

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Grupo de Fotoquímica e Química da Madeira



**Estudo sobre a estrutura eletrônica de ftalocianinas
metaladas para aplicação em células solares
sensibilizadas por corante**

Bolsista: Weverson Rodrigues Gomes

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE FOTOQUÍMICA

**Estudo sobre a estrutura eletrônica de ftalocianinas
metaladas para aplicação em células solares
sensibilizadas por corante**

Weverson Rodrigues Gomes

Dissertação apresentada
como parte dos requisitos
para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA
(área de concentração
FÍSICO-QUÍMICA).

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

Uberlândia-MG

2012



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 135/COPGQ.

DATA: 16/02/2012

DISCENTE: Weverson Rodrigues Gomes

MATRÍCULA: 11012QMI014

TÍTULO DO TRABALHO: Modelagem molecular e previsão de propriedades de estados eletronicamente excitados de derivados de uma ftalocianina metalada, para aplicação em células solares sensibilizadas por corante.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Fotoquímica

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Design, síntese e caracterização de novos materiais: compostos com potencial para aplicação em fotomedicina, óptica não-linear, fotossensibilizadores para células solares, e novos óxidos semicondutores para aplicações fotocatalíticas e conversão de energia.

Às nove horas do dia dezesseis de fevereiro do ano dois mil e doze, no Auditório A do Bloco 50, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Odonório Abrahão Júnior, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, em Uberaba/MG; Antonio Otavio de Toledo Patrocinio, do IQUFU e Antonio Eduardo da Hora Machado, professor orientador e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa apresentou o candidato e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 01/2010/COPGQ. Em seguida, o presidente da mesa concedeu a palavra ao candidato para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o apresentador. A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e aprova o candidato. Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será "ESTUDO SOBRE A ESTRUTURA ELETRÔNICA DE FTALOCIANINAS METALADAS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE"

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU, em especial do artigo 55 da resolução 12/2008 do Conselho de Pós-graduação e Pesquisa da Universidade Federal de Uberlândia. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 12 horas e 15 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Odonório Abrahão Júnior – UFTM

Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio – IQUFU

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado – IQUFU

“Nunca devemos admitir como causa
daquilo que não compreendemos,
algo que ainda entendemos menos”.

Marquês de Sade.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pela valorização da educação, carinho e apoio, pois sem isto, este trabalho não existiria.

Ao orientador, Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado, pelas discussões e ensinamentos.

Aos professores da UFU que diretamente ou indiretamente contribuíram para minha formação.

Aos colegas de laboratório pelas discussões realizadas. Ao Diesley Martins pela amizade e parceria.

Ao Paulo Müller Jr. pelo auxílio em determinadas atividades realizadas no laboratório.

À CAPES, CNPq e FAPEMIG, pelo apoio financeiro dado ao desenvolvimento deste trabalho.

E à República “Até o Final” pela amizade e os bons momentos vividos até agora.

CONTEÚDO

AGRADECIMENTOS	III
CONTEÚDO	IV
TERMOS E SIGLAS	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	IX
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. FTALOCIANINAS E METALOPTALOCIANINAS	1
1.2. CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE – CSSC	3
1.3. ENERGIA DE IONIZAÇÃO E ELETROAFINIDADE	6
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
1.4. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT) (LEVINE, 2000).....	9
1.5.1. <i>Os teoremas de Hohenberg–Kohn</i>	9
1.5.2. <i>O teorema variacional de Hohenberg–Kohn</i>	10
1.5.3. <i>O método de Kohn-Sham (KS)</i>	11
1.5.4. <i>Funcionais híbridos e do gradiente corrigido</i>	15
1.5. EFEITO DO SOLVENTE	18
1.6.1. O método PCM (polarizable-continuum model).....	18
1.6. ORBITAIS NATURAIS DE LIGAÇÃO (NBO)	20
3. OBJETIVO	22
4. METODOLOGIAS	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1. Estrutura eletrônica	25
5.2. Diagramas de energia dos estados singleto e tripleto....	37
5.3. Níveis energéticos nas CSSC	39
5.4. Análises NBO.....	41

5.5. Energias de deslocalização eletrônica	47
5.6. Energias de ionização e eletroafinidade	48
6. CONCLUSÃO	51
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	52
8. BIBLIOGRAFIA	53

TERMOS E SIGLAS

FtZn, [{{{(2,9-bis(diethylamino)-16,23-dicarboxi)Pc}Zn}]

FtAl, [{{{(2,9-bis(diethylamino)-16,23-dicarboxi)Pc}Al(Cl)}]

FtRu, [{{{(2,9-bis(diethylamino)-16,23-dicarboxi)Pc}Ru(py)₂}]

B3LYP, Funcional híbrido Becke, com três parâmetros de Lee-Yang-Parr

DMSO, Dimetilsulfóxido

CSSC, Células solares sensibilizadas por corante

KS, Kohn-Sham

LDA; *Local-Density Approximation*

LDSA, *Local-Density-Spin Approximation*

GGA, *generalized-gradient approximation*

ONL, Óptica Não-Linear

μ , momento de dipolo

HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital

HF, Hartree-Fock

DFT, Density Functional Theory

TD-DFT, Time-dependent Density Functional Theory

CI, Configuration Interaction

S₀, estado fundamental

S₁, primeiro estado excitado

f, força de oscilador

SCRF, *Self Consistent Reaction Field*

SCF, *Self Consistent Field*

PCM *polarizable-continuum model*

ASC, *apparent surface charge*

EI, energia de ionização

EA, eletroafinidade

NBO, Natural Bond Orbitals

IEFPCM, *Integral Equation Formalism of Polarizable Continuum Method*

CIS, Configuration Interaction Singles

S, sensibilizador no estado fundamental

S*, sensibilizador no estado excitado

BC, banda de condução do semicondutor

BV, banda de valência do semicondutor

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular da ftalocianina metalada (esquerda) e base livre (direita).	1
Figura 2. Espectro de absorção da ftalocianina de zinco em piridina (Whalley, 1961).	2
Figura 3. Mecanismo de operação de uma CSSC. Adaptado de: (Wei, 2010)..	4
Figura 4. Representação do diagrama de estados da cinética de uma CSSC. Os processos que permitem a geração de energia elétrica estão com flechas azuis. Os processos de competição e perda estão representados pelas flechas pretas. Adaptado de: (Listorti, O'regan <i>et al.</i> , 2011).	5
Figura 5. Diagrama esquemático da energia potencial para moléculas diatômicas ilustrando a diferença entre energia de ionização adiabática e vertical. (adaptado de http://cccbdb.nist.govadiabatic.asp).	7
Figura 6. Estrutura da FtZn (a) , FtAl (b) e FtRu (c)	25
Figura 7. Espectro eletrônico dos compostos estudados, em fase gasosa.	29
Figura 8. Espectro eletrônico dos compostos estudados solvatados.	30
Figura 9. Orbitais de fronteira para a FtZn solvatada.	35
Figura 10. Orbitais de fronteira para a FtAl solvatada.	35
Figura 11. Orbitais de fronteira para a FtRu solvatada.	37
Figura 12. Diagrama de energia do estado singleto e tripleto para a FtZn.	38
Figura 13. Diagrama de energia do estado singleto e tripleto para a FtAl.	38
Figura 14. Diagrama de energia do estado singleto e tripleto para a FtRu.	39
Figura 15. Níveis energéticos dos orbitais moleculares das ftalocianinas solvatadas.	40
Figura 16. Níveis energéticos dos orbitais moleculares das ftalocianinas solvatadas.	41
Figura 17. Esquema numérico das ftalocianinas estudadas, em que M=Zn(II), Al(III) ou Ru(II).	42
Figura 18. Estrutura da FtAl no vácuo.	44

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Excitação vertical e força de oscilador, para a transição $S_0 \rightarrow S_1$, das ftalocianinas em fase gasosa, usando TD-DFT.....	26
Tabela 2. Excitação vertical e força de oscilador, para a transição $S_0 \rightarrow S_1$, das ftalocianinas solvatadas, usando TD-DFT.....	27
Tabela 3. Momento dipolo para as moléculas solvatadas e no vácuo.....	28
Tabela 4. Energias e contribuições dos orbitais moleculares da FtZn no vácuo.	31
Tabela 5. Energias e contribuições dos orbitais moleculares da FtZn em DMSO.	32
Tabela 6. Energias e contribuições dos orbitais moleculares da FtAl no vácuo.	32
Tabela 7. Energias e contribuições dos orbitais moleculares da FtAl em DMSO.	33
Tabela 8. Energias e contribuições dos orbitais moleculares da FtRu no vácuo.	34
Tabela 9. Energias e contribuições dos orbitais moleculares da FtRu em DMSO.	34
Tabela 10. Parâmetros geométricos da FtZn, FtAl e FtRu no vácuo.....	43
Tabela 11. Distribuição das cargas atômicas NBO nas moléculas em fase gasosa.....	45
Tabela 12. Distribuição das cargas atômicas NBO das moléculas solvatadas em DMSO.....	45
Tabela 13. Análise NBO do ligante-metal da FtRu no vácuo.....	46
Tabela 14. Análise NBO do ligante-metal da FtRu solvatada em DMSO.	46
Tabela 15. Energias de interação doador-acceptor para as moléculas estudadas, no vácuo.	47
Tabela 16. Energias de interação doador-acceptor para as moléculas estudadas, solvatadas.....	47
Tabela 17. Energia da estrutura de Lewis e energia da deslocalização eletrônica para a molécula no vácuo e em DMSO.	48

Tabela 18. Energia de ionização (EI) (vertical e adiabática) e eletroafinidade (EA) (vertical e adiabática) para a molécula no vácuo.	49
Tabela 19. Energia de ionização (EI) (vertical e adiabática) e eletroafinidade (EA) (vertical e adiabática) para a molécula solvatada.	49

RESUMO

As propriedades eletrônicas de derivados de ftalocianinas metaladas “*push-pull*” de zinco(II) (FtZn), alumínio(III) (FtAl) e rutênio(II) (FtRu) apresentando dois grupos doadores de elétrons (N,N-dietilanilina) e dois grupos retiradores de elétrons (ácido benzóico), foram estudadas usando a teoria do funcional de densidade (DFT) com o funcional híbrido B3LYP na presença do solvente (DMSO) e no vácuo, visando sua aplicação em células solares sensibilizadas por corante (CSSC). Para a descrição dos estados excitados usou-se a extensão dependente do tempo da DFT (TD-DFT). Na transição para o estado excitado destes compostos há uma transferência de carga dos grupos doadores para os grupos aceptores, que resulta em rearranjo eletrônico induzindo o efeito batocrômico observado com a adição de DMSO. Essa transferência eletrônica está direcionada para o grupo acceptor (grupo benzóico), principalmente na FtRu, que possibilita uma maior probabilidade na injeção eletrônica na banda de condução do semicondutor. A energia do HOMO para a FtZn e FtAl estão suficientemente abaixo do potencial redox do eletrólito e o LUMO, em todos os compostos, está acima da banda de condução do TiO₂. Essas moléculas “*push-pull*” apresentam pancromismo, importante para a aplicação destes compostos em CSSC uma vez que podem absorver fótons de diferentes energias. Análises NBO sugerem que o rutênio apresenta forte coordenação com os nitrogênios do macrociclo que possibilita grande participação deste metal nestas transições eletrônicas. As energias de ionização e eletroafinidades foram calculadas com o objetivo de quantificar a barreira energética no ganho/perda de um elétron.

Palavras-chave: DFT, células solares sensibilizadas por corante, DSSC, ftalocianinas, *push-pull*.

ABSTRACT

The electronic properties of *push-pull* substituted, zinc(II) (ZnPc), aluminum(III) (AlPc), and ruthenium(II) (RuPc), *metal-phthalocyanine* derivatives, presenting two electron donating groups (diethylamine) and two electron withdrawing groups (carboxylic) was studied using the Density Functional Theory (DFT) with B3LYP exchange-correlation functional in the vacuum and under the presence of solvent (DMSO), aiming their application in dye-sensitized solar cells (DSSC). For the excited states, the time-dependent approach of DFT (TD-DFT) was applied. In the transition for the excited state it was evidenced a charge transfer from donor to acceptor groups which results in large electronic rearrangement inducing the bathochromism when adding DMSO (a polar solvent). This electronic transfer is directed to the acceptor groups (benzoic groups), mainly in RuPc molecule, which enables bigger probability in the electronic injection into the semiconductor's conduction band. HOMO's energy to the ZnPc and AlPc are sufficiently below the redox potential of the electrolyte and LUMO's energy, in all compounds, is above the conduction band of the oxide. Those push-pull molecules present panchromism, important for the application of these compounds in DSSC since they can absorb photons in a large range of energies. NBO analysis suggests that the ruthenium presents strong coordination with the nitrogen atoms of the macrocycle, which allows a larger participation of this metal in the electronic transition. The ionization energy and electron affinity were calculated aiming to quantify the energetic barrier in the electron gain / loss.

Keywords: DFT, Dye-sensitized solar cells, DSSC, phthalocyanine, push-pull.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Ftalocianinas e Metalofthalocianinas

Ftalocianinas foram primeiramente sintetizadas acidentalmente por Brun e Tcherniac em 1907 (Braun e Tcherniac, 1907). Apenas em 1930, que as ftalocianinas ganharam seu nome e foram alvos de estudos sistemáticos. Os métodos básicos de síntese e caracterização foram intensamente estudados por Linstead (Dent, Linstead *et al.*, 1934; Linstead e Robertson, 1936). Análises de raios-X foram realizadas posteriormente por Robertson (Robertson, 1935; 1936).

Complexos de metal-ftalocianinas, especialmente as derivadas de Cu, são produzidos na indústria em larga escala (cerca de 50.000 t por ano). Estes complexos têm sido usados como corantes azul/verde e pigmentos (Moreira, Dos Santos *et al.*, 2008). A estrutura básica de uma ftalocianina metalada e sua base livre são mostradas na **Figura 1**.

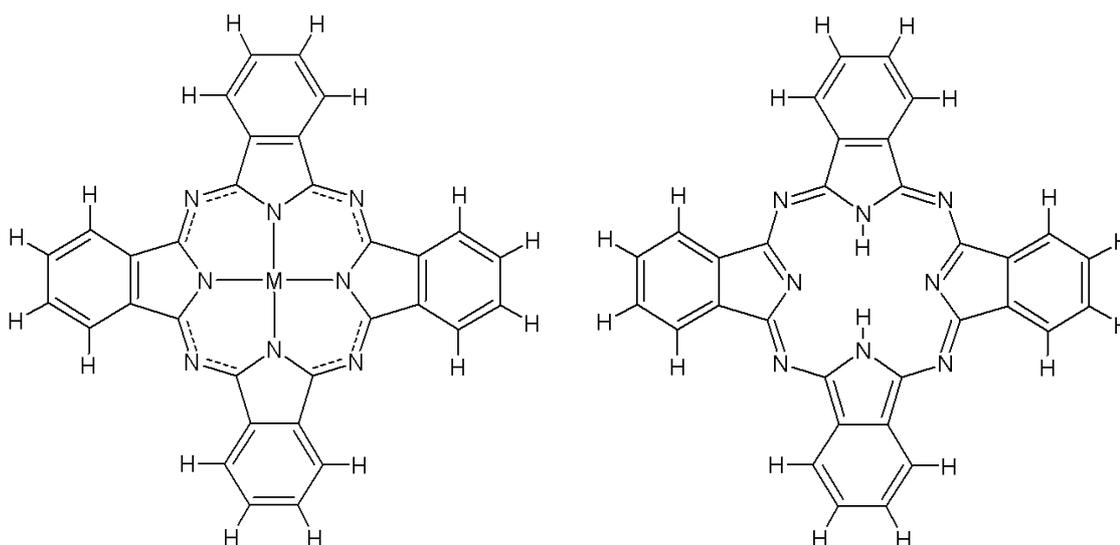


Figura 1. Estrutura molecular da ftalocianina metalada (esquerda) e base livre (direita).

As características básicas das ftalocianinas são o espectro de absorção típico, que é caracterizado por uma intensa banda Q (por volta de 650 – 750 nm) e uma banda B menos intensa (**Figura 2**), produzindo uma intensa cor azul-verde, e alta estabilidade química associada à presença da extensa estrutura aromática. Além disso, a estrutura altamente simétrica implica em propriedades fotoquímicas (Schlettwein, Jaeger *et al.*, 2003), fotofísicas (Ishii e Kobayashi, 2003), redox (Lüher e Pondaven, 2003) e propriedades de coordenação (Berezin, 1981; Hanack, Heckmann *et al.*, 1998), que as tornam adequadas para muitas aplicações distintas (Dini e Hanack, 2004). Além do uso das ftalocianinas como corante e pigmentos (Erk e Hengelsberg, 2003; Moreira, Dos Santos *et al.*, 2008), a relação das ftalocianinas com a tecnologia moderna está crescendo continuamente, constatada por seu uso em diversos aparatos tecnológicos, como por exemplo, agentes fotocondutores em máquinas xerográficas (Oda, Homma *et al.*, 1990; Gairns, 1996), displays eletrocromáticos (Nicholson, 1993), “Digital Versatile Disc” (DVD) (Hurditch, 2001), condutores orgânicos (Anthopoulos e Shafai, 2003; Saleh, Hassan *et al.*, 2003), fotossensibilizadores em terapia fotodinâmica (TFD) (Benhur e Rosenthal, 1985), eletrocatalise (Nyokong, 2007) e CSSC (He, Benko *et al.*, 2002; Palomares, Martinez-Diaz *et al.*, 2004; Lee, Kim *et al.*, 2006; Reddy, Giribabu *et al.*, 2007; Balraju, Kumar *et al.*, 2009; Luo, Xu *et al.*, 2011).

