L638. <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.L638>.
- (3) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, 353 (6346). <https://doi.org/10.1038/353737a0>.
- (4) 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>.
- (5) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem Rev* **1995**, 95 (1). <https://doi.org/10.1021/cr00033a003>.
- (6) 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>.
- (7) Maciej Sibiński, P. S.-C. G. W. P. G. E. S.-B. A. W. R. Y. & M. C. Impact of Blocking Layers Based on TiO₂ and ZnO Prepared via Direct Current Reactive Magnetron Sputtering on DSSC Solar Cells. *Nature* **2024**.
- (8) Sinha, D.; De, D.; Goswami, D.; Mondal, A.; Ayaz, A. ZnO and TiO₂ Nanostructured Dye Sensitized Solar Photovoltaic Cell. In *Materials Today: Proceedings*; 2019; Vol. 11. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.03.043>.
- (9) 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>.
- (10) 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>.
- (11) 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>.
- (12) Qin, C.; Islam, A.; Han, L. Incorporating a Stable Fluorenone Unit into D-A- π -A Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J Mater Chem* **2012**, 22 (36). <https://doi.org/10.1039/c2jm33105e>.
- (13) 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>.
- (14) 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>.
- (15) Preat, J.; Jacquemin, D.; Perpète, E. A. Towards New Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ Sci* **2010**, 3 (7), 891. <https://doi.org/10.1039/c000474j>.
 - (16) 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>.
 - (17) 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>.
 - (18) 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>.
 - (19) 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>.
 - (20) 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>.
 - (21) Kitamura, T.; Ikeda, M.; Shigaki, K.; Inoue, T.; Anderson, N. A.; Ai, X.; Lian, T.; Yanagida, S. Phenyl-Conjugated Oligoene Sensitizers for TiO₂ Solar Cells. *Chemistry of Materials* **2004**, 16 (9). <https://doi.org/10.1021/cm0349708>.
 - (22) 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>.
 - (23) 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>.
 - (24) Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bäuerle, P. Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48 (14), 2474–2499. <https://doi.org/10.1002/anie.200804709>.
 - (25) Biswas, A. K.; Das, A.; Ganguly, B. The Influence of Noncovalent Interactions in Metal-free Organic Dye Molecules to Augment the Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells: A Computational Study. *Int J Quantum Chem* **2017**, 117 (18). <https://doi.org/10.1002/qua.25415>.
 - (26) El Mzioui, S.; Bouzzine, S. M.; Sidir, I.; Bouachrine, M.; Bennani, M. N.; Bourass, M.; Hamidi, M. Theoretical Investigation on π -Spacer Effect of the D- π -A Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cell Applications: A DFT and TD-BHandH Study. *J Mol Model* **2019**, 25 (4), 92. <https://doi.org/10.1007/s00894-019-3963-1>.

- (27) Saranya, K.; Rameez, Md.; Subramania, A. Developments in Conducting Polymer Based Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells – An Overview. *Eur Polym J* **2015**, *66*, 207–227. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.01.049>.
- (28) Kang, S. H.; Jeong, M. J.; Eom, Y. K.; Choi, I. T.; Kwon, S. M.; Yoo, Y.; Kim, J.; Kwon, J.; Park, J. H.; Kim, H. K. Porphyrin Sensitizers with Donor Structural Engineering for Superior Performance Dye-Sensitized Solar Cells and Tandem Solar Cells for Water Splitting Applications. *Adv Energy Mater* **2017**, *7* (7). <https://doi.org/10.1002/aenm.201602117>.
- (29) Srinivas, K.; Yesudas, K.; Bhanuprakash, K.; Rao, V. J.; Giribabu, L. A Combined Experimental and Computational Investigation of Anthracene Based Sensitizers for DSSC: Comparison of Cyanoacrylic and Malonic Acid Electron Withdrawing Groups Binding onto the TiO₂ Anatase (101) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (46), 20117–20126. <https://doi.org/10.1021/jp907498e>.
- (30) Preat, J.; Michaux, C.; Jacquemin, D.; Perpète, E. A. Enhanced Efficiency of Organic Dye-Sensitized Solar Cells: Triphenylamine Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (38), 16821–16833. <https://doi.org/10.1021/jp904946a>.
- (31) Zhang, Z.; Chen, P.; Murakami, T. N.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. The 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy Radical: An Efficient, Iodine- Free Redox Mediator for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv Funct Mater* **2008**, *18* (2), 341–346. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701041>.
- (32) Raga, S. R.; Fabregat-Santiago, F. Temperature Effects in Dye-Sensitized Solar Cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15* (7), 2328. <https://doi.org/10.1039/c2cp43220j>.
- (33) Raga, S. R.; Barea, E. M.; Fabregat-Santiago, F. Analysis of the Origin of Open Circuit Voltage in Dye Solar Cells. *J Phys Chem Lett* **2012**, *3* (12), 1629–1634. <https://doi.org/10.1021/jz3005464>.
- (34) Saha, A.; Ganguly, B. A DFT Study to Probe Homo-Conjugated Norbornylogous Bridged Spacers in Dye-Sensitized Solar Cells: An Approach to Suppressing Agglomeration of Dye Molecules. *RSC Adv* **2020**, *10* (26). <https://doi.org/10.1039/c9ra10898j>.
- (35) Nalwa, H. S. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* **2001**, *1*.
- (36) Mahmood, A.; Khan, S. U. D.; Rana, U. A. Theoretical Designing of Novel Heterocyclic Azo Dyes for Dye Sensitized Solar Cells. *J Comput Electron* **2014**, *13* (4). <https://doi.org/10.1007/s10825-014-0628-2>.
- (37) Zhu, C.; Yang, S.; Wang, G.; Mo, R.; He, P.; Sun, J.; Di, Z.; Kang, Z.; Yuan, N.; Ding, J.; Ding, G.; Xie, X. A New Mild, Clean and Highly Efficient Method for the Preparation of Graphene Quantum Dots without by-Products. *J Mater Chem B* **2015**, *3* (34), 6871–6876. <https://doi.org/10.1039/C5TB01093D>.
- (38) Xie, M.; Hao, L.; Jia, R.; Wang, J.; Bai, F.-Q. Theoretical Study on the Influence of Electric Field Direction on the Photovoltaic Performance of Aryl Amine Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *New Journal of Chemistry* **2019**, *43* (2), 651–661. <https://doi.org/10.1039/C8NJ04360D>.
- (39) Karuppusamy, M.; Choutipalli, V. S. K.; Vijay, D.; Subramanian, V. Rational Design of Novel N-Doped Polyaromatic Hydrocarbons as Donors for the Perylene Based Dye-