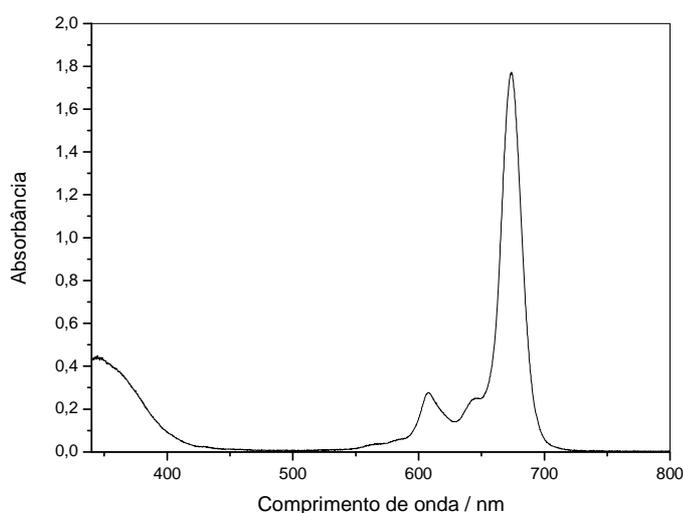


Figura 2. Espectro de absorção da ftalocianina de zinco em piridina (Whalley, 1961).

Devido ao extenso sistema de ligações π conjugadas, ftalocianinas não substituídas tendem a agregar, resultando em baixa solubilidade, dificuldades na purificação e na caracterização (Zimcik, Musil *et al.*, 2007). Isto pode ser evitado pela introdução de substituintes volumosos na periferia da estrutura da ftalocianina (Zimcik, Kostka *et al.*, 2006) e ligantes axiais no íon metálico. Além disso, a agregação diminui a eficiência da população do estado tripleto.

As ftalocianinas possuem grande estabilidade na sucessiva oxidação e redução que implicam sua aplicação como sensibilizadores fotoredox. A principal limitação das ftalocianinas como fotossensibilizador é a sua baixa solubilidade em solventes orgânicos. Sua dissolução em solventes orgânicos pode ser alcançada pela introdução de grupos com carga nas periferias do macrociclo (Wiederkehr, 1996). Outra alternativa consiste na adição de um ligante axial com alta polaridade para coordenar ao centro metálico do macrociclo (Banfi, Caruso *et al.*, 2007).

1.2. **Células solares sensibilizadas por corante – CSSC**

CSSC constituem uma importante fonte de geração de energia. Possuem algumas vantagens com relação aos métodos tradicionais, como: não geram gases capazes de aumentar o efeito estufa, não geram produtos de resíduos nucleares e possuem menor custo se comparado com células solares com junção p-n (Bisquert, Cahen *et al.*, 2004). O desenvolvimento na geração de energia sustentável possui um papel muito importante para o meio ambiente e para o desenvolvimento global, visto que a utilização de energias não renováveis, como os combustíveis fósseis, não apresenta boas perspectivas futuras. Células solares fotovoltaicas são um dos dispositivos mais promissores na incessante busca por energias renováveis e sustentáveis de energia limpa (Green, 2000; Yamaguchi, 2001; Polo, Itokazu *et al.*, 2004).

Uma célula solar é constituída por um óxido semicondutor formada por partículas de tamanho nanométrico (geralmente TiO_2), tendo ancorada a ele uma monocamada de um corante fotossensibilizador. A fotoexcitação do corante resulta na injeção de um elétron na banda de condução do óxido

semicondutor, gerando a forma oxidada do corante. Posteriormente, o corante é restaurado ao estado fundamental pela transferência de um elétron do eletrólito (este passo é às vezes referido como reação de regeneração). O eletrólito usualmente empregado é um iodeto/tri-iodeto dissolvido em um solvente orgânico – em geral, acetonitrila (Berginc, Krasovec *et al.*, 2008). A regeneração do corante pelo iodeto impede a recaptura do elétron injetado pelo corante oxidado. O iodeto é regenerado pela redução do tri-iodeto no contra-eletrodo, fazendo com que o circuito se complete (Listorti, O'regan *et al.*, 2011) (Figura 3).

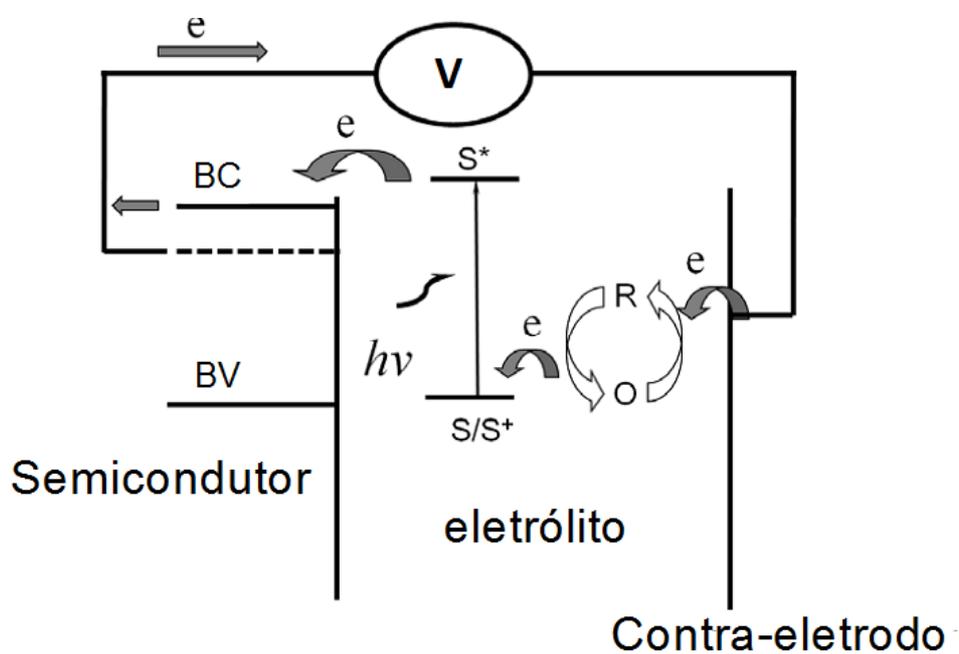


Figura 3. Mecanismo de operação de uma CSSC. Adaptado de: (Wei, 2010).

A cinética média destes dispositivos é mostrada na **figura 4**:

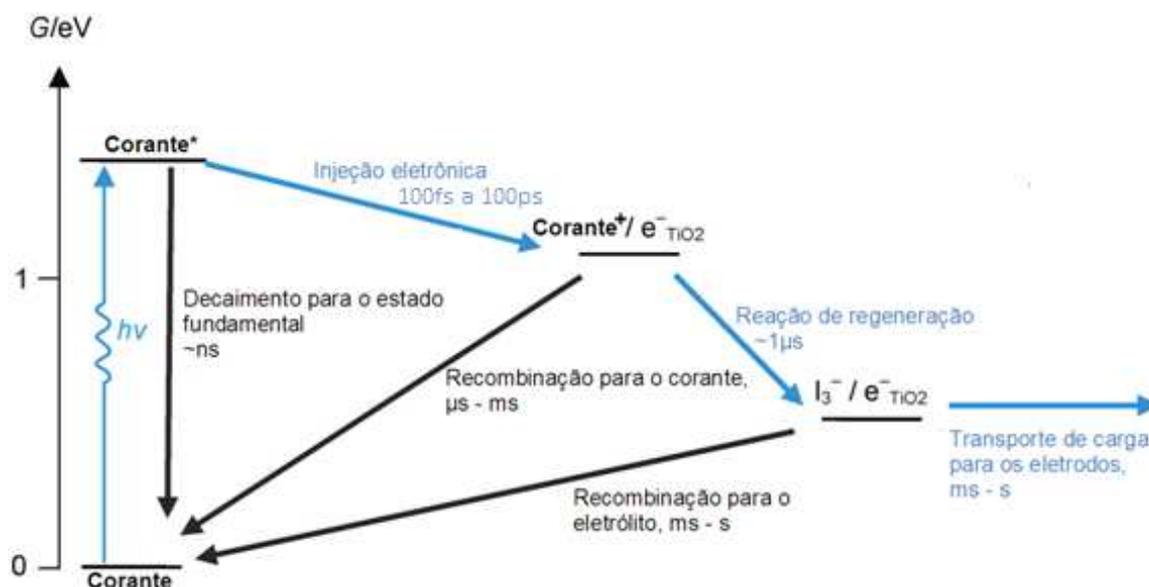


Figura 4. Representação do diagrama de estados da cinética de uma CSSC. Os processos que permitem a geração de energia elétrica estão com flechas azuis. Os processos de competição e perda estão representados pelas flechas pretas. Adaptado de: (Listorti, O'regan *et al.*, 2011).

Baseado no princípio de Franck-Condon, imediatamente após o estado excitado inicial, a molécula deve possuir a mesma simetria estrutural do estado fundamental (Condon, 1926; Franck e Dymond, 1926; Condon, 1928). Com base neste princípio podemos supor, aceitando que a injeção eletrônica é da ordem de femtossegundos a picossegundos (Listorti, O'regan *et al.*, 2011), que o estado S_1 não estará relaxado no processo de injeção. O mesmo não pode ser feito para o estado tripleto, uma vez que o tempo de vida deste estado, para alguns compostos, pode ser de até alguns segundos (McClure, 1949).

Células solares sensibilizadas por corante começaram a ser foco de grande estudo quando Grätzel e colaboradores desenvolveram a primeira CSSC (Oregon e Gratzel, 1991), e hoje já é possível alcançar eficiências de conversão de energia solar superiores a 12% (Yella, Lee *et al.*, 2011). A eficiência da conversão depende principalmente da relação entre a energia HOMO/LUMO do corante, a banda de condução do semiconductor e o potencial do par redox, além da separação de carga, recombinação e a rápida transferência eletrônica do corante sensibilizado e o semiconductor (Liu, Jaegermann *et al.*, 2002). O entendimento da relação entre as energias dos orbitais HOMO e LUMO do corante e a banda de condução do semiconductor

nos fornece a possibilidade de entender, prever e aperfeiçoar as propriedades fotoelétricas a fim de potencializar o sistema fotovoltaico.

Ftalocianinas têm sido largamente usadas como componentes moleculares em dispositivos fotossintéticos artificiais, pois apresentam: estabilidade fotoquímica, eletroquímica e térmica, alto coeficiente de absorvidade molar na região próxima ao infravermelho, grandes sistemas π conjugados que possibilitam processos mais fáceis de transferência de elétrons (consequentemente alta polarizabilidade) e possuem fortes características oxidantes e redutoras, dependendo da natureza dos ligantes periféricos e do íon metálico inserido no interior do macrociclo (Martinez-Diaz, Esperanza *et al.*, 2003; Guldi, Zilbermann *et al.*, 2004; Spanig, Lopez-Duarte *et al.*, 2011). Uma estratégia para obter melhor desempenho da célula solar é através da engenharia molecular, utilizando-se da química computacional para prever propriedades eletrônicas (Polo, Itokazu *et al.*, 2004)

Ftalocianinas derivadas de Rutênio(II) possuem algumas propriedades interessantes. Complexos de rutênio(II) com geometria quadrado planar são termodinamicamente desfavoráveis. Em vista disso, tem-se focado em ligantes axiais mono e di substituídos, sendo o mais comum com dois ligantes axiais idênticos (Cammidge, Berber *et al.*, 2005). Ftalocianinas de Ru(II) com ligantes piridínicos têm mostrado grande vantagem pela eficiência do ancoramento desses grupos axiais à superfície do óxido semiconductor (Nazeeruddin, Humphry-Baker *et al.*, 1998). Devido à robustez destes derivados de Ru(II), a natural tendência deles sofrerem a agregação do macrociclo são diminuídos devido aos ligantes axiais, diminuindo a desativação dos estados excitados por meios que não são de interesse nestes processos.

1.3. Energia de ionização e eletroafinidade

Energia de ionização (EI) (também conhecida como potencial de ionização) e eletroafinidade (EA) envolvem transferência de elétrons entre um orbital molecular e o “infinito”: em um caso (EI) o elétron é removido de um orbital ocupado e o outro (EA), um elétron é adicionado em um orbital virtual

(ou semi-ocupado). A (EI) de um orbital é definida como a energia necessária para remover o elétron de um orbital (para o infinito), enquanto a (EA) de um orbital é a energia liberada quando um orbital recebe um elétron do “infinito” (Lowe, 1993).

O termo EI quando aplicado a uma molécula pode ser expresso como o mínimo de energia necessário para remover um elétron e levá-lo para o “infinito”, por exemplo, para formar um cátion radical através de uma molécula de camada fechada, e o termo eletroafinidade normalmente significa a energia máxima liberada quando uma molécula aceita um elétron para formar um ânion radical através de uma molécula de camada fechada (Lewars, 2003).

EI e EA podem ser vertical ou adiabática. A diferença de energia entre uma molécula precursora (M_1) e uma espécie formada (M_2) pela remoção ou adição de um elétron é chamada vertical se a geometria de M_1 e M_2 for igual, enquanto que na adiabática M_2 possui sua própria geometria de equilíbrio. Desde que a geometria de equilíbrio de M_2 possua a menor energia que a molécula não-relaxada M_1 , EI vertical é menor que EI adiabáticas, EA vertical é menor que EA adiabática (**Figura 5**).

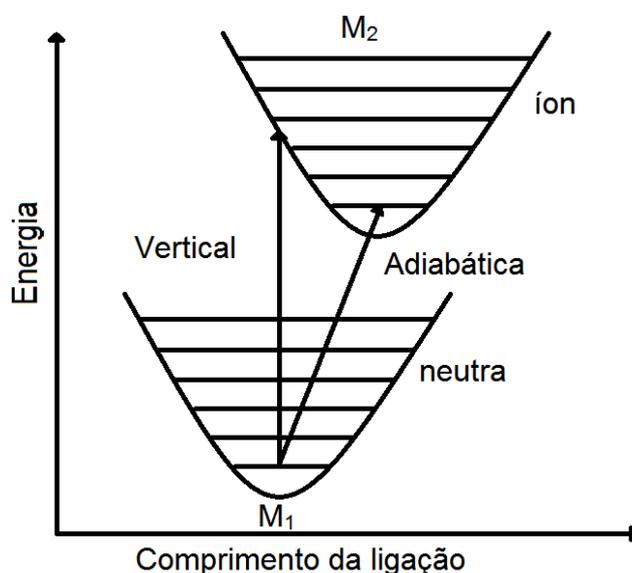


Figura 5. Diagrama esquemático da energia potencial para moléculas diatômicas ilustrando a diferença entre energia de ionização adiabática e vertical. (adaptado de <http://cccbdb.nist.gov/adiabatic.asp>).

EI e EA podem ser calculadas simplesmente pela diferença de energia entre uma molécula neutra e o íon. De modo aproximado, EI pode ser obtido aplicando o teorema de Koopmans', que diz que a energia requerida para remover um elétron de um orbital é o negativo da energia do orbital (i.e. $-E_{\text{HOMO}}$). De modo similar, a EA pode ser escrito como $-E_{\text{LUMO}}$ (Dixon, Zhan *et al.*, 2003). A energia de ionização e a eletroafinidade utilizada pelo teorema de Koopmans' é, às vezes, não muito precisa por desprezar a mudança na forma dos orbitais moleculares que ocorrem na perda ou no ganho de um elétron e na mudança da energia de correlação entre a molécula neutra e o íon. Se $EI \approx -E_{\text{HOMO}}$ e $EA \approx -E_{\text{LUMO}}$, então o valor médio da energia do HOMO e LUMO associada à eletronegatividade, de acordo com Mulliken (Mulliken, 1934), é definido por $\chi = (EI + EA) / 2$.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.4. Teoria do Funcional de Densidade (DFT) (Levine, 2000)

1.5.1. Os teoremas de Hohenberg–Kohn

O **primeiro teorema de Hohenberg–Kohn** afirma que a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, determina o potencial externo (potencial aplicado nos elétrons pelo núcleo), $v(\mathbf{r})$. A densidade eletrônica também determina N , o número total de elétrons, pela integração:

$$\int \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = N \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde, N e $v(\mathbf{r})$ determina o Hamiltoniano molecular, \hat{H} , expresso a seguir em unidades atômicas usando a aproximação de Born-Oppenheimer (desprezando efeitos relativísticos):

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^n \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j}^N \sum_j^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{B<A}^n \sum_A^n \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Os limites de i e j expressam o somatório sobre todos os elétrons, e os limites de A e B sobre todos os núcleos; r_{ij} , r_{iA} e R_{AB} indicam as distâncias entre elétron-elétron, elétron-núcleo e a distância internuclear. O primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons (T), o segundo a energia potencial elétron-núcleo, o terceiro a energia potencial elétron-elétron e o último termo a energia potencial núcleo-núcleo, e \hat{H} determina a energia do sistema respeitando a equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Ψ é a função de onda eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$ por fim determina a energia do sistema e todas as propriedades do estado fundamental.

Como $\rho(\mathbf{r})$ determina $v(\mathbf{r})$ e N , que conseqüentemente determina \hat{H} , e por sua vez determina a energia, E . Pode-se dizer que E é um funcional de $\rho(\mathbf{r})$:

$$E = E_v[\rho]$$

O subscrito “ v ” foi colocado para enfatizar a dependência da energia com $v(\mathbf{r})$.

1.5.2. O teorema variacional de Hohenberg–Kohn

Considerando que os núcleos possuam um movimento muito mais lento que os elétrons, podemos separar o Hamiltoniano da **equação 2** em:

$$H_{op} = H_{el} + V_{NN} = \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^n \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j}^N \sum_j^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{B<A}^n \sum_A^n \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Definindo

$$V_{NN} = \sum_{B<A}^n \sum_A^n \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{Eq. 3})$$

E

$$H_{el} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^n \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j}^N \sum_j^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{Eq. 4})$$

O **segundo teorema de Hohenberg–Kohn** fornece uma aproximação variacional para obter ρ : buscando um ρ que minimize E (como a aproximação é variacional, isso implica que $E[\rho] \geq E_0$, onde E_0 representa a energia exata do estado fundamental).

A energia eletrônica média do estado fundamental de um determinado sistema é dada por:

$$E_0 = E_0[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (\text{Eq. 5})$$

em que T , V_{Ne} e V_{ee} são respectivamente a energia cinética, a energia potencial entre núcleo-elétrons e a energia potencial entre elétron-elétron.

Hohenberg e Kohn provaram que para uma dada função de densidade eletrônica que satisfaz a **equação 1** e $\rho \geq 0$ para todo \mathbf{r} , a seguinte desigualdade surge: $E_0 \geq E[\rho]$. A equação de Schrödinger, segundo o teorema variacional, é dada por:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) | \psi \rangle \geq E_0 = E[\rho_0]$$

Portanto,

$$E[\rho] \geq E[\rho_0]$$

Onde, $\hat{V}_{Ne} = \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i)$ e $v(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$, então:

$$V_{Ne} = \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) | \Psi_0 \rangle = \int \rho_0 v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{Eq. 6})$$

Em que $v(\mathbf{r})$ é a energia potencial da atração nuclear para um elétron localizado no ponto \mathbf{r} . V_{Ne} é conhecido, mas os funcionais $\bar{T}[\rho_0]$ e $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ não são. Renomeando $F[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$ na **equação 5** e reescrevendo-a:

$$E_0 = E_0[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \int \rho_0 v(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r} + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0 v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho_0] \quad (\text{Eq. 7})$$

1.5.3. O método de Kohn-Sham (KS)

Se nós conhecemos a densidade eletrônica exata do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$, o teorema de Hohenberg-Kohn nos diz, que em princípio, é possível calcular todas as propriedades moleculares do estado fundamental

através de ρ_0 , sem ter que encontrar a função de onda (usando o método Hartree-Fock primeiros nós encontramos a função de onda, e depois encontramos ρ). O teorema de Hohenberg-Kohn não nos diz como calcular E_0 através de ρ_0 . Um método para encontrar a E_0 através de ρ foi proposto por Kohn e Sham em 1965 (Kohn e Sham, 1965). Em princípio, o método deles é capaz de produzir resultados exatos, mas devido ao funcional contido nas equações do método KS não ser conhecido, ele apresenta somente resultados aproximados.

Kohn e Sham consideraram um sistema de referência fictício (subscrito s) de n elétrons que não interagem entre si e sofrem o mesmo potencial externo $v_s(\mathbf{r}_i)$, em que $v_s(\mathbf{r}_i)$ faz com que a densidade eletrônica do estado fundamental (ρ_s) do sistema de referência igual à exata densidade eletrônica do estado fundamental da molécula em estudo ρ_0 ($\rho_0 = \rho_s$). Os elétrons não interagem um com o outro, então o Hamiltoniano do sistema de referência é dado por:

$$\hat{H}_s = \sum_i^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS}, \text{ em que } \hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i)$$

\hat{h}_i^{KS} é o Hamiltoniano KS de um elétron.

Como é um sistema de elétrons que não interagem um com o outro, podemos relacionar o sistema de referência KS com uma molécula real escrevendo o Hamiltoniano como:

$$\hat{H}_s = \hat{T} + \sum_i v_\lambda(\mathbf{r}_i) + \lambda \hat{V}_{ee}$$

Em que o parâmetro λ varia de 0 (para o sistema de referência, sem repulsões intereletrônicas) a 1 (para moléculas reais).

Kohn e Sham reescreveram a equação de Hohenberg-Kohn (**equação 7**) como descrito nas seguintes etapas:

$$\Delta \bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (\text{Eq. 8})$$

Os subscritos “zero” foram omitidos. $\Delta\bar{T}$ é uma média entre a energia cinética eletrônica do sistema de referência (de elétrons que não interagem) e a molécula. E,

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde r_{12} é a distância entre dois elétrons, o segundo termo do lado direito é a expressão clássica (em unidades atômicas) para a repulsão eletrostática intereletrônica se os elétrons estão espalhados em uma distribuição contínua de carga com densidade eletrônica ρ . O fator meio é para evitar “contar” cada repulsão duas vezes.

Das **equações 7, 8 e 9**, temos

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$$

Os funcionais $\Delta\bar{T}$ e $\Delta\bar{V}_{ee}$ não são conhecidos. Definindo-os como um funcional da energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (\text{Eq. 10})$$

Nós temos:

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (\text{Eq. 11})$$

Os três primeiros termos da **equação 11** são facilmente calculados através de ρ , e estes termos fornecem a maior porção da energia do estado fundamental. O quarto termo, E_{xc} , não é facilmente calculado com precisão. O sucesso para a precisão do DFT KS é uma boa aproximação para E_{xc} .

Se partíssemos do fato que os orbitais-spin de Khon-Sham (u_i^{KS}) do sistema de referência podem ser dados pela parte espacial e de spin, sendo autofunção do operador de um elétron \hat{h}_i^{KS} , e considerando que a função de spin é normalizada e o operador \hat{h}_i^{KS} não envolve variáveis de spin, temos:

$$\psi_{s,0} = |u_1 u_2 \dots u_n|, \quad u_i = \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i) \sigma_i$$

$$\hat{h}_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}$$

Se definirmos que o sistema de referência possui a mesma densidade eletrônica que o estado fundamental de uma molécula real: $\rho_s = \rho_0$. A densidade eletrônica será dada por:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (\text{Eq. 12})$$

Partindo do fato que $v(\mathbf{r}_i) = -\sum_i \frac{Z_A}{r_{iA}}$ (**equação 6**) e T_s é a energia cinética ($\hat{T}_s = -\frac{1}{2} \langle \Psi_s | \sum_i \nabla_i^2 | \Psi_s \rangle$) da função de onda de KS, a **equação 11** torna-se,

$$E_0 = -\sum_i Z_A \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{iA}} d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (\text{Eq. 13})$$

Agora podemos encontrar E_0 através de ρ , se conhecermos o orbital de KS (θ_i^{KS}) e E_{xc} . Se variarmos θ_i^{KS} para minimizar E_0 , em vez de utilizarmos ρ , podemos encontrar uma função de onda em que a energia E_0 será minimizada e depois encontrar ρ utilizando a **equação 12**. Então, os orbitais de KS que minimizam a **equação 13** para a energia do estado fundamental satisfaz:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (\text{Eq. 14})$$

Em que v_{xc} é o potencial de troca e correlação, e é definido por:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{Eq. 15})$$

Há somente um problema em se trabalhar com o método KS. Não existe um funcional exato para $E_{xc}[\rho]$. Portanto, E_{xc} não é conhecido nem na

expressão da energia (**equação 10**) nem na expressão do potencial (**equação 15**).

Na teoria do funcional de densidade de Hohenberg–Kohn, deveríamos somente calcular a densidade eletrônica e não os orbitais, e procuraríamos diretamente pela densidade que minimiza $E_V[\rho]$. Visto que o funcional E_V não é conhecido, usamos o método Kohn-Sham, que calcula um orbital para cada elétron (análogo à teoria de Hartree-Fock).

A energia de troca e correlação, E_{xc} , na **equação 10**, contém os seguintes componentes: a energia cinética de correlação (o $\Delta\bar{T}$ que é a diferença em \bar{T} entre a molécula real e o sistema de referência de elétrons que não interagem, **equação 8**), a energia de troca (que surge do princípio da antisimetria, e não possui análogo clássico), a energia de correlação coulômbica (que está associada com as repulsões intereletrônicas), e a correção da auto-interação.

A correção da auto-interação surge do fato de que a repulsão eletrostática clássica da nuvem de cargas é tratada como $\frac{1}{2} \int \int \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$ (**equação 9**) e erroneamente permite que uma porção de ρ em $d\mathbf{r}_1$ de um determinado elétron interaja com a sua própria contribuição na densidade de carga no espaço, que de fato, um elétron não pode interagir com ele mesmo. Isso pode ser mais bem exemplificado se pegarmos um átomo ou molécula com apenas um elétron, a expressão $\frac{1}{2} \int \int \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$ erroneamente dará uma contribuição para a repulsão intereletrônica, embora não haja nenhuma. A energia cinética do sistema de referência T_s é próxima da energia cinética da molécula real \bar{T} , e $\Delta\bar{T}/\bar{T}$ é pequeno. Contudo, a contribuição de $\Delta\bar{T}$ para a E_{xc} não é desprezível.

1.5.4. Funcionais híbridos e do gradiente corrigido

A LDA (Local-Density Approximation) e a LDSA (Local-Density-Spin Approximation) são baseadas na densidade eletrônica como sendo um gás homogêneo (ou uniforme) de elétrons, e que ρ varia lentamente com a posição.

O integrando de E_{xc}^{LDA} é funcional apenas de ρ , e o integrando de E_{xc}^{LDSA} é funcional de ρ^α e ρ^β . Para algumas moléculas, principalmente as *push-pull*, ρ não varia lentamente com a posição. Para corrigir o problema da variação da densidade eletrônica com a posição, foram incluídos gradientes em ρ^α e ρ^β no integrando, como por exemplo:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{Eq. 16})$$

Em que f é uma função da densidade de spin e seus respectivos gradientes. A sigla GGA significa *generalized-gradient approximation* ou *generalized-gradient functional* ou ainda, não-local. O GGA é às vezes separado nas partes de troca e correlação, nos quais são formulados separadamente:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}$$

Alguns funcionais de troca usando o gradiente de correção E_x são os funcionais de Perdew e Wang (que não contém nenhum parâmetro empírico), 1986, denotado por PW86 e Pwx86, o funcional de Becke, 1988, indicado por B88, Bx88, Becke88 ou B, e o funcional de troca de Perdew e Wang, 1991, PWx91. O funcional B88 é da forma de:

$$E_x^{B88} = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1+6b\chi_\sigma \text{senh}^{-1}\chi_\sigma} d\mathbf{r} \quad (\text{Eq. 17})$$

Onde $\chi_\sigma \equiv |\nabla\rho^\sigma| / (\rho^\sigma)^{4/3}$, $\text{senh}^{-1}x = \ln[x + (x^2 + 1)^{1/2}]$, b é um parâmetro empírico cujo valor é 0,0042 unidades atômicas e foi determinado por ajuste nas energias de troca Hartree-Fock de alguns átomos (que são próximas das energias de troca KS), e:

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] d\mathbf{r} \quad (\text{Eq. 18})$$

O funcional Pwx86 (que não possui parâmetros empíricos) e o funcional B88 funcionam igualmente bem na predição de propriedades moleculares, embora existam outros funcionais que possam descrever melhor as propriedades eletrônicas.

Os funcionais de correlação usando o gradiente de correção E_c inclui o funcional de Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew 1986 (P86 ou Pc86), Perdew-Wang de 1991 (PW91 ou PWc91) e o funcional de correlação de Becke, chamado Bc95 ou B96. Qualquer funcional de troca pode ser combinado com um funcional de correlação. Por exemplo, BLYP indica que algum cálculo foi feito usando o funcional de troca Becke 1988 e o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr.

Funcionais híbridos de troca e correlação são largamente utilizados. Um funcional híbrido (**equação 19**) combina a energia de troca usando a definição Hartree-Fock (usando a integral de troca HF e substituindo os orbitais HF por orbitais KS), com E_x e E_c usando um gradiente de correção. Por exemplo, o funcional híbrido mais popular, B3LYP (em que o 3 indica um funcional contendo três parâmetros) é definido pela equação:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VMN} + a_cE_c^{LYP} \quad (\text{Eq. 19})$$

Em que E_x^{HF} é a energia de troca usando a definição Hartree-Fock (**equação 20**), VMN indica a expressão de Vosko-Wilk-Nusair para o funcional de correlação LSDA, e os valores dos parâmetros $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$, e $a_c = 0,81$ foram escolhidos para dar uma boa aproximação para a energia de atomização experimental, e E_x^{HF} é igual a:

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) \right\rangle \quad (\text{Eq. 20})$$

1.5. Efeito do Solvente

O caminho mais comum para calcular o efeito do solvente é utilizando o modelo do contínuo dielétrico (*continuum solvent model*). Nele, a estrutura molecular do solvente é ignorada e o solvente é moldado como um contínuo dielétrico que circunda uma cavidade contendo a molécula de soluto.

O emprego da mecânica quântica no modelo do contínuo dielétrico, a função de onda eletrônica e a densidade de probabilidade eletrônica da molécula de soluto mudam em relação à fase de gás da fase em solução. Devido ao soluto possuir um momento elétrico permanente, chamado de campo interno, a distribuição eletrônica do soluto polariza o contínuo, que por sua vez gera um campo elétrico dentro da cavidade. Deste modo o soluto recebe o mesmo efeito do solvente, “campo de reação”, resultando assim na estabilidade do soluto. Esse tratamento é chamado de Campo de reação auto-consistente, *self-consistent reaction-field* (SCRF). Há muitas versões do modelo SCRF, e elas diferem pelo tamanho e forma da cavidade contendo a molécula de soluto e de como calculam \hat{V}_{int} (potencial de interação entre o soluto e o solvente). Por causa do momento dipolo induzido pelo campo de reação do solvente, uma molécula polar terá maior momento dipolo em um solvente polar que na fase de gás.

1.6.1. O método PCM (polarizable-continuum model)

Para cálculos mais precisos, o efeito do solvente requer o uso de uma forma molecular mais realística que uma esfera ou uma elipse. No modelo do contínuo polarizável de Miertus, Scrocco e Tomasi (Miertus, Scrocco *et al.*, 1981), cada núcleo atômico na molécula de soluto é rodeada por uma esfera de raio 1,2 vezes o raio de van der Waals de um átomo. O volume ocupado pela cavidade é dado pela sobreposição dessas esferas.

Desde que a cavidade do PCM tem uma forma complexa, expressões analíticas para a expansão dos coeficientes na expansão do multipolo não

podem ser encontradas. Em vez disso, um método numérico é usado para encontrar a energia potencial da interação soluto-solvente (\hat{V}_{int}). Podemos mostrar, da energia eletrostática clássica, que o potencial elétrico ϕ_σ produzido pelo contínuo dielétrico polarizado é igual ao potencial elétrico produzido por uma superfície de carga aparente (*apparent surface charge, ASC*) distribuída na superfície da cavidade molecular. A ASC é uma distribuição contínua de cargas caracterizada por uma densidade de carga em uma superfície (carga por unidade de área superficial) que varia de ponto a ponto na superfície da cavidade. A superfície da cavidade é dividida em muitas pequenas regiões, e uma carga aparente Q_k estará localizada na k-ésima região desta superfície. Se \mathbf{r}_k é o ponto em que Q_k está localizado, então o potencial elétrico $\phi_\sigma(\mathbf{r})$ devido à polarização do dielétrico é (em unidades atômicas):

$$\phi_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_k \frac{Q_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|} \quad (\text{Eq. 21})$$

A carga eletrostática clássica dá a seguinte expressão para a carga aparente:

$$Q_k = \left[\frac{(\epsilon_r - 1)}{4\pi\epsilon_r} \right] A_k \nabla \phi_{in}(\mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{n}_k \quad (\text{Eq. 22})$$

Em que A_k é a área da k-ésima região, \mathbf{r}_k é o ponto em que Q_k está localizado, $\nabla \phi_{in}(\mathbf{r}_k)$ é o gradiente do potencial elétrico dentro da cavidade calculado no limite de \mathbf{r}_k , e \mathbf{n}_k é o vetor unitário perpendicular à superfície da cavidade em \mathbf{r}_k . O potencial elétrico dentro da cavidade é a soma da contribuição do potencial elétrico gerado pela distribuição de cargas da molécula de soluto ($\phi_{M,in}$) e a contribuição do dielétrico polarizado ($\phi_{\sigma,in}$):

$$\phi_{in} = \phi_{M,in} + \phi_{\sigma,in} \quad (\text{Eq. 23})$$

Desde que ϕ_{in} e Q_k não são conhecidos inicialmente, para encontrar a carga superficial aparente deve-se aplicar métodos de iteração. Inicialmente despreza-se o valor de $\phi_{\sigma,in}$, então tem-se $\phi_{in} = \phi_{M,in}$, e $\phi_{M,in}$ é calculado através da densidade eletrônica da molécula no vácuo. Então a **equação 22** é

usada para estimar Q_k , que é usada na **equação 21** para encontrar o valor inicial do potencial elétrico produzido pelo dielétrico polarizado ($\phi_{\sigma,in}$). O novo potencial $\phi_{in} = \phi_{M,in} + \phi_{\sigma,in}$ é usado na **equação 22** para encontrar o novo valor de Q_k , que novamente é usado na **equação 21**, e assim por diante até que as cargas estejam convergidas para os valores de Q_k .