- Sensitized Solar Cells. *Journal of Chemical Sciences* **2020**, 132 (1). <https://doi.org/10.1007/s12039-019-1723-5>.
- (40) Kippelen, B.; Brédas, J. L. Organic Photovoltaics. *Energy and Environmental Science*. 2009. <https://doi.org/10.1039/b812502n>.
 - (41) Biswas, A. K.; Das, A.; Ganguly, B. Can Fused-Pyrrole Rings Act as Better π -Spacer Units than Fused-Thiophene in Dye-Sensitized Solar Cells? A Computational Study. *New Journal of Chemistry* **2016**, 40 (11). <https://doi.org/10.1039/c6nj02040b>.
 - (42) Marcus, R. A. Electron Transfer Reactions in Chemistry. Theory and Experiment. *Rev Mod Phys* **1993**, 65 (3). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.65.599>.
 - (43) Pracht, P.; Grimme, S.; Bannwarth, C.; Bohle, F.; Ehlert, S.; Feldmann, G.; Gorges, J.; Müller, M.; Neudecker, T.; Plett, C.; Spicher, S.; Steinbach, P.; Wesolowski, P. A.; Zeller, F. CREST—A Program for the Exploration of Low-Energy Molecular Chemical Space. *J Chem Phys* **2024**, 160 (11). <https://doi.org/10.1063/5.0197592>.
 - (44) Pracht, P.; Bohle, F.; Grimme, S. Automated Exploration of the Low-Energy Chemical Space with Fast Quantum Chemical Methods. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, 22 (14), 7169–7192. <https://doi.org/10.1039/C9CP06869D>.
 - (45) Bannwarth, C.; Ehlert, S.; Grimme, S. GFN2-XTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. *J Chem Theory Comput* **2019**, 15 (3), 1652–1671. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01176>.
 - (46) Spicher, S.; Grimme, S. Robust Atomistic Modeling of Materials, Organometallic, and Biochemical Systems. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59 (36), 15665–15673. <https://doi.org/10.1002/anie.202004239>.
 - (47) Spicher, S.; Grimme, S. Robust Atomistic Modeling of Materials, Organometallic, and Biochemical Systems. *Angewandte Chemie - International Edition* **2020**, 59 (36). <https://doi.org/10.1002/anie.202004239>.
 - (48) Grimme, S.; Bohle, F.; Hansen, A.; Pracht, P.; Spicher, S.; Stahn, M. Efficient Quantum Chemical Calculation of Structure Ensembles and Free Energies for Nonrigid Molecules. *J Phys Chem A* **2021**, 125 (19), 4039–4054. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c00971>.
 - (49) Baerends, E. J.; Autschbach, J.; Bérces, A.; Bickelhaupt, F. M.; Bo, C.; Boerrigter, P. M.; Cavallo, L.; Chong, D. P.; Deng, L.; Dickson, R. M. ADF2008. 01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands. URL <http://www.scm.com> **2008**.
 - (50) Pye, C. C.; Ziegler, T.; Lenthe, E. Van; Louwen, J. N. An Implementation of the Conductor-like Screening Model of Solvation within the Amsterdam Density Functional Package - Part II. COSMO for Real Solvents. *Can J Chem* **2009**, 87 (7). <https://doi.org/10.1139/V09-008>.
 - (51) Grimme, S.; Hansen, A.; Ehlert, S.; Mewes, J. M. R2SCAN-3c: A “Swiss Army Knife” Composite Electronic-Structure Method. *Journal of Chemical Physics* **2021**, 154 (6). <https://doi.org/10.1063/5.0040021>.
 - (52) Furness, J. W.; Kaplan, A. D.; Ning, J.; Perdew, J. P.; Sun, J. Accurate and Numerically Efficient r^2 SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation. *J Phys Chem Lett* **2020**, 11 (19), 8208–8215. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c02405>.

- (53) Grimme, S.; Hansen, A.; Ehlert, S.; Mewes, J.-M. R2SCAN-3c: A “Swiss Army Knife” Composite Electronic-Structure Method. *J Chem Phys* **2021**, *154* (6). <https://doi.org/10.1063/5.0040021>.
- (54) Caldeweyher, E.; Ehlert, S.; Hansen, A.; Neugebauer, H.; Spicher, S.; Bannwarth, C.; Grimme, S. A Generally Applicable Atomic-Charge Dependent London Dispersion Correction. *J Chem Phys* **2019**, *150* (15). <https://doi.org/10.1063/1.5090222>.
- (55) Becke, A. D.; Johnson, E. R. A Unified Density-Functional Treatment of Dynamical, Nondynamical, and Dispersion Correlations. *J Chem Phys* **2007**, *127* (12). <https://doi.org/10.1063/1.2768530>.
- (56) Becke, A. D.; Johnson, E. R. Exchange-Hole Dipole Moment and the Dispersion Interaction Revisited. *J Chem Phys* **2007**, *127* (15). <https://doi.org/10.1063/1.2795701>.
- (57) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J Comput Chem* **2011**, *32* (7), 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- (58) Axilrod, B. M.; Teller, E. Interaction of the van Der Waals Type Between Three Atoms. *J Chem Phys* **1943**, *11* (6), 299–300. <https://doi.org/10.1063/1.1723844>.
- (59) Dreuw, A. Quantum Chemical Methods for the Investigation of Photoinitiated Processes in Biological Systems: Theory and Applications. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (11), 2259–2274. <https://doi.org/10.1002/cphc.200600064>.
- (60) Neese, F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C. The ORCA Quantum Chemistry Program Package. *J Chem Phys* **2020**, *152* (22). <https://doi.org/10.1063/5.0004608>.
- (61) Laurent, A. D.; Jacquemin, D. TD-DFT Benchmarks: A Review. *Int J Quantum Chem* **2013**, *113* (17), 2019–2039. <https://doi.org/10.1002/qua.24438>.
- (62) Brémont, E.; Savarese, M.; Adamo, C.; Jacquemin, D. Accuracy of TD-DFT Geometries: A Fresh Look. *J Chem Theory Comput* **2018**, *14* (7), 3715–3727. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00311>.
- (63) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J Chem Phys* **1993**, *98* (7), 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- (64) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys Rev B* **1988**, *37* (2), 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- (65) Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys Rev A (Coll Park)* **1988**, *38* (6), 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- (66) 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.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A.; Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi,

- R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian 16, Rev. C.01. *Gaussian 16, Rev. C. 01* **2016**.
- (67) Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *J Comput Chem* **2012**, *33* (5), 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>.
- (68) Lundberg, S. M.; Lee, S. I. A Unified Approach to Interpreting Model Predictions. In *Advances in Neural Information Processing Systems*; 2017; Vol. 2017-December.
- (69) Autschbach, J. Charge-Transfer Excitations and Time-Dependent Density Functional Theory: Problems and Some Proposed Solutions. *ChemPhysChem* **2009**, *10* (11). <https://doi.org/10.1002/cphc.200900268>.
- (70) Nguyen, T. P.; Shim, J. H.; Lee, J. Y. Density Functional Theory Studies of Hole Mobility in Picene and Pentacene Crystals. *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (21). <https://doi.org/10.1021/jp511484d>.
- (71) Balanay, M. P.; Kim, D. H. Structures and Excitation Energies of Zn-Tetraarylporphyrin Analogues: A Theoretical Study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2009**, *910* (1–3). <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.06.010>.
- (72) Consiglio, G.; Gorczyński, A.; Petralia, S.; Forte, G. Charge Transfer Properties of Novel Linear Carbon Chain-Based Dyes. *J Mater Chem C Mater* **2023**, *12* (3). <https://doi.org/10.1039/d3tc03740a>.
- (73) Cave, R. J.; Newton, M. D. Generalization of the Mulliken-Hush Treatment for the Calculation of Electron Transfer Matrix Elements. *Chem Phys Lett* **1996**, *249* (1–2). [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)01310-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)01310-5).

**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE
DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 26 de março de 2025.

Assinatura do/a discente: Pierre C S Junior

Programa: PPGQ

Nome completo: Pierre Carlos de Souza Junior

Título do Trabalho: Desenvolvimento de metodologia para
otimização de parâmetros fotovoltaicos de sensibilizadores
orgânicos de células solares, incluindo efeitos conformacionais.

Nível: (X) Mestrado () Doutorado

Orientador/a: Daniel Francisco Scalabrini Machado