As cargas convergidas são usadas para a estimativa inicial do potencial de interação entre o solvente e o soluto:

$$\hat{V}_{int} = -\sum_i \phi_{\sigma}(\mathbf{r}_i) + \sum_i Z_{\alpha} \phi_{\sigma}(\mathbf{r}_{\alpha})$$

Onde as somas envolvem todos os elétrons e núcleos e ϕ_{σ} é encontrado na **equação 21** usando os valores de Q_k . \hat{V}_{int} é adicionado ao Hamiltoniano molecular, que é usado para dar um novo valor da densidade eletrônica da molécula, que resulta em um novo $\phi_{M,in}$, que novamente é inserido em $\phi_{in} = \phi_{M,in} + \phi_{\sigma,in}$ para começar um novo ciclo de interações.

O formalismo de equações integrais do método PCM (IEF-PCM) é uma generalização do método PCM que permite trabalhar com solventes anisotrópicos, tão bem quanto solventes isotrópicos.

1.6. Orbitais naturais de ligação (NBO)

NBO é um processo de várias etapas. Na etapa inicial, os orbitais que estão associados quase que exclusivamente a um único átomo (por exemplo, o “core” de elétrons e pares não ligantes) são localizados e então chamados de orbitais naturais atômicos (NAO). No próximo passo, os orbitais ligantes (ou antiligantes) entre dois pares de átomos são localizados pelo uso de suas respectivas bases atômicas. Finalmente, os orbitais restantes (como por exemplo, orbitais do tipo Rydberg) são identificados, e todos os orbitais são preparados para serem ortogonais um ao outro. Todos NAO e orbitais de Rydberg são descritos usando as bases atômicas de um único átomo e todos os NBO são descritos usando bases atômicas de dois átomos (no caso de ressonância ou outros efeitos da deslocalização eletrônica, mais etapas são

necessárias). Dessa forma, análises NBO fornecem uma aproximação da estrutura clássica de Lewis para uma molécula.

3. OBJETIVO

A proposta deste trabalho é realizar estudos teóricos usando métodos derivados da mecânica quântica de três derivados da ftalocianina metalada, [{{{(2,9-bis(dietielamino)-16,23-bis(dietielamino))Pc}Ru(py)₂}}] (FtRu), [{{{(2,9-bis(dietielamino)-16,23-bis(dicarboxi))Pc}Al(Cl))}}] (FtAl), [{{{(2,9-bis(dietielamino)-16,23-bis(dicarboxi))Pc}Zn)}}] (FtZn), a fim de prever as propriedades dos estados eletronicamente excitados e verificar as suas aplicabilidades em CSSC bem como a influência destes metais em parâmetros fotofísicos e fotoquímicos que possam afetar favoravelmente os processos envolvendo reações de transferência de carga fotoinduzida para aplicações em células solares sensibilizadas por corante.

4. METODOLOGIAS

As geometrias dos compostos estudados foram otimizadas utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com o funcional de densidade híbrido B3LYP e o conjunto de bases atômicas LANL2DZ (Hay e Wadt, 1985b; a; Wadt e Hay, 1985) sem limitações na simetria dos orbitais. Nenhuma frequência imaginária foi identificada, indicando que a molécula atingiu um ponto estacionário. A função de onda foi testada para instabilidades na solução dos cálculos SCF (*Self-Consistent Field*) a fim de garantir uma função de onda adequada para a predição das propriedades eletrônicas destas moléculas.

A partir das geometrias otimizadas, foram calculadas as energias para transições singleto-singleto e singleto-triplete para as moléculas usando a versão dependente do tempo da Teoria do Funcional de Densidade (TD-DFT) com o mesmo conjunto de bases atômicas e funcional híbrido descritos anteriormente.

Para os cálculos restritos utilizou-se rB3LYP, e para os cálculos não restritos, que incluem os íons radicais, foi usado uB3LYP. A contaminação de spin para o cátion radical ($\langle S^2 \rangle \leq 0,79$) e ânion radical ($\langle S^2 \rangle \leq 0,77$) foram relativamente pequenas quando comparadas ao valor exato esperado ($\langle S^2 \rangle = 0,75$).

O primeiro estado tripleto para a FtRu foi otimizado empregando cálculo de Interação de Configurações (CIS), com o mesmo conjunto de bases atômicas descrito acima. Para fins de comparação com os dados obtidos com cálculos DFT, a energia do estado e os autovalores associados foram estimados, para a estrutura otimizada, empregando cálculo TD-DFT.

A contribuição dos orbitais moleculares em cada estado foi calculada usando o programa Chemissian (Chemissian, Disponível em: <http://www.chemissian.com/>). O programa Swizard 4.6 foi usado para calcular a contribuição de cada transição eletrônica (Gorelsky, SWizard program, <http://www.sg-chem.net/>).

Empregou-se o modelo de contínuo dielétrico IEFPCM (Tomasi, Mennucci *et al.*, 1999) para a simulação do solvente dimetilsulfóxido, pois estes compostos se solubilizam bem neste solvente.

A análise dos orbitais naturais de ligação (NBO) foi feita usando a ferramenta NBO 3.1 (Reed, Weinstock *et al.*, 1985) disponível no Gaussian 09.

Todos os cálculos envolvendo métodos da mecânica quântica foram realizados utilizando os programas Gaussian 09 (Frisch, Trucks *et al.*, 2009)

Os cálculos envolvendo energia de ionização (EI) e eletro-afinidade (EA) foram realizados partindo da diferença de energia entre o cátion não relaxado e o estado fundamental para as energias verticais, e as energias adiabáticas foram calculadas a partir da diferença de energia entre a molécula otimizada sem carga e a molécula otimizada com carga.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As estruturas das ftalocianinas estudadas estão apresentadas na **Figura 6**:

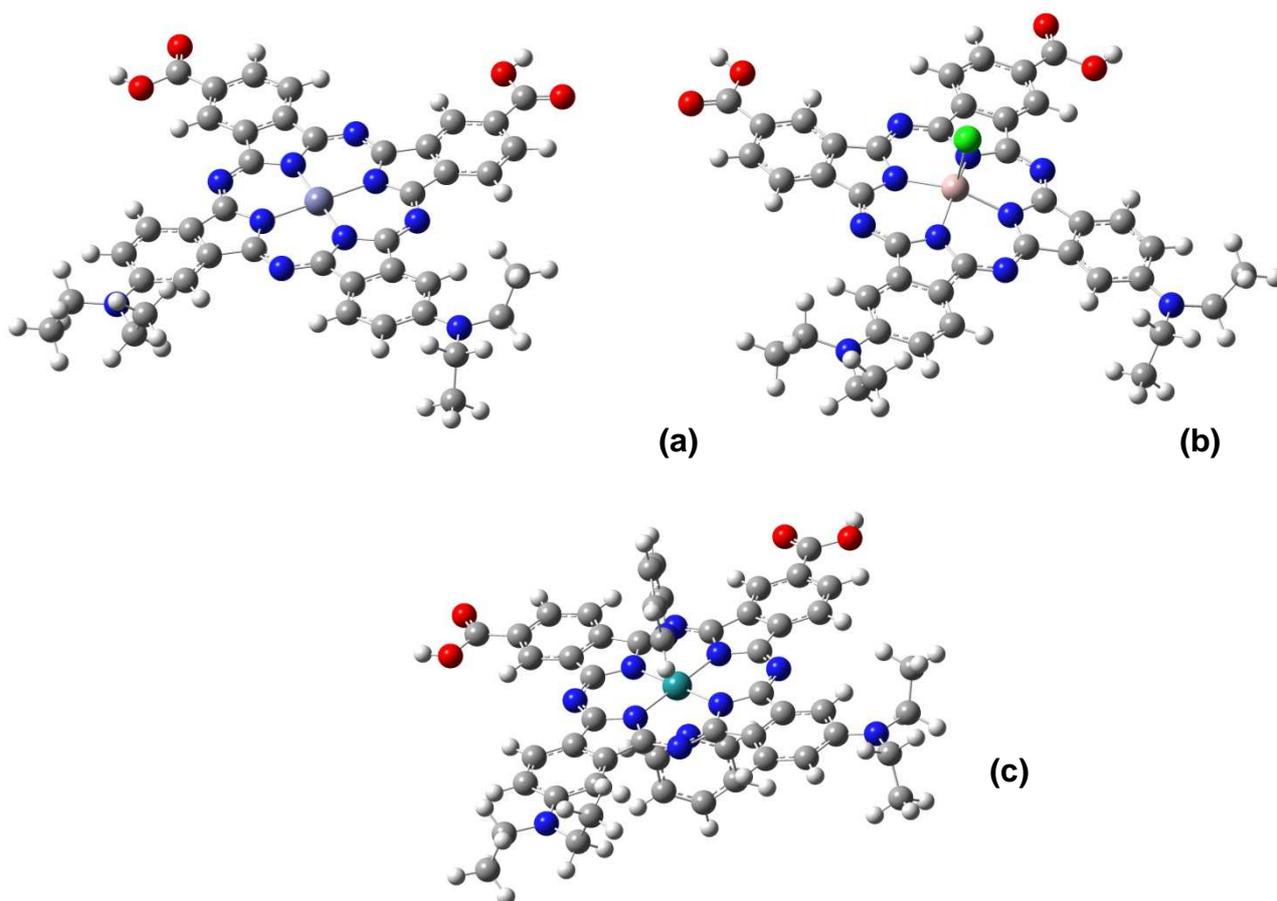


Figura 6. Estrutura da FtZn (a), FtAl (b) e FtRu (c).

5.1. Estrutura eletrônica

As energias de excitação vertical referentes à transição $S_0 \rightarrow S_1$ estão dispostas nas **Tabelas 1 e 2**. As energias de excitação seguem a seguinte ordem crescente: FtAl < FtRu < FtZn. A FtAl apresentou a menor energia de

excitação. No entanto, ainda não existem estudos acerca da relação entre a distorção geométrica do macrociclo e o efeito batocrômico, para as ftalocianinas. Para as porfirinas, ainda há um impasse. Alguns pesquisadores não encontraram relações diretas entre o deslocamento batocrômico e a distorção estrutural (Nguyen, Day *et al.*, 1999; Cramariuc, Hukka *et al.*, 2004; Tsai e Simpson, 2004). Alguns a apresentam como um efeito importante (Ryeng e Ghosh, 2002), enquanto outros estudos apontam uma relação mais direta (Fonda, Gilbert *et al.*, 1993; Nguyen, Day *et al.*, 2002). Neste trabalho também não foi encontrada nenhuma relação direta entre distorção estrutural e deslocamento batocrômico. Aqui, não podemos afirmar nem que a deslocalização eletrônica (**Seção 5.5**) nem que a ocorrência de uma maior transferência de carga com relação aos outros derivados (**Tabelas 4, 5, 6, 7, 8 e 9**) esteja contribuindo para este deslocamento.

Dentre os orbitais que mais contribuem para a primeira transição está a transição HOMO → LUMO (**Tabelas 1 e 2**).

Tabela 1. Excitação vertical e força de oscilador, para a transição $S_0 \rightarrow S_1$, das ftalocianinas em fase gasosa, usando TD-DFT.

Composto	Energia de excitação / eV (λ_{exc}/nm)	Força de oscilador	Orbitais envolvidos
FtZn	1,7975 (690 nm)	0,3437	HOMO → LUMO (89%)
FtAl	1,7303 (717 nm)	0,3112	HOMO → LUMO (90%)
FtRu	1,7366 (714 nm)	0,0658	HOMO-2 → LUMO (9%) HOMO-2 → LUMO+1 (11%) HOMO-1 → LUMO (15%) HOMO → LUMO (31%) HOMO → LUMO+1 (26%)

A expressiva diferença entre a energia de excitação para a molécula solvatada e no vácuo (**Tabelas 1 e 2**) sugere que há um grande rearranjo eletrônico durante a transição $S_0 \rightarrow S_1$, refletindo na estabilização da separação de carga causada por solventes polares. A diferença de energia entre a molécula solvatada e no vácuo é respectivamente 69, 98 e 71 nm para FtZn, FtAl e FtRu. Como é de se esperar em compostos que apresentam transferências de carga, a interação com o solvente aumenta e estabiliza a separação de carga contribuindo para uma menor diferença de energia (**Tabela 2**).

Tabela 2. Excitação vertical e força de oscilador, para a transição $S_0 \rightarrow S_1$, das ftalocianinas solvatadas, usando TD-DFT.

Composto	Energia de excitação / eV (λ_{exc}/nm)	Força de oscilador	Orbitais envolvidos
FtZn	1,6333 (759 nm)	0,4219	HOMO \rightarrow LUMO (94%)
FtAl	1,5205 (815 nm)	0,3478	HOMO \rightarrow LUMO (92%)
FtRu	1,5801 (785 nm)	0,1086	HOMO-2 \rightarrow LUMO (6%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (10%) HOMO \rightarrow LUMO (58%) HOMO \rightarrow LUMO+1 (15%)

As transições da FtZn e FtAl são basicamente transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Na FtRu o caráter da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ diminui, e surge outros tipos de transições, como $d \rightarrow d^*$, que tem como consequência a diminuição da força de oscilador com relação aos outros compostos (**Tabelas 1 e 2**).

Devido à presença do íon cloreto, a FtAl apresentou uma distorção representativa em sua estrutura que pode ter contribuído para a menor diferença de energia estimada entre os estados S_0 e S_1 , influenciando, também, com o aumento do momento dipolo. Para os outros dois compostos observa-se uma maior contribuição desse vetor na direção **y** (referente ao

sentido do grupo aceptor para o grupo doador), a FtAl também apresenta contribuição significativa do vetor na direção **z**, referente à direção do macrociclo para o cloreto (**Tabela 3**).

Tabela 3. Momento dipolo para as moléculas solvatadas e no vácuo.

Compostos	Momento dipolo, Debye (Solvatada)	Momento dipolo, Debye (Vácuo)	$\Delta\mu_{\text{solvatada-gás}}$, Debye
FtZn	17,6383	12,8366	4,8017
FtAl	20,7238	14,1534	6,5704
FtRu	17,8640	12,9546	4,9094

As **Figuras 7 e 8** mostram o espectro eletrônico de linhas para os compostos estudados. Estas ftalocianinas apresentam duas transições na banda Q fazendo com que esta banda fique mais larga. Também apresentam mais transições entre as bandas B e Q - pancromismo na faixa entre 450 e 600 nm, onde grande parte das ftalocianinas não absorve - **Figura 2**, o que as torna fortes candidatas para aplicações em CSSC, pois podem absorver em uma ampla faixa do espectro eletromagnético, aumentando a probabilidade do processo de injeção eletrônica.

A força de oscilador calculada para a banda Q desses compostos apresenta praticamente a mesma intensidade que a da banda B. No entanto, isso não é totalmente consistente com os espectros experimentais (**Seção 1.1**) de ftalocianinas, e pode ser consequência de uma falha no termo de troca-correlação do funcional B3LYP. Isso tem sido reportado no cálculo das energias de excitação vertical em sistemas com transferência de carga e grandes sistemas π -conjugados (Reimers, Cai *et al.*, 2002; Grimme e Parac, 2003; Dreuw e Head-Gordon, 2004).

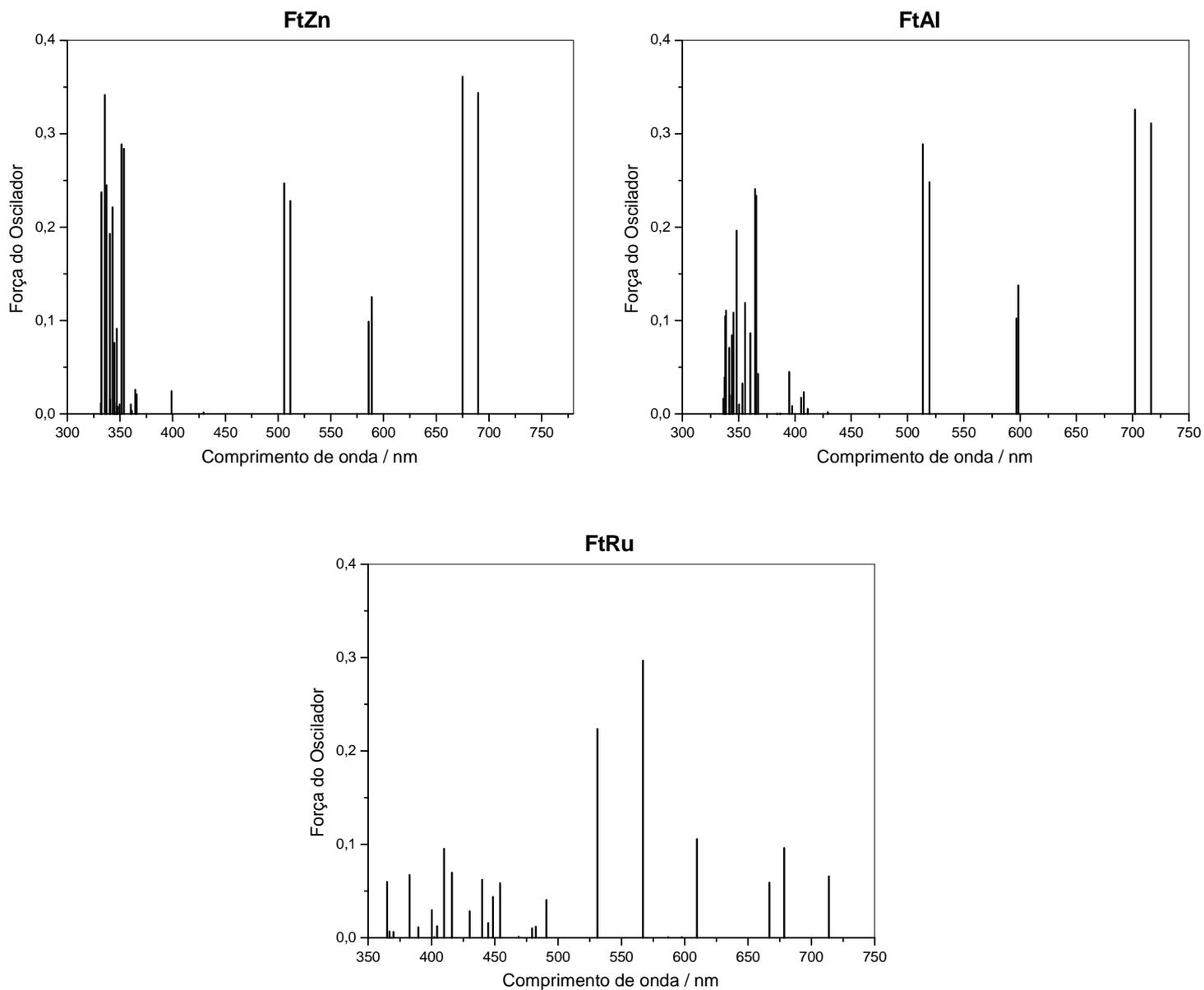


Figura 7. Espectro eletrônico dos compostos estudados, em fase gasosa.

Com a adição do solvente, a força de oscilador que esta intimamente ligada à probabilidade das transições, em geral aumenta. Isso pode ser explicado pelo fato dos solventes polares estabilizarem a separação de carga que ocorre em moléculas “push-pull”, como já afirmado anteriormente.

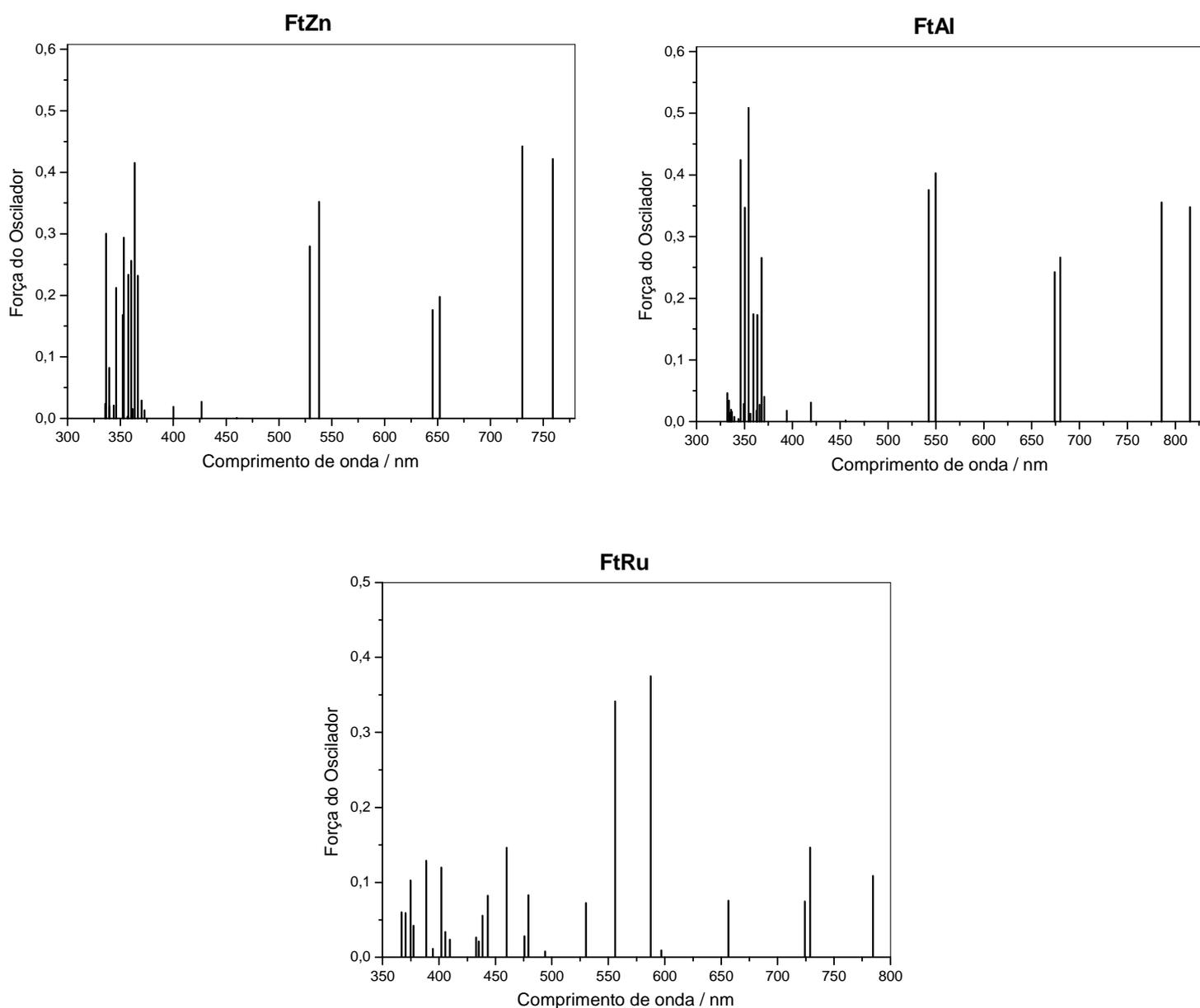


Figura 8. Espectro eletrônico dos compostos estudados solvatados.

As **Tabelas 4 a 9** quantificam a participação de cada fragmento da molécula nos orbitais moleculares dos cinco últimos orbitais ocupados e dos cinco primeiros orbitais virtuais, ficando evidente que a transição $S_0 \rightarrow S_1$, constituída principalmente pela transição HOMO \rightarrow LUMO, possui elevada tendência de favorecer a transferência de carga entre o grupo doador (especificado anteriormente) e o aceptor, sendo que o HOMO apresenta maior

parte da sua composição eletrônica nas proximidades dos grupos doadores, e o LUMO possui maior composição direcionada aos grupos aceptores. Isso é determinante na reação de transferência eletrônica envolvendo o TiO₂ em CSSC, uma vez que os grupos carboxílicos tendem a se “ancorar” na superfície deste semiconductor (Robertson, 2006; Srinivas, Yesudas *et al.*, 2009), e com o direcionamento eletrônico para o grupo aceptor, o que provavelmente facilita a injeção eletrônica do LUMO para a banda de condução do TiO₂.

De acordo com as **Tabelas 1 e 2**, a transição S₀ → S₁ mais importante envolvendo a FtZn é a HOMO → LUMO. As **Tabelas 4 e 5** mostram que essa transição aumenta a população eletrônica do grupo aceptor, contribuindo para o aumento da composição eletrônica no interior do macrociclo e diminui expressivamente a população eletrônica do grupo doador, caracterizando com isso uma transição de transferência de carga intramolecular.

Tabela 4. Energias e contribuições dos orbitais moleculares da FtZn no vácuo.

	Energia / eV	Contribuição dos orbitais moleculares / %			
		Zn(II)	Macrociclo	Doador	Aceptor
LUMO+4	-1,159	0	32	27	40
LUMO+3	-1,517	1	12	2	86
LUMO+2	-1,776	0	20	12	68
LUMO+1	-3,001	0	67	17	15
LUMO	-3,036	0	66	11	22
HOMO	-5,015	0	45	42	13
HOMO-1	-5,511	0	9	91	0
HOMO-2	-5,782	0	27	66	7
HOMO-3	-6,889	1	85	1	13
HOMO-4	-6,904	0	86	7	6

Como mostrado anteriormente, o solvente favorece a separação de carga na FtZn, explicitando que há maior contribuição no HOMO do grupo doador na molécula solvatada, assim como maior contribuição no LUMO do grupo aceptor da molécula (**Tabelas 4 e 5**).

Tabela 5. Energias e contribuições dos orbitais moleculares da FtZn em DMSO.

	Energia / eV	Contribuição dos orbitais moleculares / %			
		Zn(II)	Macrociclo	Doador	Aceptor
LUMO+4	-1,362	0	31	23	46
LUMO+3	-1,832	0	12	1	86
LUMO+2	-2,054	0	21	11	69
LUMO+1	-3,165	0	66	19	15
LUMO	-3,227	0	63	10	26
HOMO	-5,110	0	38	50	12
HOMO-1	-5,484	0	9	90	0
HOMO-2	-5,858	0	35	55	9
HOMO-3	-7,021	0	96	1	3
HOMO-4	-7,169	0	86	8	6

As transições mais importantes envolvendo a primeira transição eletrônica na FtAl é HOMO → LUMO (**Tabelas 1 e 2**). Essa transição diminui a contribuição eletrônica do grupo doador, assim como na FtZn, aumentando a população eletrônica no macrociclo, contribuindo favoravelmente para o processo de separação de cargas (**Tabela 6 e 7**).

Tabela 6. Energias e contribuições dos orbitais moleculares da FtAl no vácuo.

	Energia / eV	Contribuição dos orbitais moleculares / %				
		Al(III)	Macrociclo	Doador	Aceptor	Ligante
LUMO+4	-1,376	0	36	30	34	0
LUMO+3	-1,657	1	12	2	84	0
LUMO+2	-1,930	0	20	11	69	0
LUMO+1	-3,240	0	67	18	14	0
LUMO	-3,270	0	66	13	21	0
HOMO	-5,176	0	45	41	14	0
HOMO-1	-5,702	0	10	89	0	0
HOMO-2	-5,968	0	27	65	7	1
HOMO-3	-6,909	8	18	4	12	57
HOMO-4	-6,917	9	18	5	10	58

A composição dos orbitais HOMO e LUMO segue a mesma tendência do derivado com zinco na presença de DMSO. As **Tabelas 6 e 7** mostram que o HOMO-4 e HOMO-3 são muito sensíveis à interação com o solvente,

provavelmente porque esses orbitais incluem grande participação do íon cloreto, e este íon possui forte interação com solvente (**Tabelas 10, 15 e 16**).

Tabela 7. Energias e contribuições dos orbitais moleculares da FtAl em DMSO.

	Energia / eV	Contribuição dos orbitais moleculares / %				
		Al(III)	Macrociclo	Doador	Aceptor	Ligante
LUMO+4	-1,616	0	37	25	38	0
LUMO+3	-1,974	1	13	2	85	0
LUMO+2	-2,224	0	21	9	69	0
LUMO+1	-3,495	0	66	20	13	0
LUMO	-3,543	0	65	13	22	0
HOMO	-5,308	0	38	50	12	0
HOMO-1	-5,701	0	12	88	0	0
HOMO-2	-6,099	0	37	53	10	0
HOMO-3	-7,411	1	46	25	21	7
HOMO-4	-7,444	1	32	49	12	6

Na FtRu o processo “*push-pull*” na transição $S_0 \rightarrow S_1$ funciona com maior eficiência (**Tabelas 8 e 9**). Todas as transições envolvidas em $S_0 \rightarrow S_1$ aumentam a população eletrônica do grupo aceptor. As transições HOMO \rightarrow LUMO e HOMO \rightarrow LUMO+1 para esse composto são basicamente transferências eletrônicas do grupo doador para o macrociclo e para o grupo aceptor, assim como transferência eletrônica do íon metálico para os ligantes. A transição HOMO-1 \rightarrow LUMO caracteriza-se por transições do metal para o ligante e do grupo doador para o grupo aceptor, e a transição HOMO-2 \rightarrow LUMO caracteriza-se, com maior probabilidade, por transferências eletrônicas do íon metálico para os ligantes, e subsequentemente direcionado para o grupo aceptor.

Tabela 8. Energias e contribuições dos orbitais moleculares da FtRu no vácuo.

	Energia / eV	Contribuição dos orbitais moleculares / %				
		Ru(II)	Macrociclo	Doador	Aceptor	Ligante
LUMO+4	-1,490	3	22	12	54	10
LUMO+3	-1,575	4	2	1	2	92
LUMO+2	-1,583	3	3	2	7	85
LUMO+1	-2,452	8	59	14	17	2
LUMO	-2,498	8	56	8	26	2
HOMO	-4,682	7	36	47	9	1
HOMO-1	-4,969	26	12	56	3	3
HOMO-2	-5,186	32	34	18	13	3
HOMO-3	-5,498	54	35	6	5	0
HOMO-4	-5,572	32	13	42	8	4

Com a adição do solvente, a primeira transição envolvida na banda Q apresenta um pequeno aumento no caráter de transferência de carga na comparação com a molécula no vácuo. Contudo, transições envolvendo maior energia apresentam mudanças significativas entre a molécula solvatada e no vácuo, fenômeno a ser estudado posteriormente.

Tabela 9. Energias e contribuições dos orbitais moleculares da FtRu em DMSO.

	Energia / eV	Contribuição dos orbitais moleculares / %				
		Ru(II)	Macrociclo	Doador	Aceptor	Ligante
LUMO+4	-1,568	4	2	1	1	92
LUMO+3	-1,730	1	13	1	81	4
LUMO+2	-1,940	1	24	12	61	1
LUMO+1	-2,811	8	57	15	18	1
LUMO	-2,888	8	53	7	31	1
HOMO	-4,925	9	28	55	7	1
HOMO-1	-5,169	20	11	65	2	2
HOMO-2	-5,506	29	38	15	14	3
HOMO-3	-5,808	40	15	32	8	5
HOMO-4	-5,830	56	33	6	5	0

A composição do orbital HOMO nestes compostos é basicamente de transferências de carga do grupo doador para o grupo aceptor. Na FtRu, além do grupo N,N-dietilanilina atuar como doador de elétrons, o Ru(II) também atua

doando elétrons. Isso se deve ao mais efetivo acoplamento dos orbitais deste íon metálico com os orbitais do ligante presente no sistema π -conjugado (**Tabelas 13 e 14**).

Os dados dispostos nas tabelas oferecem uma forma quantitativa para a participação dos orbitais envolvidos nesta transição. As **Figuras 9, 10 e 11** mostram uma forma mais rápida e direta de observar a distribuição espacial destes elétrons (apenas mostraremos os orbitais das ftalocianinas solvatadas, pois esta distribuição qualitativa entre a molécula solvatada e no vácuo não oferece mudanças significativas).

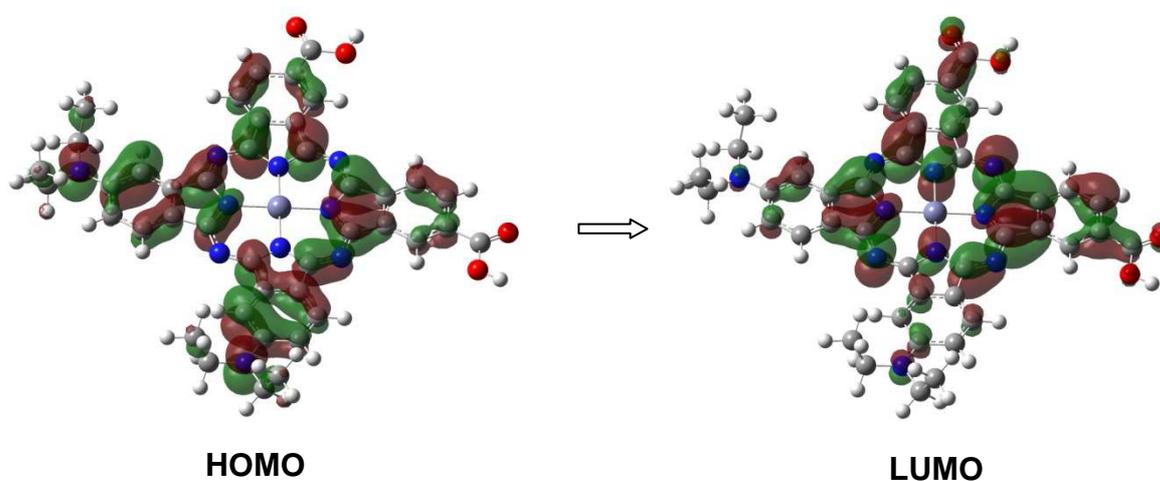


Figura 9. Orbitais de fronteira para a FtZn solvatada.

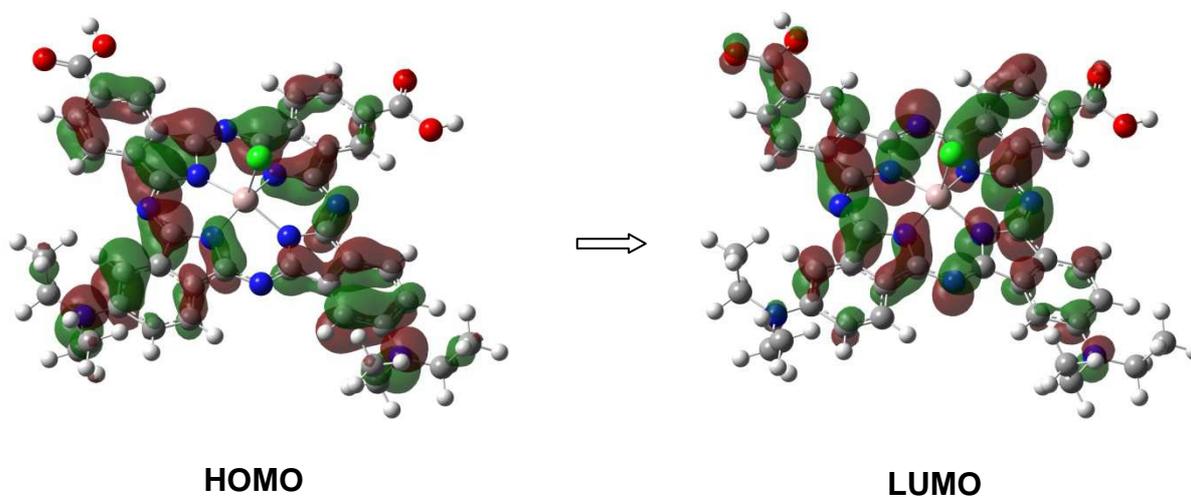
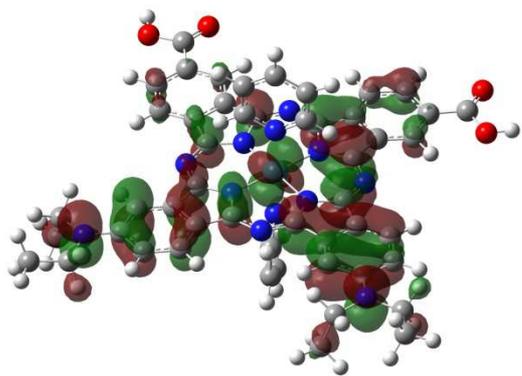
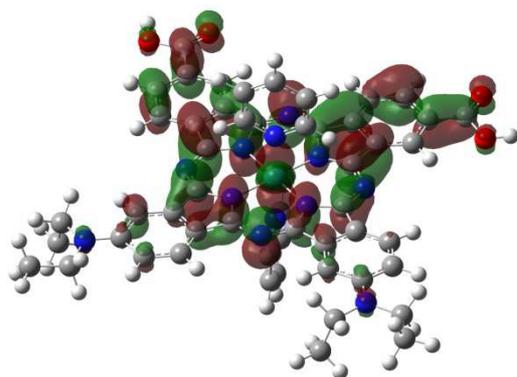


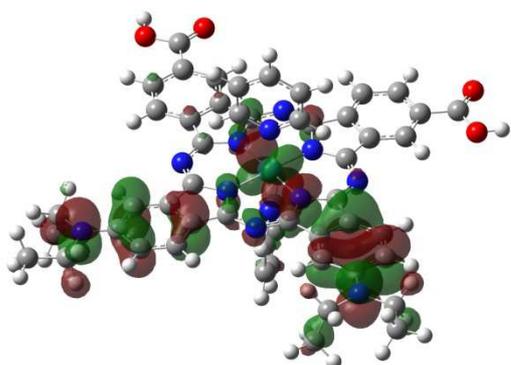
Figura 10. Orbitais de fronteira para a FtAl solvatada.



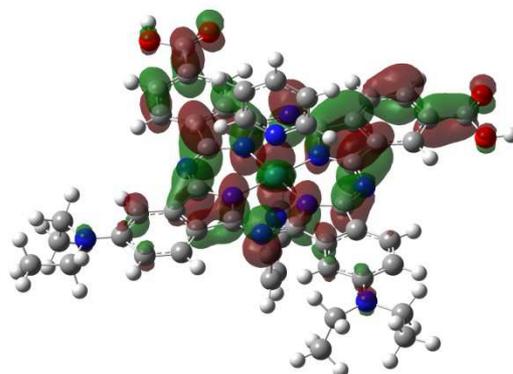
HOMO



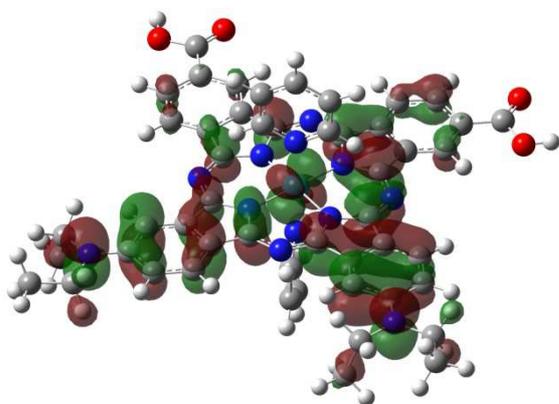
LUMO



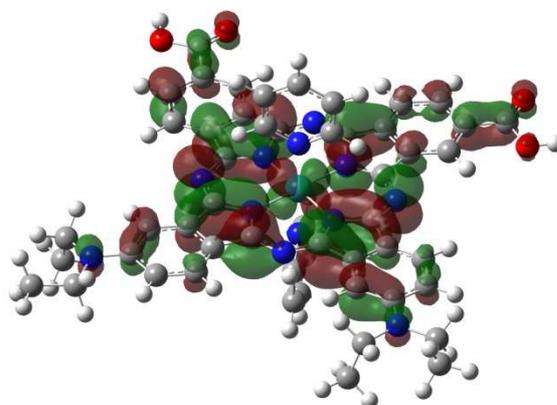
HOMO - 1



LUMO



HOMO



LUMO + 1

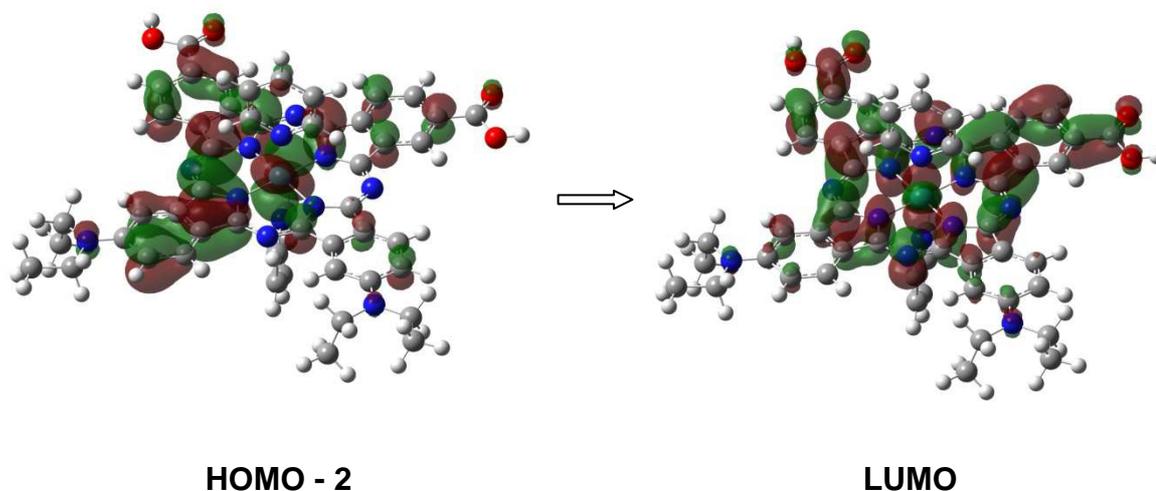


Figura 11. Orbitais de fronteira para a FtRu solvatada.

Essas moléculas *push-pull* possuem a propriedade da transferência eletrônica direcionada para o grupo carboxílico, aumentando a densidade eletrônica neste sítio que deverá estar ancorado na superfície do TiO₂, aumentando a probabilidade da transferência eletrônica do corante para o semicondutor se houver um bom acoplamento entre os orbitais destes dois compostos.

5.2. Diagramas de energia dos estados singleto e tripleto

Ftalocianinas derivadas de rutênio tendem a ter grande contribuição do estado tripleto na injeção eletrônica, pois apresentam rápido cruzamento entre sistemas (Listorti, Lopez-Duarte *et al.*, 2010). As **Figuras 12 e 13** mostram os níveis de energias dos estados excitados singleto e tripleto da FtZn e FtAl. Pela regra de El-Sayed (Lower e El-Sayed, 1966), a ocorrência do cruzamento intersistemas ficaria pouco provável devido à similaridade na simetria do estado singleto de menor energia e o estado tripleto adjacente (**Figuras 12 e 13**). Devido à baixa massa atômica do zinco e do alumínio, a probabilidade de cruzamento intersistemas favorecida por acoplamento spin-orbita é baixa. No entanto, existem evidências de que a excitação eletrônica de ftalocianinas de

zinco e de cloro-alumínio resulta na eficiente população do estado tripleto (Redmond e Gamlin, 1999).

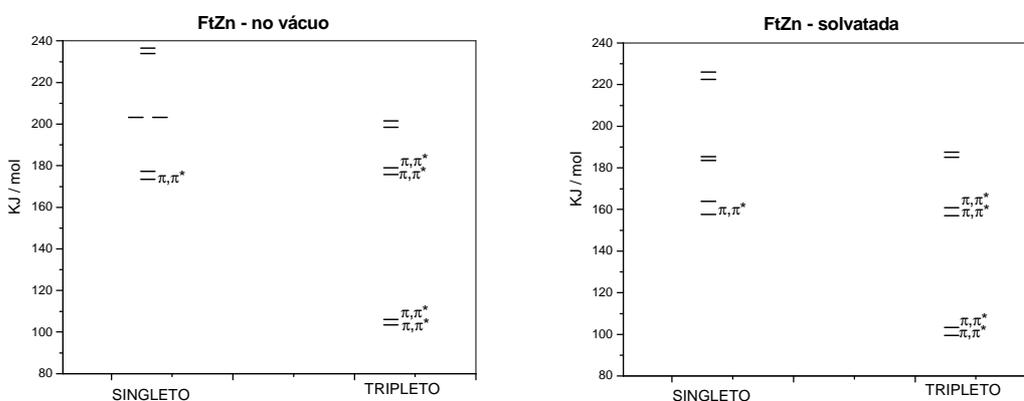


Figura 12. Diagrama de energia do estado singleto e tripleto para a FtZn.

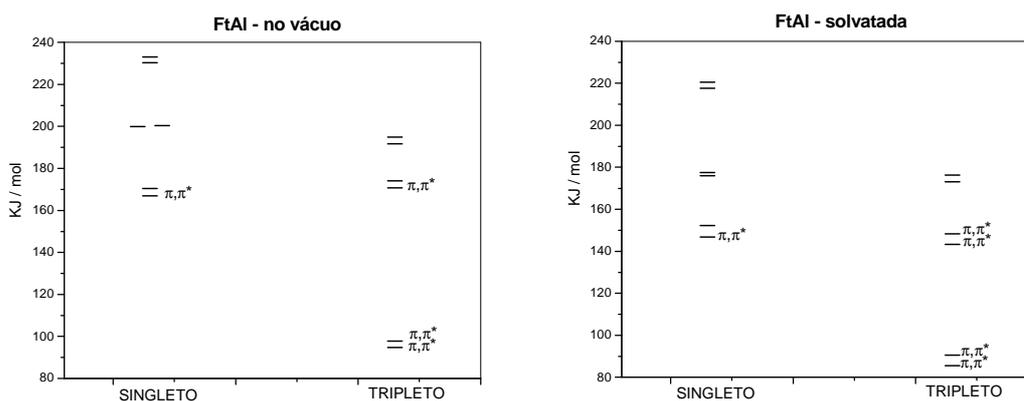


Figura 13. Diagrama de energia do estado singleto e tripleto para a FtAl.

A simetria envolvida nas transições para a FtRu é mais complexa (Figura 14) que àquelas mostradas anteriormente. Devido a esta complexidade, o cruzamento entre sistemas pode ocorrer de acordo com a regra de El-Sayed (Lower e El-Sayed, 1966) e favorecida por acoplamento spin-orbita, uma vez que o rutênio possui massa atômica considerável. A injeção eletrônica para a banda de condução do TiO_2 tende a ser provida principalmente do estado tripleto T_1 na FtRu (Listorti, Lopez-Duarte *et al.*, 2010).

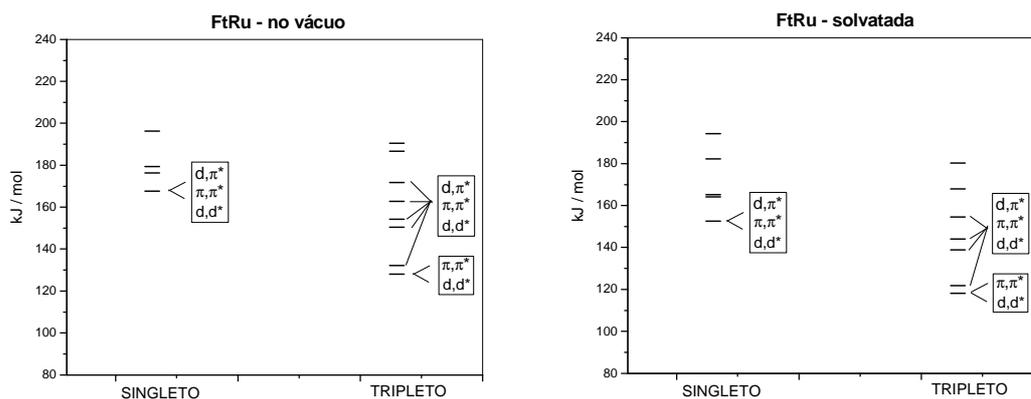


Figura 14. Diagrama de energia do estado singleto e tripleto para a FtRu.

5.3. Níveis energéticos nas CSSC

Considerando que o estado tripleto deve possuir um tempo de vida relativamente longo, como também não temos informações sobre a cinética destes compostos, consideraremos que a estrutura nesse estado esteja relaxada (os orbitais foram obtidos usando a otimização do estado T_1). Como o tempo de vida do estado S_1 deve ser curto, consideraremos este estado como não relaxado.

A comparação entre os orbitais das ftalocianinas, a banda de condução do óxido de titânio, e o potencial do par redox estão mostrados nas **Figuras 15** e **16**. Na FtRu não solvatada, tanto na estrutura no estado T_1 relaxado, como a estrutura no estado singleto não relaxado, o HOMO não apresenta energia favorável para um funcionamento eficaz da CSSC.

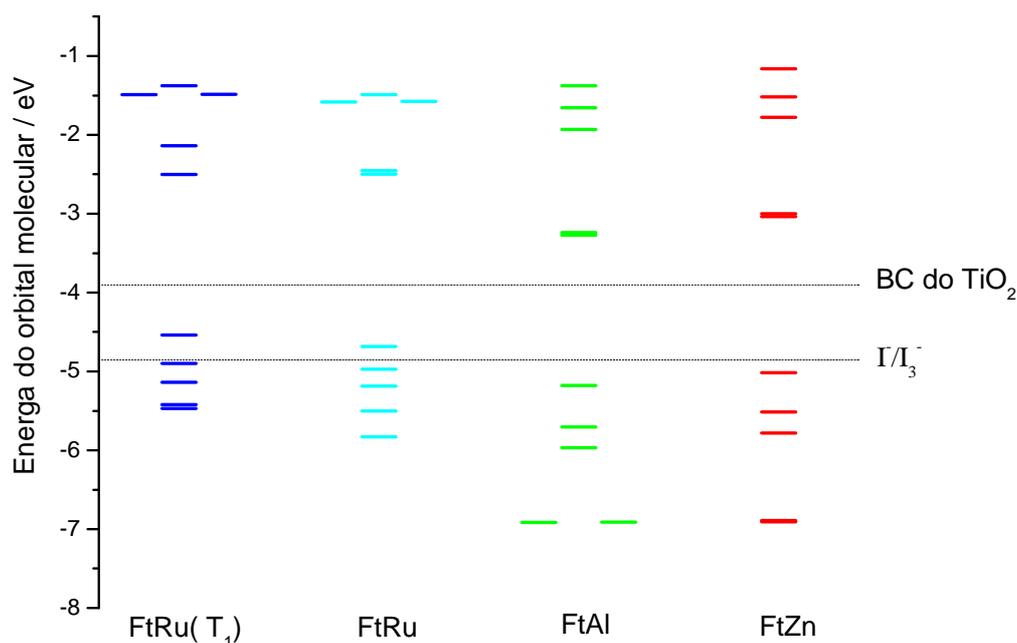


Figura 15. Níveis energéticos dos orbitais moleculares das ftalocianinas solvatadas.

Todos os compostos estudados, quando solvatados em DMSO (**Figura 17**), apresentam a energia do LUMO alta o suficiente para a transferência eletrônica para a banda de condução do TiO_2 , um ponto favorável para aplicações destes compostos em CSSC, uma vez que a energia bem acima da banda de condução do semiconductor evitaria a recombinação eletrônica, que poderia vir a diminuir a eficiência da célula solar. A energia do HOMO destes compostos está suficientemente abaixo do potencial de oxidação do eletrólito, com exceção da FtRu no estado S_1 em que seu último orbital ocupado está próximo do potencial de oxidação do eletrólito (diferença de $0,35 \text{ eV} = 38 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e a FtRu no estado T_1 em que o HOMO está acima do potencial redox do eletrólito, podendo ocorrer a oxidação do eletrólito pelo corante prejudicando a regeneração.

Como discutido anteriormente, a FtRu é o composto, dentre os estudados, que apresenta maior tendência na separação de carga, e isso pode ser visto comparando os orbitais ocupados nas **Figuras 15 e 16**. Com a inserção do solvente houve grande estabilização dos orbitais ocupados. Nas FtAl e FtZn houve também esta estabilização, só que com menor intensidade.

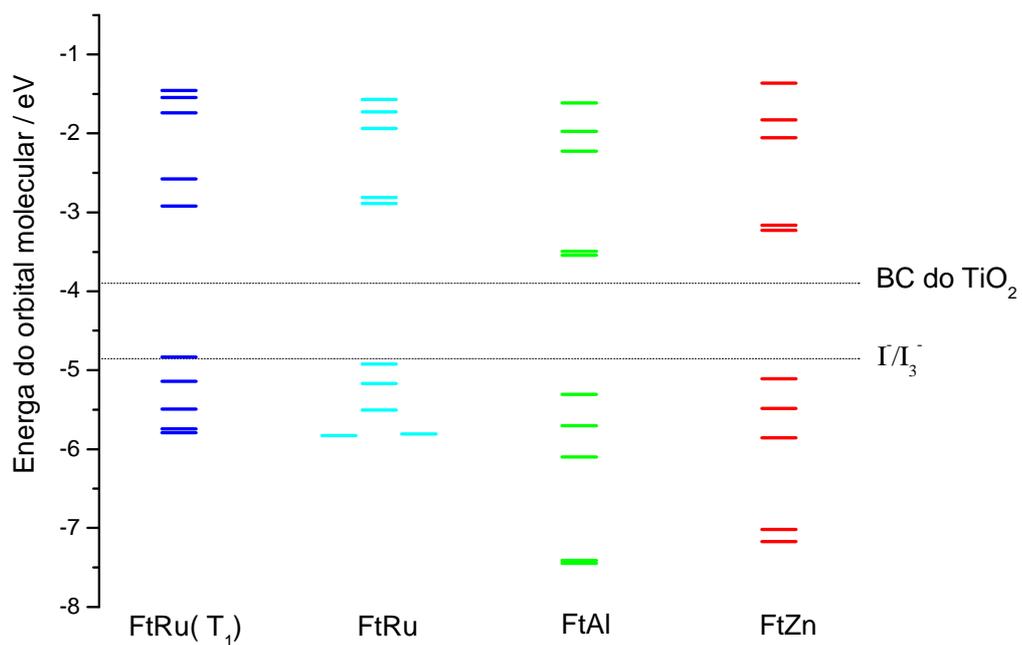


Figura 16. Níveis energéticos dos orbitais moleculares das ftalocianinas solvatadas.

5.4. Análises NBO

A estrutura geral das ftalocianinas estudadas e suas respectivas numerações estão apresentadas na **Figura 17**.

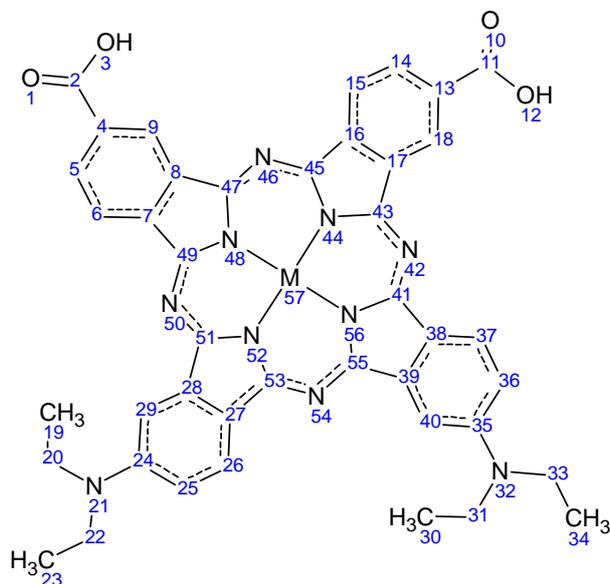


Figura 17. Esquema numérico das ftalocianinas estudadas, em que M=Zn(II), Al(III) ou Ru(II).

Para este trabalho, o macrociclo foi composto pelos átomos 41 a 56, a N,N-dietilanilina (definido com grupo doador) pelos átomos 19 a 40, e o ácido benzóico (definido como grupo aceptor) pelos átomos 1 a 18, incluindo os respectivos hidrogênios implícitos. Os grupos axiais foram omitidos por conveniência (cloreto na FtAl e dois grupos piridínicos na FtRu)

Alterações significativas nos comprimentos das ligações são observadas pela inserção dos diferentes metais no centro do macrociclo, assim como também pela interação com o solvente (**Tabela 10**).

Dentre as alterações mais perceptíveis destaca-se a ocorrida para a molécula FtAl, que apresentou as ligações entre o metal e os nitrogênios adjacentes mais curtas, da ordem de 2,8 pm, que os outros complexos, que pode ser devido à minimização da repulsão eletrostática no interior da cavidade devido à perda da planaridade. A deformação na estrutura macrocíclica da FtAl (**Figura 18**) e o ângulo $\alpha(N44-M57-N52)$ mostrado na **Tabela 10** se deve possivelmente ao balanço entre a repulsão dos ligantes coordenados a este íon metálico (cloreto e os nitrogênios do sistema π -conjugado) e à tendência da ftalocianina em arranjar-se de formar planar, resultando na perda da planaridade, com o Al(III) adquirindo uma estrutura semelhante a de uma pirâmide de base quadrada. A não-planaridade e a coordenação do Al(III) com os nitrogênios do macrociclo e o cloreto axial concordam com dados experimentais (Wynne, 1984; Samdal, Strenalyuk *et al.*, 2008).

Tabela 10. Parâmetros geométricos da FtZn, FtAl e FtRu no vácuo.

	Vácuo			Solvatada		
	FtZn	FtAl	FtRu	FtZn	FtAl	FtRu
B(M57-N44)	2,02152	1,99247	2,03045	2,03103	1,98216	2,03017
B(M57-N48)	2,02119	1,99309	2,02947	2,03125	1,98175	2,02944
B(M57-N52)	2,02614	2,00247	2,02933	2,03721	1,99513	2,02897
B(M57-N56)	2,02803	1,99982	2,02851	2,03955	1,99185	2,02691
B(M57-L)	—	2,28443	2,13135	—	2,33536	2,14011
α (N44-M57-N52)	179.900	156,109	179,767	178,464	159,122	179,750
α (N48-M57-N56)	179.873	156,070	179,928	178,465	159,056	179,925
ϕ (C25-C24-N21-C22)	-5.85799	-5,84569	-6,26449	-4.86708	-4,35836	-5,25819

B=comprimento da ligação (Å), α =ângulo da ligação (°) e ϕ =diedro (°).

Com a inserção do solvente, o comprimento da ligação M57-L na FtAl sofreu alongamento em relação à molécula no vácuo, o que se deve à interação eletrostática entre o ligante (Cl^-) e o solvente, resultando no aumento do tamanho desta ligação. Este aumento fez com que as ligações M-N44, M-N48, M-N52 e M-N56 se encurtassem, fenômeno causado pela menor interação entre o cloreto e o Al(III) que, conseqüentemente, força a planaridade da molécula ($\alpha(\text{N2-M1-N6})$) (**Tabelas 10**).

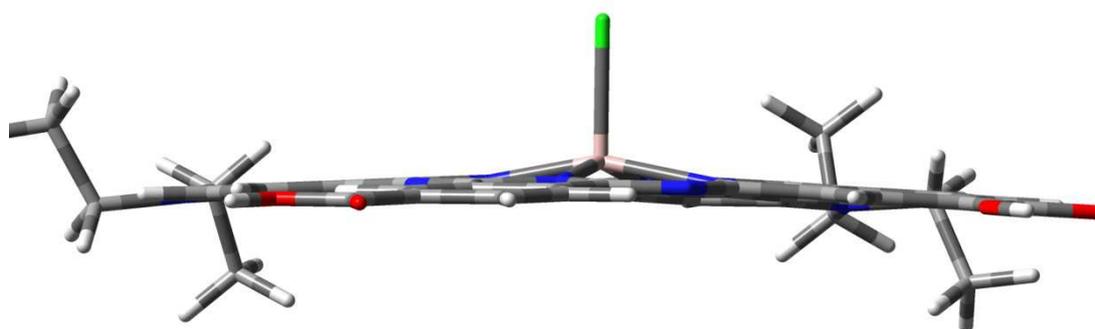


Figura 18. Estrutura da FtAl no vácuo.

A deslocalização eletrônica dos ligantes para os íon metálicos foi analisada com o método NBO (**Tabela 11 e 12**). A carga do íon metálico central é menor que sua carga formal, +2 para o Zn e o Ru, e +3 para o Al, indicando que os elétrons ao redor do íon metálico não estão totalmente deslocalizados. A considerável carga positiva sobre os metais, com exceção do rutênio, é compensada por cargas negativas expressivas sobre os ligantes axiais e os nitrogênios do macrociclo. Na FtRu, o íon metálico faz seis ligações (quatro com os nitrogênios do macrociclo e duas envolvendo as piridinas axiais). A carga NBO deste íon metálico se torna menos positiva por ter mais elétrons (principalmente pela contribuição dos pares não-ligantes dos nitrogênios proveniente das piridinas) distribuídos ao redor do seu núcleo. A carga sobre o Al(III) é cerca de 64% da sua carga formal na molécula solvatada e no vácuo, enquanto que a carga do Zn(II) é cerca de 73% da sua carga formal para a molécula solvatada e 69% para a molécula no vácuo. A carga negativa do íon

cloreto influencia no menor percentual de carga sobre o Al(III) na comparação com o derivado de zinco. Como a FtZn não apresenta ligantes axiais, o caráter iônico das ligações deste íon metálico se mostrou relativamente maior que nas demais ftalocianinas.

Tabela 11. Distribuição das cargas atômicas NBO nas moléculas em fase gasosa.

	q_M^1	q_N^2	q_L^3
FtZn	1,38472	-0,75274	—
FtAl	1,91533	-0,81774	-0.63539
FtRu	0,22646	-0,50136	-0,40332

¹ M = Zn(II), Al(III) ou Ru(II).

² Média das cargas dos nitrogênio ligados ao íon metálico.

³ Ligante axial. Na FtAl (L = Cl⁻) e na FtRu (L = Média das cargas do N da piridina)

Para a FtAl e FtRu a carga do íon metálico não varia significativamente com a inserção do solvente, possivelmente devido ao volume ocupado por eles, diminuindo a interação do íon metálico e dos nitrogênios adjacentes com o solvente.

Tabela 12. Distribuição das cargas atômicas NBO das moléculas solvatadas em DMSO.

	q_M^1	q_N^2	q_L^3
FtZn	1,45490	-0,73719	—
FtAl	1,92858	-0,82216	-0.65089
FtRu	0,23467	-0,49654	-0,41385

¹ M = Zn(II), Al(III) ou Ru(II).

² Média das cargas dos nitrogênio ligados ao íon metálico.

³ Ligante axial. Na FtAl (L = Cl⁻) e na FtRu (L = Média das cargas do N da piridina)

O Ru(II), dentre os metais estudados, é o que possui a menor carga em decorrência da presença dos pares não-ligantes e possivelmente pela retrodoação causada pela sobreposição dos orbitais p do nitrogênio do macrociclo e dos orbitais d deste metal (**Tabelas 13 e 14**), e é o único íon

metálico que não apresenta grandes desvios da estrutura de Lewis de ordem zero com relação aos nitrogênios do macrociclo. No entanto, com relação aos nitrogênios da piridina, apresenta desvios apreciáveis (**Tabela 13, 14, 15 e 16**). Os pequenos desvios do Ru(II) em relação aos outros metais se devem possivelmente ao fato dos orbitais p e d possuírem maior volume na comparação com o Zn(II) e Al(III), resultando assim em maior sobreposição entre os orbitais do nitrogênio do macrociclo e os orbitais do íon metálico. Os grupos piridínicos não conseguem boa coordenação com o Ru(II), devido à repulsão entre estes e o anel macrocíclico (**Tabelas 15 e 16**).

Tabela 13. Análise NBO do ligante-metal da FtRu no vácuo.

Ligação	Hibridização
Ru – N _{macrociclo}	$0,9072(sp^{1,84})_N + 0,4207(sp^{8,71}d^{7,71})_{Ru}$

Não houve praticamente nenhuma mudança nos coeficientes dos orbitais s, p e d do Ru(II) com a inclusão das características dielétricas do solvente. Isso se deve ao grande volume ocupado pelo grupo piridínico, dificultando a interação entre o íon metálico e o solvente.

Tabela 14. Análise NBO do ligante-metal da FtRu solvatada em DMSO.

Ligação	Hibridização
Ru – N _{macrociclo}	$0,9078(sp^{1,83})_N + 0,4195(sp^{8,71}d^{7,71})_{Ru}$

No entanto, uma análise perturbacional de segunda ordem da interação doador-aceptor sugere energias expressivas na estabilização dos pares de elétrons não-ligantes dos nitrogênios do macrociclo e ligantes axiais para o íon metálico (**Tabelas 15 e 16**) para a FtAl e a FtZn. Devido ao expressivo caráter covalente entre o Ru(II) e os nitrogênios do macrociclo, esse íon metálico não apresenta energias de segunda ordem expressivas - energias menores que 15 kcal.mol⁻¹ não foram consideradas.

Tabela 15. Energias de interação doador-aceptor para as moléculas estudadas, no vácuo.

Composto	Ligação	$E_{L \rightarrow M} / \text{kcal.mol}^{-1}$
FtZn	Zn – N	98,54
FtAl	Al – Cl	156,73
	Al – N	104,97
FtRu	Ru – N _{piridina}	92,38

As energias de interação doador-aceptor nas ligações **Zn – N** e **Al – Cl** foram as que apresentaram maior perturbação pela inclusão do solvente, pois o Zn(II) e o Cl⁻ estão mais expostos à ação do solvente que a FtRu.

Tabela 16. Energias de interação doador-aceptor para as moléculas estudadas, solvatadas.

Composto	Ligação	$E_{L \rightarrow M} / \text{kcal.mol}^{-1}$
FtZn	Zn – N	85,57
FtAl	Al – Cl	143,37
	Al – N	106,12
FtRu	Ru – N _{piridina}	92,27

5.5. Energias de deslocalização eletrônica

A contribuição da energia da molécula estabilizada pela deslocalização eletrônica pode ser calculada pelo procedimento de deleção NBO. O cálculo envolve uma função de onda em que os elétrons estão perfeitamente localizados (assim como na estrutura de Lewis). A energia de deslocalização é dada pela seguinte subtração: $E_{\text{elet}} - E_{\text{Lewis}}$ (**Tabela 17**).

Tabela 17. Energia da estrutura de Lewis e energia da deslocalização eletrônica para a molécula no vácuo e em DMSO.

Ftalocianina		$E_{\text{Lewis}} / \text{MJ.mol}^{-1}$	$E_{\text{deslocalização}} / \text{MJ.mol}^{-1}$	% E_{desl}^a
FtZn	DMSO	-6460,388	-194,702	2,92
	Vácuo	-6505,587	-149,389	2,24
FtAl	DMSO	-6387,139	-140,568	2,15
	Vácuo	-6350,410	-173,502	2,66
FtRu	DMSO	-7859,853	-173,261	2,16
	Vácuo	-7801,740	-231,268	2,88

^a → Porcentagem da energia de deslocalização com relação à energia total da molécula.

Na FtZn, em virtude do baixo impedimento estérico, o solvente interage com a molécula de maneira homogênea, e em virtude disso os elétrons interagem mais com o campo induzido pelo solvente, e, afastados do núcleo, acabam por aumentar a contribuição da energia de deslocalização (**Tabela 17**). Por apresentarem ligações axiais, nas FtAl e FtRu a interação do solvente com o macrociclo é mais dificultada, favorecendo uma maior interação com a periferia da molécula. Isso tende a favorecer a transferência de carga intramolecular, diminuindo a contribuição da energia de deslocalização na presença do contínuo dielétrico.

5.6. Energias de ionização e eletroafinidade

Sabe-se que a eficiência na injeção de carga é um parâmetro importante em CSSC (Listorti, Lopez-Duarte *et al.*, 2010). O potencial de ionização e eletroafinidade quantificam a barreira para a remoção/doação de um elétron para uma molécula. O potencial de ionização da molécula no estado fundamental e a eletroafinidade do cátion, vertical e adiabática, calculados são mostrados nas **Tabelas 18 e 19**.

A menor energia de ionização da molécula no estado fundamental e de eletroafinidade do cátion é da FtRu (tanto na presença e ausência de solvente), que resulta na maior facilidade na transferência eletrônica da FtRu para o óxido

semicondutor e na maior dificuldade do cátion radical em receber um elétron. A maior eletroafinidade é da FtAl, que indica a maior facilidade na entrada de elétrons resultante do cátodo, e numa maior estabilização (mais energia é liberada) da molécula, que pode estar relacionada com a grande eletronegatividade do cloreto.

Tabela 18. Energia de ionização (EI) (vertical e adiabática) e eletroafinidade (EA) (vertical e adiabática) para a molécula no vácuo.

	Ftalocianina		
	FtZn	FtAl	FtRu
El _{VERT} (eV)	5,938	6,099	5,576
El _{ADIAB} (eV)	5,877	6,037	5,510
EA _{VERT} (eV)	5,813	5,974	5,436
EA _{ADIAB} (eV)	5,876	6,037	5,509

Com as moléculas solvatadas as estruturas com cargas são mais estabilizadas (a EI diminui e a EA aumenta) porque a molécula sem solvente precisa deformar mais a sua estrutura para minimizar a perda/ganho do elétron que a molécula solvatada, uma vez que o solvente polar ajuda a diminuir a efetividade da carga.

Tabela 19. Energia de ionização (EI) (vertical e adiabática) e eletroafinidade (EA) (vertical e adiabática) para a molécula solvatada.

	Ftalocianina		
	FtZn	FtAl	FtRu
El _{VERT} (eV)	4,960	5,155	4,781
El _{ADIAB} (eV)	4,911	5,108	4,731
EA _{VERT} (eV)	4,859	5,059	4,672
EA _{ADIAB} (eV)	4,910	5,108	4,730

A pequena diferença entre as energias verticais e adiabáticas comprovam que a deformação estrutural, com a perda ou ganho de um elétron,

é mínima, consequência da grande deslocalização eletrônica nesses compostos.

A FtRu apresenta a menor barreira de energia na remoção de um elétron de sua estrutura, que contribui para a maior taxa na transferência eletrônica, e a FtAl⁺ possui a maior liberação de energia no retorno do elétron.

6. CONCLUSÃO

O espectro eletrônico revela que estes compostos podem absorver grande parte do espectro eletromagnético envolvendo a região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, que pode vir a aumentar a eficiência da célula uma vez que todas estas transições são energeticamente favoráveis para o funcionamento espontâneo da célula. Os orbitais que tem maior participação na primeira transição eletrônica destes compostos são o HOMO e LUMO.

As ftalocianinas estudadas apresentaram-se bastante sensíveis à presença do solvente, que provocou maior estabilização na separação de carga intramolecular, e deslocamentos significativos dos orbitais HOMO e LUMO, fato que pode ser usado no design de células solares mais eficientes, controlando o meio em que o eletrólito e o corante estarão confinados.

Todos os compostos estudados, quando solvatados, apresentam alguns requisitos essenciais para a aplicação em células solares sensibilizadas por corante, como: energia do orbital HOMO abaixo do potencial redox do I^-/I_3^- (-3,9 eV) e o LUMO acima da banda de condução do TiO_2 (-4,85 eV).

A análise NBO revela que o rutênio é o íon metálico que coordena melhor aos nitrogênios do macrociclo, isso é devido ao fato dos orbitais no rutênio apresentarem grande volume em consequência do maior número de elétrons e de camadas em relação aos outros metais estudados. Isto resulta na grande participação dos orbitais deste metal na transição eletrônica estudada.

A FtRu apresenta a menor energia de ionização e a FtAl a maior eletroafinidade. Provavelmente a FtRu possua a maior taxa de injeção eletrônica enquanto a FtAl possua a maior taxa de regeneração.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

- Incluir bases atômicas com efeitos relativísticos.
- Estudar, do ponto de vista teórico, a interação destes compostos com um fragmento da superfície do TiO_2 .
- Sintetizar os compostos propostos.

8. BIBLIOGRAFIA

ANTHOPOULOS, T. D.; SHAFAI, T. S. Oxygen induced p-doping of alpha-nickel phthalocyanine vacuum sublimed films: Implication for its use in organic photovoltaics. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 10, p. 1628-1630, Mar 2003.

BALANAY, M. P.; KIM, D. H. Structures and excitation energies of Zn-tetraarylporphyrin analogues: A theoretical study. **Journal of Molecular Structure-Theochem**, v. 910, n. 1-3, p. 20-26, Sep 30 2009.

BALRAJU, P. et al. Dye sensitized solar cells (DSSCs) based on modified iron phthalocyanine nanostructured TiO₂ electrode and PEDOT:PSS counter electrode. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 13, p. 1325-1331, Jul 2009.

BANFI, S. et al. Zinc phthalocyanines-mediated photodynamic therapy induces cell death in adenocarcinoma cells. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 692, n. 6, p. 1269-1276, Feb 15 2007.

BARBARA, P. F.; MEYER, T. J.; RATNER, M. A. Contemporary issues in electron transfer research. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 13148-13168, Aug 1 1996.

BENHUR, E.; ROSENTHAL, I. Photosensitized Inactivation of Chinese-Hamster Cells by Phthalocyanines. **Photochemistry and Photobiology**, v. 42, n. 2, p. 129-133, 1985.

BEREZIN, B. D. **Coordination Compounds of the Porphyrins and Phthalocyanines**. Chichester: Wiley, 1981.

BERGINC, M. et al. Performance of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids: Effect of temperature and iodine concentration. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 20, p. 7155-7159, Aug 30 2008.

BISQUERT, J. et al. Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate, mesoporous dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 24, p. 8106-8118, Jun 17 2004.

BRAUN, A. E.; TCHERNIAC, J. Phthalocyanines: Synthesis. **Ann. Ber.**, v. 40 p. 2709-2718, 1907.

CAMMIDGE, A. N. et al. Octaalkylphthalocyaninato ruthenium(II) complexes with mixed axial ligands and supramolecular porphyrin : phthalocyanine structures derived from them. **Tetrahedron**, v. 61, n. 16, p. 4067-4074, Apr 18 2005.

CHEMISSIAN. Disponível em: <http://www.chemissian.com/>.

CONDON, E. U. A theory of intensity distribution in band systems. **Physical Reviews** v. 28, p. 1182-1201, 1926.

CONDON, E. U. Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. **Physical Review A**, v. 32, p. 858-872, 1928.

CRAMARIUC, O.; HUKKA, T. I.; RANTALA, T. T. Time-dependent density functional calculations on the electronic absorption spectra of an asymmetric meso-substituted porphyrin and its zinc complex. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 43, p. 9435-9441, Oct 28 2004.

DENT, C. E.; LINSTED, R. P.; LOWE, A. R. J. Phthalocyanines. Part VI. The structure of phthalocyanines **Journal of the Chemical Society**, v. 2, p. 1033-1039, 1934.

DINI, D.; HANACK, M. Phthalocyanines as materials for advanced technologies: some examples. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 8, n. 7, p. 915-933, 2004.

DIXON, D. A.; ZHAN, C. G.; NICHOLS, J. A. Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: Molecular properties from density functional theory orbital energies. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 107, n. 20, p. 4184-4195, May 22 2003.

DREUW, A.; HEAD-GORDON, M. Failure of time-dependent density functional theory for long-range charge-transfer excited states: The zincbacteriochlorin-bacteriochlorin and bacteriochlorophyll-spheroidene complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 12, p. 4007-4016, Mar 31 2004.

ERK, P.; HENGELSBERG, H. **The Porphyrin Handbook**. Elsevier Science. Amsterdam: 2003. 105-150

FONDA, H. N. et al. Spectroscopic, Photophysical, and Redox Properties of Some Mesosubstituted Free-Base Porphyrins. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 27, p. 7024-7033, Jul 8 1993.

FRANCK, J.; DYMOND, E. G. Elementary processes of photochemical reactions. **Transactions of the Faraday Society**, v. 21, p. 536-542, 1926.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09, Revision A.02**. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.

GAIRNS, R. S. **The Chemistry and Technology of Printing and Imaging Systems**. London: Blackie, 1996.

GORELSKY, S. I., SWizard program, <http://www.sg-chem.net/>.

GREEN, M. A. Photovoltaics: technology overview. **Energy Policy**, v. 28, n. 14, p. 989-998, Nov 2000.

GRIMME, S.; PARAC, M. Substantial errors from time-dependent density functional theory for the calculation of excited states of large pi systems. **Chemphyschem**, v. 4, n. 3, p. 292+, Mar 17 2003.

GULDI, D. M. et al. Metallophthalocyanines: Versatile electron-donating building blocks for fullerene dyads. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 48, p. 18485-18494, Dec 2 2004.

HANACK, M.; HECKMANN, H.; POLLEY, R. **Methods in Organic Chemistry (Houben-Weyl)**. Stuttgart: Thieme, 1998.

HAQUE, S. A. et al. Parameters influencing charge recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 3, p. 538-547, Jan 27 2000.

HAY, P. J.; WADT, W. R. Abinitio Effective Core Potentials for Molecular Calculations - Potentials for K to Au Including the Outermost Core Orbitals. **Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 299-310, 1985a.

HAY, P. J.; WADT, W. R. Abinitio Effective Core Potentials for Molecular Calculations - Potentials for the Transition-Metal Atoms Sc to Hg. **Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 270-283, 1985b.

HE, J. J. et al. Modified phthalocyanines for efficient near-IR sensitization of nanostructured TiO₂ electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 17, p. 4922-4932, May 1 2002.

HURDITCH, R. Dyes For Optical Storage Media

Advances in Colour Science and Technology, v. 4, p. 33-40, 2001.

HUTCHISON, G. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. Hopping transport in conductive heterocyclic oligomers: Reorganization energies and substituent effects. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 7, p. 2339-2350, Feb 23 2005.

ISHII, K.; KOBAYASHI, N. **The Porphyrin Handbook**. Elsevier Science. Amsterdam: 2003. 1-42

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. 1133-8, 1965.

LEE, H. J. et al. Effects of nanocrystalline porous TiO₂ films on interface adsorption of phthalocyanines and polymer electrolytes in dye-sensitized solar cells. **Macromolecular Symposia**, v. 235, p. 230-236, 2006.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 5th. New Jersey: Prentice Hall, 2000.

LEWARS, E. **COMPUTATIONAL CHEMISTRY - Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003.

LÖNNER, M.; PONDAVEN, A. **The Porphyrin Handbook**. Elsevier Science. Amsterdam: 2003. 117-170

LINSTEAD, R. P.; ROBERTSON, J. M. The stereochemistry of metallic phthalocyanines **Journal of the Chemical Society**, v. 3, p. 1736-1738, 1936.

LISTORTI, A. et al. Zn(II) versus Ru(II) phthalocyanine-sensitized solar cells. A comparison between singlet and triplet electron injectors. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 10, p. 1573-1579, 2010.

LISTORTI, A.; O'REGAN, B.; DURRANT, J. R. Electron Transfer Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 15, p. 3381-3399, Aug 9 2011.

LIU, G. M. et al. XPS and UPS characterization of the TiO₂/ZnPcGly heterointerface: Alignment of energy levels. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 23, p. 5814-5819, Jun 13 2002.

LOWE, J. P. **Quantum Chemistry**. 2nd. New York: Academic Press, 1993.

LOWER, S. K.; EL-SAYED, M. A. The Triplet State and Molecular Electronic Processes in Organic Molecules. **Chemical Reviews**, v. 66, p. 199-241, 1966.

LUO, X. Z. et al. Electrodeposition of zinc oxide/tetrasulfonated copper phthalocyanine hybrid thin film for dye-sensitized solar cell application. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 15, p. 6908-6911, May 15 2011.

MARTINEZ-DIAZ, M. V. et al. New polythiophenes bearing electron-acceptor phthalocyanine chromophores. **Tetrahedron Letters**, v. 44, n. 46, p. 8475-8478, Nov 10 2003.

MCCLURE, D. S. Triplet-Singlet Transitions in Organic Molecules - Lifetime Measurements of the Triplet State. **Journal of Chemical Physics**, v. 17, n. 10, p. 905-913, 1949.

MIERTUS, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum - a Direct Utilization of Abinitio Molecular Potentials for the Prediction of Solvent Effects. **Chemical Physics**, v. 55, n. 1, p. 117-129, 1981.

MOREIRA, L. M. et al. Photodynamic therapy: Porphyrins and phthalocyanines as Photosensitizers. **Australian Journal of Chemistry**, v. 61, n. 10, p. 741-754, 2008.

MOSER, J. E.; GRATZEL, M. Observation of Temperature Independent Heterogeneous Electron-Transfer Reactions in the Inverted Marcus Region. **Chemical Physics**, v. 176, n. 2-3, p. 493-500, Oct 15 1993.

MULLIKEN, R. S. **J. Chem. Phys.**, v. 2, p. 782, 1934.

NAZEERUDDIN, M. K. et al. Efficient near IR sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by ruthenium phthalocyanines. **Chemical Communications**, n. 6, p. 719-720, Mar 21 1998.

NGUYEN, K. A.; DAY, P. N.; PACHTER, R. Ground and triplet excited structures and spectroscopic properties of halogenated zinc meso-tetraphenylporphyrin. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, n. 46, p. 9378-9382, Nov 18 1999.

NGUYEN, K. A. et al. Analysis of absorption spectra of zinc porphyrin, zinc meso-tetraphenylporphyrin, and halogenated derivatives. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 43, p. 10285-10293, Oct 31 2002.

NICHOLSON, M. M. **Phthalocyanines: Properties and Applications**. Weinheim: VCH, 1993.

NYOKONG, T. Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 13-14, p. 1707-1722, Jul 2007.

ODA, Y.; HOMMA, T.; FUJIMAKI, Y. Near-Infrared Sensitive Photoreceptors Incorporating a New Polymorph of Oxotitanium Phthalocyanine. **Denshi Shashin Gakkaishi**, v. 29, p. 250-258, 1990.

OREGAN, B.; GRATZEL, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737-740, Oct 24 1991.

PALOMARES, E. et al. State selective electron injection in non-aggregated titanium phthalocyanine sensitised nanocrystalline TiO₂ films. **Chemical Communications**, n. 18, p. 2112-2113, 2004.

POLO, A. S.; ITOKAZU, M. K.; IHA, N. Y. M. Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1343-1361, Jul 2004.

REDDY, P. Y. et al. Efficient Sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a near-IR-absorbing unsymmetrical zinc phthalocyanine. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 3, p. 373-376, 2007.

REDMOND, R. W.; GAMLIN, J. N. A compilation of singlet oxygen yields from biologically relevant molecules. **Photochemistry and Photobiology**, v. 70, n. 4, p. 391-475, Oct 1999.

REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. Natural-Population Analysis. **Journal of Chemical Physics**, v. 83, n. 2, p. 735-746, 1985.

REIMERS, J. R.; CAI, Z. L.; SENDT, K. Failure of density-functional theory and time-dependent density-functional theory for large extended pi systems. **Journal of Chemical Physics**, v. 117, n. 12, p. 5543-5549, Sep 22 2002.

ROBERTSON, J. M. An X-Ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compound. **Journal of the Chemical Society**, v. 1, p. 615-621, 1935.

ROBERTSON, J. M. An X-Ray study of the structure of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound. **Journal of the Chemical Society**, v. 2, p. 1195-1209, 1936.

ROBERTSON, N. Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 45, n. 15, p. 2338-2345, 2006.

RYENG, H.; GHOSH, A. Do nonplanar distortions of porphyrins bring about strongly red-shifted electronic spectra? Controversy, consensus, new developments, and relevance to chelataases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 27, p. 8099-8103, Jul 10 2002.

SALEH, A. M.; HASSAN, A. K.; GOULD, R. D. DC conduction processes and electrical parameters of the organic semiconducting zinc phthalocyanine, ZnPc, thin films. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, n. 8, p. 1297-1303, Aug 2003.

SAMDAL, S.; STRENALYUK, T.; VOLDEN, H. V. Molecular structures of chloro(phthalocyaninato)-aluminum(III) and -gallium(III) as determined by gas electron diffraction and quantum chemical calculations: Quantum chemical calculations on fluoro(phthalocyaninato)-aluminum(III) and -gallium(III), chloro(tetrakis(1,2,5-thiadiazole)porphyrinato)-aluminum(III) and -gallium(III) and comparison with their X-ray structures. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 38, p. 9075-9082, Sep 25 2008.

SCHLETTWEIN, D.; JAEGER, N. I.; OEKERMANN, T. **The Porphyrin Handbook**. Elsevier Science. 2003. 247-284

SPANIG, F. et al. Charge and energy transfer processes in ruthenium(II) phthalocyanine based electron donor-acceptor materials-implications for solar cell performance. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 5, p. 1395-1403, 2011.

SRINIVAS, K. et al. A Combined Experimental and Computational Investigation of Anthracene Based Sensitizers for DSSC: Comparison of Cyanoacrylic and Malonic Acid Electron Withdrawing Groups Binding onto the TiO(2) Anatase (101) Surface. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 46, p. 20117-20126, Nov 19 2009.

TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CANCES, E. The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level. **Journal of Molecular Structure-Theochem**, v. 464, n. 1-3, p. 211-226, May 18 1999.

TSAI, H. H.; SIMPSON, M. C. Isolated impact of ruffling on the vibrational spectrum of Ni porphyrins. Diagnosing out-of-plane distortions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 7, p. 1224-1232, Feb 19 2004.

WADT, W. R.; HAY, P. J. Abinitio Effective Core Potentials for Molecular Calculations - Potentials for Main Group Elements Na to Bi. **Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 284-298, 1985.

WEI, D. Dye Sensitized Solar Cells. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, n. 3, p. 1103-1113, Mar 2010.

WHALLEY, M. Conjugated Macrocycles .32. Absorption Spectra of Tetrazaporphins and Phthalocyanines - Formation of Pyridine Salts. **Journal of the Chemical Society**, n. Mar, p. 866-&, 1961.

WIEDERKEHR, N. A. The aggregation behavior of zinc-tetracarboxy-phthalocyanine and its spectral sensitization on titanium dioxide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 7, n. 1, p. 7-13, Jan-Mar 1996.

WYNNE, K. J. Crystal and Molecular-Structure of Chloro(Phthalocyaninato)Gallium(III), Ga(Pc)Cl, and Chloro(Phthalocyaninato)Aluminum(III), Al(Pc)Cl. **Inorganic Chemistry**, v. 23, n. 26, p. 4658-4663, 1984.

YAMAGUCHI, M. Present status and prospects of photovoltaic technologies in Japan. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 5, n. 2, p. 113-135, Jun 2001.

YELLA, A. et al. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. **Science**, v. 334, n. 6056, p. 629-634, Nov 4 2011.

ZIMCIK, P. et al. Comparison of aggregation properties and photodynamic activity of phthalocyanines and azaphthalocyanines. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 178, n. 1, p. 16-25, Feb 20 2006.

ZIMCIK, P. et al. Influence of electron-withdrawing and electron-donating substituents on photophysical properties of azaphthalocyanines. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 186, n. 2-3, p. 316-322, Feb 25 2007.